Cyjanki toksyczne i pożyteczne

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2025
379 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

LIT
Pierwiastek ważny dla zdrowia

STOPIEŃ NIENASYCENIA CZĄSTECZKI

DOŚWIADCZENIA

Jodek ołowiu i efekt termochromowy

Barwy metali
i efekty relatywistyczne

MATURA
Uchybienia w zadaniach

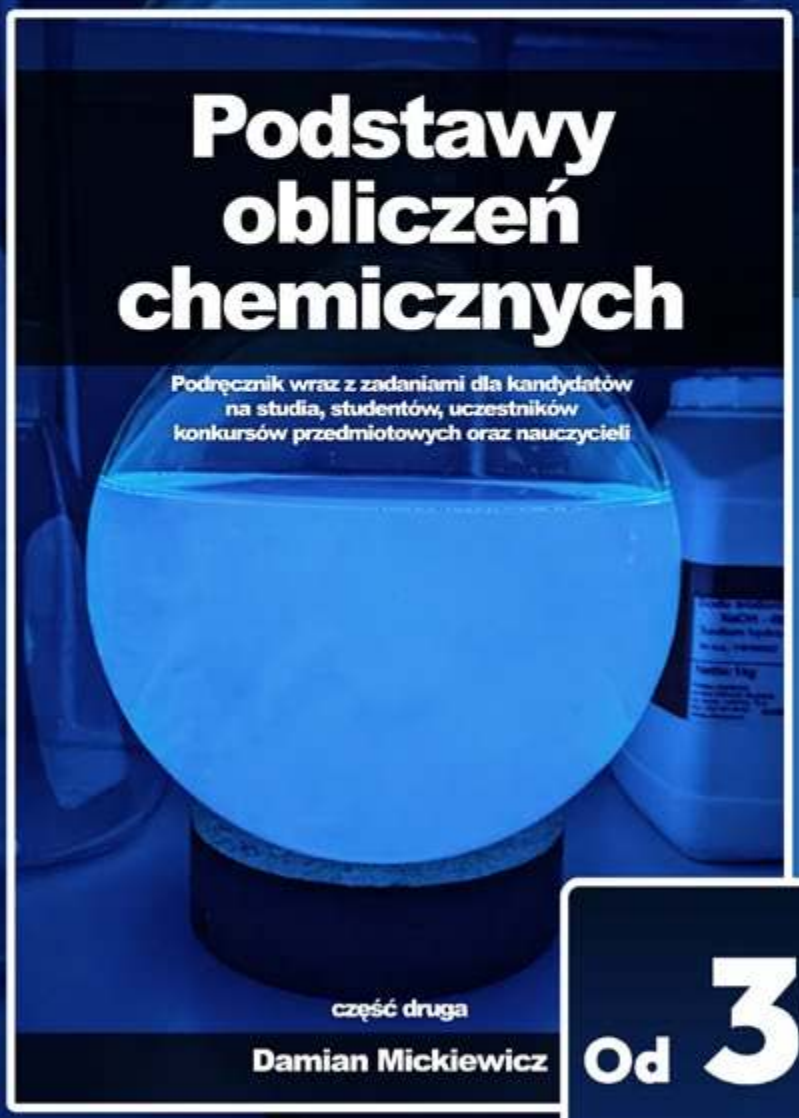
ZADANIA TEORETYCZNE

► z 72. Krajowej Olimpiady Chemicznej

ISSN 0411-8634
9 770411 863501 12

Efekty energetyczne, kinetyka, równowaga chemiczna, równowagi w rozworach wodnych i elektrochemia – wszystko w II części bardzo dobrze przyjętego przez uczniów i nauczycieli podręcznika.

- Teoria
- 51 rozwiązanych krok po kroku przykładów wraz z objaśnieniem
- 148 zadań w kolejności ułatwiającej naukę. Odpowiedzi do zadań
- Wskazówki, informacje o typowych błędach i dodatkowe pytania



Napisane tak, jak sam bym chciał, żeby mi to kiedyś wytłumaczono

dmchemik.pl

Od 39 PLN/egz.

Zamówienia i dodatkowe informacje:

https://dmchemik.pl/ksiegarnia

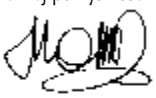
Szanowni Państwo!

W niniejszym numerze staramy się, jak zawsze, proponować Państwu możliwie zróżnicowaną ofertę tematyczną. W dziale „Nauka i technika" publikujemy opowieść o kojarzącym się z „krajem kwitnącej wiśni" pierwiastku nihonie, o niezbędnych dla zrozumienia właściwości pierwiastków efektach relatywistycznych, o ważnych dla szeroko rozumianego zdrowia związkach litu oraz o różnych obliczach połączeń cyjankowych. W dziale „Metodyka i praktyka szkolna" polecamy opis prostego, a zarazem efektownego eksperymentu ilustrującego zjawisko termochromizmu, zamieszczamy oryginalne rozważania o pojęciu stopnia nienasycenia cząsteczek związków organicznych, udostępniamy nasze łamy osobistym refleksjom Autora o budzących wciąż gorące dyskusje zadaniach maturalnych i zestawiamy aktualne rekomendacje na temat reguł BHP w szkolnym laboratorium chemicznym. Publikujemy także zadania teoretyczne z I etapu 72. Krajowej Olimpiady Chemicznej.

Bardzo syntetyczny jest tym razem ten opis, ponieważ pozostawiam więcej miejsca na... pożegnanie. Tak, Szanowni Państwo, niniejszy numer „Chemii w Szkole" jest **ostatnim** w 71-letniej historii, rozpoczynającej się jej wydzieleniem w 1955 roku z wydawanego od 1948 r. dwumiesięcznika „Fizyka i Chemia", mającego swoje korzenie jeszcze w latach 20-tych XX wieku (por. ostatnia strona okładki). Wydawcami „Chemii w Szkole" były kolejno: Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych (1955–1973), Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne (1974–2005), firma Dr Josef Raabe Spółka Wydawnicza (2006–2014), a od lipca 2014 r. – Agencja AS Pana Józefa Szewczyka. W ciągu tych 7 dekad w tworzenie „Chemii w Szkole" zaangażowanych było, zawsze z taką samą pasją i wiarą w fundamentalną rolę edukacji, wielu znakomitych Autorów z kręgu nauczycieli szkolnych i akademickich oraz liczni redakcyjni współpracownicy różnych szczebli. Pismem kierowali kolejni redaktorzy naczelni: prof. Mieczysław Michalski (1955–1956), mgr inż. Henryk Regulski (1956–1981), dr inż. Andrzej Rubaszkiewicz (1982–2000), któremu zawdzięczam otwarcie dla mnie łamów „Chemii w Szkole", dr Anna Czerwińska (2000–2004) oraz niżej podpisany (2005–2025), związany w różny sposób z czasopismem już od... 1977 roku.

Kończąc w ten sposób moją niesamowitą i niezapomnianą intelektualną przygodę z „Chemią w Szkole", w imieniu obecnej Redakcji chciałbym serdecznie podziękować wszystkim wieloletnim Autorom i innym współtwórcom naszego czasopisma oraz wyrazić przekonanie, że w innej formie powróci ono w przyszłości, jeśli – miejmy nadzieję – słowo drukowane odzyska kiedyś należną mu rangę w szeroko rozumianej edukacji, do której nawiązuje popularna metafora: *Uczenie się jest światłem, a ignorancja ciemnością.*

Życzę wszystkim Czytelnikom i sympatykom „Chemii w Szkole" sukcesów w nauczaniu i wszelkiej pomyślności!



Spis treści

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
• Amoniak a nowotwory • Jeszcze o chorobie Alzheimera
• Krocionogi i cyjanowodór • Fotosynteza miliard lat wcześniej?

6 **O barwie (i nie tylko) niektórych metali słów kilka** • Romuald Hassa
Większość metali w litej masie ma barwę od srebrzysto-białej do szarej. Jest jednak kilka pierwiastków metalicznych, które wyróżniają się z tłumu.

10 **Lit – atom niewielki a potężny!** • Joanna Kurek
W świetle najnowszych badań należy uznać, iż jest to pierwiastek z wielu względów bardzo ważny, także dla naszego zdrowia i dlatego warto jest wzbogacić naszą wiedzę na jego temat.

16 **O kraju kwitnącej wiśni, a właściwie kraju wschodzącego Słońca** • Romuald Hassa
Nazwa Japonii, zapisana znakami 日本国, ma dwa sposoby odczytywania: Nippon-koku lub Nihon-koku i dała nazwę dwom pierwiastkom.

20 **Cyjanki szkodliwe i dobrotliwe** • Joanna Kurek
Istnieją w przyrodzie takie grupy atomów, które w określonej postaci mają właściwości toksyczne, ale występując w innej roli stają się dla nas pożyteczne. Przykładem jest grupa cyjankowa.

Metodyka i praktyka szkolna

27 **Narodziny nowej świeckiej tradycji?** • Damian Mickiewicz
W ostatnich miesiącach sporo uwagi poświęciłem egzaminowi maturalnemu z chemii, a ściślej – kolejnym uchybieniom w zadaniach.

32 **Jodek ołowiu. Żółte czy czerwone?** • Marek Ples
Wiele pierwiastków i związków chemicznych wykazuje polimorfizm, czyli wielopostaciowość. Mogą one istnieć w różnych formach, zależnych od warunków. Szczególnie ważna jest tu temperatura.

34 **Charakterystyka związków organicznych oparta na pojęciu stopnia nienasycenia cząsteczki** • Mariusz Łukaszewski
W tradycji dydaktycznej chemii organicznej nierzadko spotykamy się z przekonaniem, że wzory sumaryczne związków chemicznych są mało przydatne w nauczaniu tej gałęzi chemii.

47 **„Bezpieczne laboratorium to nie tylko zestaw przepisów, lecz przede wszystkim kultura odpowiedzialności, którą kształtujemy u młodzieży każdego dnia"** • Julia Jaguś

Olimpiady i konkursy

44 **72. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap I – Zadania teoretyczne** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia w Szkole

CENA 50,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Adobe Stock

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2025 379 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa **Wydawnictwo** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i łamanie** ScanSystem.pl Ewa Szelatyńska **Druk i oprawa** Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

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

www.aspress.com.pl
eprasa.pl/8d47e6031

Szanowni Czytelnicy!

Przychodzi taki moment, że trzeba podjąć trudną decyzję. Niewątpliwie do takich należy decyzja o zakończeniu wydawania „Chemii w Szkole" i innych czasopism. Przekazujemy ten numer jako ostatni w 98-letniej historii czasopisma.

Wiele osób pyta mnie – dlaczego? Odpowiedź jest prosta – wymuszają ją zmiany cywilizacyjne – prasa nie jest już źródłem informacji, tę rolę przejął Internet. Jadąc metrem, autobusem czy pociągiem widzimy, zwłaszcza młodych ludzi wpatrzonych wyłącznie w ekrany smartfonów. Liczba naszych prenumeratorów malała z roku na rok. Jeśli przyjąć, że szkół podstawowych i ponadpodstawowych jest ponad 20,8 tys. to zaledwie ok. 1% zdecydowało się zamówić „Chemię w Szkole". Przegrywaliśmy nie tylko z Internetem, ale i ze środkami czystości, jak pisali nam rozżaleni nauczyciele i szkolni bibliotekarze.

Na sytuację czasopisma miały także wpływ decyzje polityczne. Likwidacja gimnazjów sprawiła, że straciliśmy ok. 30% prenumeratorów. Wycofanie się Ruchu, największego przez lata kolportera prasy, z prowadzenia prenumeraty – to strata kolejnych 30%. Każde zawirowanie globalne jak pandemia czy wojna w Ukrainie odbijały się spadkiem abonamentu.

Czas więc podziękować wszystkim, którzy dotrwali z nami do końca. Przede wszystkim Czytelnikom, którzy kupowali w ostatnich latach coraz droższe czasopismo.

Szczególne słowa podziękowania kieruję do prof. Marka Orlika, wieloletniego redaktora naczelnego „Chemii w Szkole", do autorów i grafików, którzy godzili się na symboliczne wynagrodzenia, a niektórzy autorzy artykułów rezygnowali z honorariów znając trudną sytuację czasopisma.

Dziękuję także za lata owocnej współpracy drukarni Paper&Tinta, firmie DMS, osobom współpracującym z firm kolportażowych – Garmondu, Kolportera, Poczty Polskiej, Pol Perfektu/EMPiK-u, księgarni internetowych Publio i DW JAR/eprasa.

Miałem szczęście trafić na wspaniałych ludzi.

Józef Szewczyk, wydawca

Ciekawostki

Amoniak a nowotwory

W dawnych (choć nie bardzo) czasach, m.in. w wiktoriańskiej Brytanii, dobrze ułożona dama w krępującej sytuacji taktownie omdlewała, a cucono ją znanymi od starożytności solami trzeźwiącymi, których głównym składnikami były (i są) węglan $(NH_4)_2CO_3$ i wodorowęglan amonu NH_4HCO_3, uwalniające amoniak, dwutlenek węgla i wodę. Pobudzanie parami amoniaku stosują też niektórzy sportowcy przed zawodami. Szczególne znaczenie przypisywano solom trzeźwiącym w czasie II wojny światowej, gdy każdy zakład pracy w Wlk. Brytanii musiał je mieć w wyposażeniu apteczki pierwszej pomocy [1]. Dziś jednak wiadomo, że amoniak jest szkodliwy i długotrwała nań ekspozycja może spowodować oparzenie błony śluzowej nosa i jamy ustnej, a nawet zatrucie prowadzące do śmierci.

Do tych dobrze znanych faktów należy dodać ostatnią, niepokojącą informację o potencjalnym wpływie amoniaku na procesy związane z rozwojem nowotworów [2]. Jak opisują w oryginalnej pracy w *Cancer Research* polscy badacze [3], pracujący pod kierownictwem dr Magdaleny Winiarskiej z Instytutu Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej PAN, mechanizm takiego działania NH_3 ma polegać m.in. na osłabianiu działania kluczowych komórek układu odpornościowego, co może mieć znaczący wpływ na skuteczność antyrakowej immunoterapii.

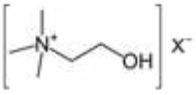
Amoniak jest co prawda naturalnym produktem metabolizmu aminokwasów w naszych organizmach, ale w wątrobie i nerkach ulega on przemianie w mniej szkodliwy, wydalany następnie mocznik. Ustalono jednak, że w obrębie guzów nowotworowych amoniak jest intensywnie produkowany i w dużych ilościach gromadzony, z powodu braku efektywnych mechanizmów jego usuwania, a nawet może wspomagać kancerogenezę jako składnik biomasy guza!

Co więcej, amoniak upośledza mechanizmy obronne komórek odpornościowych (w tym limfocytów T), które odgrywają kluczową rolę w walce z komórkami nowotworowymi. Szczegółowy mechanizm tego procesu polega na obniżeniu w komórkach cytotoksycznych poziomu perforyny, białka odpowiedzialnego za niszczenie komórek nowotworowych przez układ odpornościowy. Co więcej, amoniak zmniejsza efektywność nowoczesnych terapii nowotworowych, takich jak metody wykorzystujące komórki CAR-T czy przeciwciała monoklonalne.

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Smelling_salts
[2] https://www.medonet.pl/choroby-od-a-do-z/choroby-nowotworowe,amoniak-a-rozwoj-nowotworow--nowe-odkrycia-polskich-naukowcow,artykul,41736687.html?utm_campaign=cb
[3] https://aacrjournals.org/cancerres/article/85/13/2448/763114/Ammonia-Suppresses-the-Antitumor-Activity-of; https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-24-0749

Jeszcze o chorobie Alzheimera

W artykule na s. 10 opisujemy potencjalnie pozytywne znaczenie związków litu dla zdrowia psychicznego i spowolnienia choroby Alzheimera. Nowe badania sugerują, że korzystne działanie, wspomagające pamięć i być może przeciwdziałające chorobie Alzheimera, ma również cholina, zwana też witaminą B_4. Jest to kation 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy, występujący zwykle w połączeniu z jonami halogenkowymi X^- (Rys. 2).



Rys. 2. Sól choliny zawierająca anion X^-. © Alhadis – Praca własna, oparta na: Choline-skeletal.png od Benjah-bmm27, CC0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=83119135

Cholina jest substratem niezbędnym do produkcji ważnego neuroprzekaźnika – acetylocholiny, który wytwarzany jest w organizmie w niewielkiej ilości i dlatego musi być dostarczana z pożywieniem, takim jak np. żółtka jaj, drób, ryby czy rośliny strączkowe. Z najnowszych brytyjskich i amerykańskich badań nad seniorami niemającymi symptomów choroby Alzheimera wynika, że osoby spożywające dziennie ok. 350 mg choliny miały obniżone ryzyko rozwoju tego schorzenia. Co ciekawe, także zbyt duże dawki choliny miały niekorzystne, m.in. kardiotoksyczne i neurodegeneracyjne działanie, z czego wynika rekomendacja, aby przyjmować ją z pożywieniem, a nie w postaci suplementów diety.

Trzeba jednak zauważyć, że same procesy chemiczne mogą nie wyjaśnić złożonej etiologii choroby Alzheimera. Najnowsze badania, prowadzone przez naukowców z *Johns Hopkins School of Medicine*, opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Science* [4] wskazują np. na szczególną rolę sieci transportowych nanorurek w mózgu [2-4]. Z jednej strony odgrywają one kluczową rolę w usuwaniu toksycznych cząsteczek, w tym β-amyloidu, podejrzewanego o tworzenie blaszek przyczyniających się do choroby Alzheimera, ale z drugiej strony neurony wykorzystują nanorurki także do przenoszenia tych szkodliwych cząsteczek między sobą. Odkrycie mechanizmu chorób neurodegeneracyjnych jest więc nadal kwestią trudnej do określenia przyszłości.

[1] https://portal.abczdrowie.pl/niedoceniany-skladnik-diety-wspiera-pamiec-zmniejsza-ryzyko-alzheimera-i-poprawia-pamiec/7220270835162048a
[2] https://www.medonet.pl/choroby-od-a-do-z/choroby-neurologiczne,nanorurki-w-mozgu-ssakow--przelomowe-badania-nad-choroba-alzheimera,artykul,14821242.html
[3] https://www.hopkinsmedicine.org/news/newsroom/news-releases/2025/10/new-research-brain-cells-form-pneumatic-tubes-to-spread-toxic-molecules-that-may-play-a-role-in-alzheimers-disease
[4] https://www.science.org/doi/10.1126/science.adr7403

eprasa.pl f8d47e6031

Krocionogi i cyjanowodór

Na s. 20 naszego czasopisma przeczytają Państwo o nieorganicznych i organicznych połączeniach zawierających grupę cyjankową C≡N, z których najprostszym jest cyjanowodór HCN o zapachu gorzkich migdałów i wysokiej toksyczności, wciąż wykorzystywany w niektórych stanach USA do przeprowadzania egzekucji na skazanych na karę śmierci więźniach. Okazuje się, że cyjanowodór jest także swoistą bronią produkowaną i wydzielaną przez krocionogi – nieoczywistej piękności (delikatnie rzecz ujmując) stawonogi należące do wijów. Na szczęście polskie wije, których głównym reprezentantem jest krocionóg piaskowy (Fot. 1), nie są tak wielkie, jak afrykański *bongololo*, który osiąga długość do 30 cm i szczyci się 400 odnóżami (po jednej parze na każdym segmencie obłego ciała), ale i tak wywierają spore wrażenie, gdy znajdą się w polu naszego widzenia, na ogół w piwnicach, gdzie smacznie zasypiają aż do maja.

W sytuacji zagrożenia, jeśli nie przerażą napastnika samym swoim wyglądem, krocionogi piaskowe zwijają się w kulkę, wydzielają substancje o nieprzyjemnym zapachu i potencjalnie drażniące naszą skórę, a także wspomniany wyżej HCN w postaci kwasu cyjanowodorowego. Jako toksyna nie jest on przez krocionogi magazynowany „na wszelki wypadek", lecz produkowany „na bieżąco" w procesie enzymatycznej cyjanogenezy.

Z powyższych powodów dłuższe przebywanie w pomieszczeniu ze zdenerwowanymi krocionogami może spowodować duszności, reakcje alergiczne, a nawet ból brzucha. Lepiej też krocionogów nie dotykać, bo przenoszą one również niebezpieczne dla nas bakterie. Analogiczny mechanizm obronny poprzez emisję HCN stosują również niektóre gatunki chrząszczy, a także, co odkryto dopiero w 2017 r., gatunek roztocza mechowca *Oribatula tibialis*, wykorzystujący w tym celu aromatyczny ester – heksanian mandelonitrylu jako prekursor HCN w procesie enzymatycznej hydrolizy [2, 3].

Fot. 1. Krocionóg piaskowy (Szkocja). Sandy R – https://www.flickr.com/photos/35142635@N05/7156701242/. https://pl.wikipedia.org/wiki/Krocion%C3%B3g_piaskowy Lic. Wikimedia Commons.

[1] https://zielona.interia.pl/przyroda/zwierzeta/news-kilkaset-nog-w-naszym-ogrodzie-lepiej-nie-dotykac-tych-zwier,nId,21823409
[2] https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1618327114
[3] https://www.chemistryworld.com/news/tiny-mite-uses-hydrogen-cyanide-to-fight-predators/3006980.article

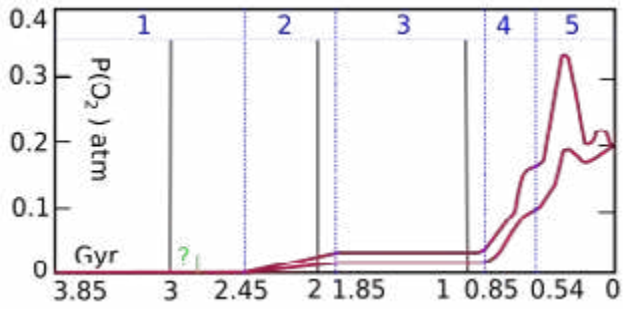
Fotosynteza miliard lat wcześniej?

Każdy, kto interesuje się pochodzeniem cząsteczkowego tlenu w atmosferze ziemskiej wie, iż jego pojawienie się wiązane jest z wyłonieniem się pierwszych zdolnych do fotosyntezy organizmów – sinic, które w ten sposób syntetyzowały niezbędną materię organiczną. Pojawienie się tlenu O_2 spowodowało jednak wymieranie większości bakterii beztlenowych, stąd wydarzenie to nazwano katastrofą tlenową, której początek datowano dotychczas na 2,7 mld lat temu (rys. 1). Z kolei czas ten oszacowano na podstawie wieku czerwonych (tlenkowych) minerałów żelaza, dla powstania których przyjęto konieczność obecności tlenu O_2 w atmosferze. Jednym ze źródeł niepewności takich oszacowań jest m.in. istotna w długiej skali czasowej zmienność ciśnienia i temperatury na naszej planecie, wpływająca na termodynamiczną i kinetyczną charakterystykę wszystkich procesów.

Najnowsze (czerwiec 2025 r.) badania [1-3] nad początkami żywej materii i fotosyntezą skupiły się na wydobyciu informacji biochemicznych ze starożytnych, bogatych w materię organiczną skał osadowych. Przeanalizowano 406 próbek zróżnicowanych wiekowo, liczących nawet 3,3 miliarda lat, a także współczesnych skał oraz meteorytów i próbek biologicznych z użyciem zaawansowanych technik chemicznych (chromatografii gazowej i spektrometrii mas).

Wykorzystanie metod sztucznej inteligencji – uczenia maszynowego pozwoliło następnie na rozróżnienie próbek pochodzenia biogenicznego od abiogenicznego, czyli wykrycie ukrytych tzw. *sygnatur biologicznych*. Wykazano występowanie biogenicznych zespołów molekularnych, czyli pierwszych przejawów życia już 3,33 mld lat temu i zachodzenie pierwszych procesów fotosyntezy niemal miliard lat wcześniej niż dotychczas sądzono. Autorzy oryginalnej pracy [2] uważają, że opracowana przez nich metodologia może w przyszłości posłużyć również do poszukiwania życia na innych planetach.

[1] https://antyweb.pl/podreczniki-do-kosza-nowe-odkrycia-o-poczatkach-zycia
[2] M. L. Wong et al. https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2514534122
[3] https://astrobiology.com/2025/11/ancient-chemical-clues-reveal-earths-earliest-life-3-3-billion-years-ago.html
[4] https://scitechdaily.com/ai-uncovers-hidden-traces-of-life-in-3-3-billion-year-old-rocks/
[5] https://www.discovermagazine.com/unexpected-evidence-of-life-found-in-3-3-billion-year-old-rocks-using-ai-48273



Rys. 1. Ciśnienie cząstkowe tlenu O_2 w atmosferze Ziemi. Linie przedstawiają zakres szacunków. Czas w miliardach lat temu (Gya). Zielona kreska, czas katastrofy tlenowej. https://pl.wikipedia.org/wiki /Katastrofa_tlenowa. Lic. Wikimedia Commons.

Oprac. Marek Orlik

eprasa.pl f8d47e6031

Foto – Adobe Stock

O barwie (i nie tylko) niektórych metali słów kilka

Parafrazując słynne zdanie zapisane w XVIII wieku przez księdza Benedykta Chmielowskiego każdy z nas może powiedzieć „Złoto, jakie jest, każdy widzi". To prawda, ale czy zastanawialiście się kiedyś – dlaczego?

Romuald Hassa

Większość metali w litej masie ma barwę od srebrzysto-białej do szarej. Jest jednak kilka pierwiastków metalicznych, które wyróżniają się z tłumu. Są to mianowicie: złoto (żółte), miedź (różowo-pomarańczowa/łososiowo-czerwona), cez (żółto-srebrzysty) i frans (prawdopodobnie żółty).

Barwa metali

Aby móc w dość nieskomplikowany sposób wyjaśnić barwę tych metali należy przypomnieć sobie konfiguracje walencyjne ich atomów w stanie podstawowym:

- złoto – $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^{1}$
- miedź – $3d^{10}4s^{1}$
- cez – $6s^{1}$
- frans – $7s^{1}$

Zgodnie z regułą nieoznaczoności Heisenberga nie możemy jednoznacznie i zarazem jednocześnie określić położenia i momentu pędu (prędkości) poruszającego się elektronu. Możemy uczynić to tylko w sposób przybliżony, czyli z określonym prawdopodobieństwem. W 1928 roku Paul Dirac i Erwin Schrödinger wykazali, że elektron poruszający się w pobliżu jądra atomowego może osiągać prędkości bliskie prędkości światła. Oznacza to, że masa elektronu wzrasta, a tym samym maleje średnia odległość elektronu od jądra, ponieważ wzrasta przyciąganie elektrostatyczne między nimi.[1] Elektrony znajdujące się dalej od jądra poruszają się z mniejszymi prędkościami i słabiej oddziałują z jądrem. Są to tak zwane efekty relatywistyczne. Zatem efekty relatywistyczne są najwyraźniej widoczne dla elektronów z orbitali *s* (silnie zbliżają się do jądra i je ekranują), nieco słabiej dla elektronów z orbitali *p*, a dla elektronów *d* i *f* następuje wtórny, odwrotny efekt relatywistyczny (są one „odsuwane" od jądra).

Efekty relatywistyczne nasilają się wraz ze wzrostem ładunku jądra. Sumarycznie efekty te wpływają na rozmiar atomu. Np. promień atomowy złota wynosi 135 pm, podczas gdy promienie atomowe miedzi i srebra, znajdujących się we wcześniejszych okresach, wynoszą odpowiednio 135 pm i 160 pm! W atomach metali, tu: złota i miedzi istnieje przerwa energetyczna pomiędzy pasmem energetycznym w pełni zapełnionego orbitalu *d* (odpowiednio dla złota *5d* oraz miedzi 3*d*) a pasmem energetycznym zapełnionego częściowo orbitalu *s* (odpowiednio dla złota 6*s* oraz miedzi 4*s*).

Przerwy energetyczne i barwy metalu

Efekty relatywistyczne sprawiają, że zgodnie z opisanym powyżej „mechanizmem" orbital 5*d* ulega rozszerzeniu, a 6*s* skurczeniu, co w efekcie przyczynia się do zmniejszenia przerwy energetycznej między tymi orbitalami. Wielkość tej przerwy odpowiada za barwę metalu, która jest wynikiem przejść elektronów między całkowicie zapełnioną podpowłoką *d*, a częściowo zapełnioną podpowłoką *s*: $ns^{1}\ (n–1)d^{10} \leftrightarrow ns^{2}\ (n–1)d^{9}$. Przejścia te są spowodowane absorpcją promieniowania.

Dla złota wielkość przerwy energetycznej wynosi 2,3 eV [2] i oznacza silną absorpcję kwantów promieniowa-

1 Za to odkrycie Paul Dirac i Erwin Schrödinger otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki w 1933 roku.
2 Wartość tę ustalona doświadczalnie i jest ona zgodna z wynikami obliczeń uwzględniających efekty relatywistyczne.

eprasa.pl f8d47e6031

Kryształy złota (https://en.wikipedia.org/wiki/Gold)

Samorodek miedzi (https://en.wikipedia.org/wiki/Copper)

nia o długościach fal odpowiadających barwom niebieskiej i fioletowej oraz odbicie promieniowania o długościach fal odpowiadających barwom żółtej i pomarańczowej. Przekłada się to na charakterystyczną dla złota obserwowaną barwę żółtą. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku atomów miedzi. Pochłanianie fotonów o energii odpowiadającej barwom fioletowej, błękitnej i zielonej powoduje powstanie obserwowanej wypadkowej różowo-pomarańczowej barwy tego metalu.

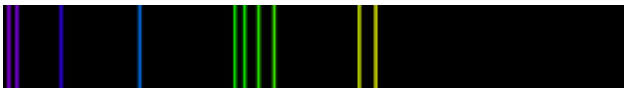
Dla, jak to podano wcześniej, większego atomu srebra, pomimo bardzo zbliżonego układu pasm elektronowych, efekty relatywistyczne są znacznie słabsze. Energia przerwy energetycznej wynosi 3,5 eV. Wzbudzenie elektronów wymaga absorpcji światła o krótszych długościach fal i większej energii, czyli z zakresu ultrafioletu. W efekcie powoduje to odbijanie promieniowania obejmującego cały zakres światła widzialnego i sprawia odbiór srebrnej barwy.

Ciekawostką jest to, że bardzo cieniutkie płatki złota są półprzezroczyste i mają barwę czerwoną. Następuje bowiem bardzo silne pochłanianie promieniowania odpowiadającego barwom niebieskiej i zielonej; promieniowanie przechodzące daje sumarycznie barwę czerwoną.

W przypadku atomów litowców w szeregu od litu do fransu, wraz ze wzrostem promienia atomowego, maleje wielkość energii potrzebnej do wzbudzenia elektronu walencyjnego. Mniejsza energia pochłanianej fali oznacza jej większą długość. Dla pierwiastków od litu do rubidu długość pochłanianych fal odpowiada promieniowaniu ultrafioletowemu, ale dla cezu i prawdopodobnie fransu obejmuje długości fal odpowiadających barwie niebieskiej. Promieniowanie obejmujące pozostałe długości fal zakresu widzialnego są odbijane. Obserwowany skutek – oba metale mają złotą/żółtą barwę.

Stopy

Wizyta w sklepie jubilerskim zmienia bardzo szybko nasze codzienne (powszednie) rozumienie pojęcia „barwa złota". Oczywiście nie możemy już wówczas mówić o czystym pierwiastku, tylko o jego stopach. Barwy sto-



Widmo emisyjne miedzi (https://www.dynamicscience.com.au/tester/solutions1/forensic%20science/ spectroscopy1.htm)

Widmo emisyjne cezu (https://www.chemicool.com/elements/cesium.html)

Koło barw z zaznaczonym długościami fal w zakresie światła widzialnego (Vis). Barwa obserwowana jest barwą po przeciwnej stronie koła, w stosunku do barwy absorbowanej.

Kryształy cezu (złote) i kryształy rubidu (srebrzyste) (https://en.wikipedia.org/wiki/Caesium)

eprasa.pl f8d47e6031

Obecnie stosowane w Polsce oznaczenia prób (cechy probiercze) złota wyciskane na przedmiotach z czystego złota lub jego stopów[3] (https://jubiler-topaz.pl/pl-PL/Proby-zlotakaraty)

pów złota zależą od stosowanych domieszkowanych metali i ich ilości. Złoto o czystości 100% / 1000‰ (w praktyce 999‰ lub więcej) jest z definicji 24-karatowe (24K), więc wszystkie złota kolorowe mają mniejszą czystość. Kolejne próby są następujące: 23-karatowe (23K; 960‰), 22-karatowe (22K; 916‰), 18-karatowe (18K; 750‰), 14-karatowe (14K; 585‰), 12-karatowe (12K; 500‰), 10-karatowe (10K; 417‰), 9-karatowe (9K; 375‰) i 8-karatowe (8K; 333‰). W Polsce spośród podanych, 6, to próby jubilerskie: 960, 750, 585, 500, 375 i 333, natomiast 3 to próby dla materiałów dentystycznych: 916, 833 i 750.

Stopy składające się ze złota, miedzi i srebra opisuje zamieszczony obok trójkątny diagram. W zależności od proporcji uzyskuje się stopy zwane białym, żółtym, zielonym, różowym[4] lub czerwonym złotem. Typowe składy to złoto 18K: czerwone – Au: 75%, Cu: 25%; różowe (*pink*) – Au: 75%, Cu:20%, Ag: 5%; różowe (*rose*) – Au: 75%, Cu:22,25%, Ag: 2,75%. Dodatek cynku do (15%) do stopów bogatych w miedź prowadzi do uzyskania stopów żółtoczerwonawych lub ciemnożółtych. Dodatek glinu pozwala uzyskać złoto różowe lub żółte (odpowiednio o składach): Au: 76%, Cu: 19%, Al: 5% i Au: 76%, Cu: 18%, Al: 6%;

Białe złoto jest stopem złota o białej barwie. Domieszkowymi metalami są nikiel i/lub pallad, platyna, srebro, mangan, cynk. Typowe białe złoto to stop o składzie: Au 90% i Ni 10%. Zwykle powierzchnię biżuterii wykonanej z białego złota pokrywa się dodatkowo rodem, który nadaje silny połysk. Ze względu na to, że nikiel wykazuje działanie uczulające, użytkownicy takiej biżuterii winni zapytać o skład stopu.

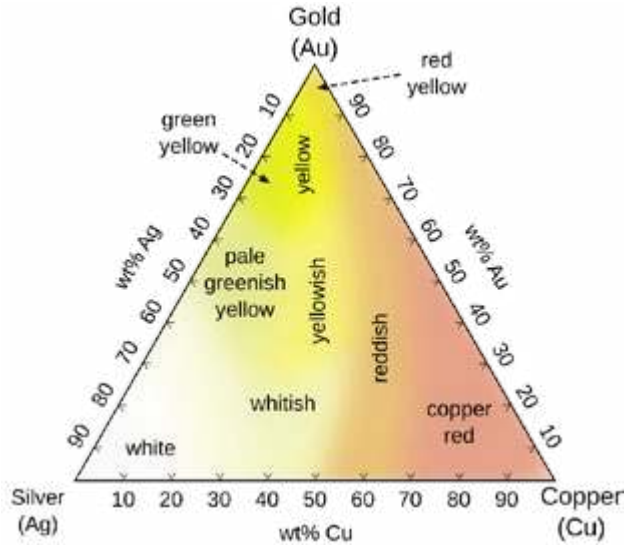
Złoto niebieskie jest stopem złota z żelazem i niklem. Opatentował je z końcem lat 80-tych XX wieku Ludwik Muller (szwajcarski jubiler). Jest to najrzadziej stosowany stop złota o składzie: Au: 74,5-94,5%, Fe: 5-25% i Ni: 0,5-0,6% (zwykle jest to złoto 21-karatowe). Trwałą niebieską barwę uzyskuje się w procesie utlenienia stopu w temperaturze 450-600°C przez okres 10-12 minut[5]. Inny rodzaj niebieskiego złota to stopy złota z galem lub indem, które zawierają związki międzymetaliczne $AuGa_2$ i $AuIn_2$. Efekt niebieskiej barwy jest bardzo delikatny. Pierwszy związek jest tak naprawdę szarawy, a drugi ma lekki niebieski odcień.

Złoto szare uzyskuje się przez stapianie złota z palladem.

Złoto purpurowe/fioletowe jest stopem złota z glinem, zawierającym związki międzymetaliczne AuAl i $AuAl_2$.

Złoto czarne obejmuje różne rodzaje stopów, w zależności od sposobu uzyskania żądanej barwy (od brązowej do czarnej). Złoto czarne można uzyskać przez elektrolityczne pokrycie powierzchni stopu rodem lub rutenem. Można także prowadzić proces patynowania działając związkami tlenu lub siarki, np. K_2S. Innym rozwiązaniem jest kontrolowane utlenianie stopów złota z chromem lub kobaltem. Tlenek chromu(III) nadaje oliwkową barwę, zaś kobaltu – barwę czarną.

Jako ciekawostkę można dodać, że efekty relatywistyczne są również odpowiedzialne za ciekły stan skupienia rtęci w warunkach normalnych. Siła wiązania metalicznego i wysokość temperatury krzepnięcia metalu zależą od stopnia zapełnienia powłok przez elektrony. W metalach elektrony walencyjne odrywają się od atomów i jako chmura zdelokalizowanych elektronów poruszają się prawie swo-



Stopy Ag-Au-Cu o różnych barwach (https://en.wikipedia.org/wiki/Gold)

3 Cechy probiercze w innych krajach mają inną postać graficzną. Patrz: https://bip.oup.warszawa.gum.gov.pl/b11/dla-klienta/-tabele-cech Np. czeskie cechy probiercze dla złota i jego stopów pokazano na poniższym rysunku.

4 W języku angielskim rozróżnia się dwie barwy (i tym samym dwa rodzaje stopów) odpowiadające polskiej – różowe złoto: *rose gold* i *pink gold*.

5 Podobny proces zmiany barwy na niebieską można zaobserwować podczas ogrzewania stalowych przedmiotów. Jednak w tym przypadku jest to zmiana chwilowa.

eprasa.pl f8d47e6031

Barwy próbek złota (https://ninaskidan.com/metale-szlachetne/)

Obrączka wykonana z białego rodowanego złota (https://en.wikipedia.org/wiki/White_gold)

bodnie między rdzeniami atomowymi (o ładunkach dodatnich), co prowadzi do przewodnictwa prąd elektrycznego i wiązania rdzeni atomowych.

Konfiguracja elektronowa atomów rtęci: $[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$ jest wyjątkowo stabilna. Elektrony podpowłoki *4f* słabo ekranują jądro i elektrony z podpowłoki *6s* są silniej przyciągane przez jądro (następuje zmniejszenie promienia atomowego rtęci w stosunku do wartości teoretycznie wynikającej z analizy trendów zmian właściwości pierwiastków w grupach[6]) i mniej chętnie „partycypują" w chmurze elektronowej, przez co słabnie wiązanie metaliczne i przewodnictwo prądu (w porównaniu z cynkiem i kadmem)[7]. Stabilność podpowłoki *6s* atomu rtęci jest największa ze wszystkich metali. Skutkiem tego jest także obniżenie temperatury topnienia (w stosunku do temperatur topnienia cynku i kadmu)[8] do tego stopnia, że w normalnych warunkach rtęć jest cieczą.

Dr Romuald Hassa
IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi
im. S. Staszica w Sosnowcu

6 Promienie atomowe cynku, kadmu i rtęci wynoszą odpowiednio: 134 pm, 155,1 pm i 155,1 pm, a promienie kowalencyjne wynoszą odpowiednio: 122±4 pm, 144±9 pm i 132±5 pm. Wartości pierwszych energii jonizacji – 906,4 kJ/mol, 867,8 kJ/mol i 1007,1 kJ/mol

7 Brak zapełnionej wewnętrznej podpowłoki 4f w atomach cynku i kadmu jest przyczyną silniejszych wiązań metalicznych, co przekłada się na wyższe temperatury topnienia (ale i tak niskie) tych metali i ich lepsze przewodnictwo elektryczne. W temperaturze pokojowej cynk jest 16 razy lepszym przewodnikiem prądu niż rtęć, a kadm – 13 razy. (Rtęć przewodzi prąd elektryczny aż 60 razy słabiej niż najlepszy przewodnik wśród pierwiastków metalicznych – srebra). Przewodność elektryczna (konduktywność) rtęci wynosi $1{,}04 \cdot 10^6\ S \cdot m^{-1}$, zaś opór właściwy (rezystywność) 961 nΩ·m (w temperaturze 25°C)

8 Temperatury topnienia wynoszą odpowiednio dla cynku, kadmu i rtęci odpowiednio: 419,53°C, 321,07°C i –38,83°C.

Literatura

[1] A.H. Guerrero, H.J. Fasoli, J.L. Costa, Why Gold and Copper Are Colored but Silver Is Not, *J. Chem. Educ.*, 1999, 76(2), s. 200.
[2] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster, Understanding gold chemistry through relativity, *Chemical Physics*, 2005, 311(1-2), s. 151-161.
[3] P. Pyykko and J.P. Desclaux, Relativity and the periodic system of elements, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12(8), s. 276–281.
[4] M. Orlik: Nowoczesne spojrzenie na konfiguracje elektronowe i układ okresowy pierwiastków, czyli o efektach relatywistycznych w chemii, Wiadomości Chemiczne (2023) 77 (9-10) 833 - 871
[5] Strony internetowe (dostęp 10.07. – 02.08.2025)
https://zapytajfizyka.fuw.edu.pl/pytania/dlaczego-zloto-i-miedz-nie-maja-srebrzysto-szarej-barwy-jak-inne-metale
https://www.sciencefocus.com/science/why-is-gold-yellow
https://chemistry.stackexchange.com/questions/16633/why-is-gold-golden
https://physics.stackexchange.com/questions/72368/why-are-most-metals-gray-silver
https://physics.aps.org/articles/v10/s3
https://jameskennedymonash.wordpress.com/2014/07/13/why-is-gold-yellow-the-chemistry-of-gold/
https://en.wikipedia.org/wiki/Gold i https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element) oraz ich odpowiedniki w jezykach: polskim, rosyjskim, niemieckim i francuskim
https://chemistry.stackexchange.com/questions/31970/why-is-mercury-liquid
https://bip.oup.warszawa.gum.gov.pl/b11/dla-klienta/-tabele-cech
https://www.srebrnykruk.pl/metale-zloto.html
https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/zlota-stopy;4001759.html
https://en.wikipedia.org/wiki/Colored_gold i jej odpowiedniki w jezykach: polskim, rosyjskim, niemieckim i francuskim

eprasa.pl f8d47e6031

Foto – Adobe Stock

Lit – atom niewielki a potężny!

Lit to pierwiastek o umiarkowanym promieniu atomowym, mieszczącym się w zakresie 152-182 pm, w zależności od teoretycznej definicji tej wielkości i obiektu pomiarów eksperymentalnych. Dla porównania, teoretyczny promień atomu wodoru to ok. 80 pm, a cezu – ok. 335 pm. Na lekcjach chemii lit i jego związki są rzadko wspominane, ale w świetle najnowszych badań należy uznać, iż jest to pierwiastek z wielu względów bardzo ważny, także dla naszego zdrowia i dlatego warto jest wzbogacić naszą wiedzę na jego temat.

Joanna Kurek

Pomimo wielu lat badań otwarte pozostają pytania o zawartość tego pierwiastka w różnych w środowiskach naturalnych, w tym – organizmach żywych i o szczegółową rolę, jaką w nich pełni. Wiadomo jednak, że w szczególności istnieje ścisła zależność pomiędzy poziomem litu w organizmie a kondycją naszego mózgu.

Zawartość litu w skorupie ziemskiej jest bardzo niska, szacuje się ją na około 0,002% do 0,006% masowych. W śladowych ilościach lit występuje w ok. 30 minerałach (w tym w Polsce), do których należą przede wszystkim glinokrzemiany: spodumen, lepidolit i petalit, zawarte w pegmatytach – rodzaju skały magmowej. Spodumen tworzy bezbarwne, żółtawe lub fioletowe kryształy o wzorze $LiAl(Si_2O_6)$. Liliowo-szary lub różowy lepidolit (Fot. 1) charakteryzuje się bardziej złożonym składem o wzorze $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, natomiast petalit, o wzorze sumarycznym $LiAl(Si_4O_{10})$, przyjmuje postać bezbarwnych, różowych, szarych, żółtych, żółto-szarych, a także białych kryształów (p. zdjęcie na okładce). Występuje też w postaci na ogół białego lub kremowego fluorofosforanowego minerału – ambligonitu o wzorze (Li, Na) $AlPO_4$(F, OH). W Chile, Argentynie i Boliwii istotnym źródłem związków litu są także podziemne wody solankowe.

Fot. 1. Minerał lepidolit zawierający w swoim składzie lit. (zdjęcie własne, zbiory własne)

eprasa.pl f8d47e6031

Fizyczne i chemiczne właściwości litu

Miękki, srebrzystobiały lit jest najlżejszym metalem wśród wszystkich pierwiastków układu okresowego będących w stałym stanie skupienia. W przyrodzie nie występuje w stanie wolnym z powodu jego dużej reaktywności w kontakcie z tlenem, azotem, wodą, a także innymi substancjami. Nie jest on jednak w kontakcie ze składnikami powietrza tak reaktywny jak sód czy potas, dzięki czemu traci połysk wolniej niż te metale. Charakteryzuje się niewielką elektroujemnością (1,0 w skali Allreda i Rochowa) i granicznie ujemną wartością standardowego potencjału redukcji E^0 = -3,01 V, ilustrującego jego wysoką podatność na procesy utleniania, w tym – w reakcji z wodą. Z tego powodu metaliczny lit nie może być otrzymywany na drodze elektrolizy wodnych roztworów jego połączeń, lecz zwykle na drodze elektrolizy stopionej mieszaniny LiCl i KCl (450°C), a także stopionego LiOH.

Z tlenem lit tworzy termodynamicznie trwały w typowych warunkach nadtlenek Li_2O_2, z którego dopiero po ogrzaniu powyżej 195°C powstaje tlenek litu Li_2O. W reakcji litu z wodorem w podwyższonej temperaturze powstaje wodorek litu LiH. W reakcji z azotem N_2 i węglem tworzą się odpowiednio azotek Li_3N i węglik Li_2C_2, które nie powstają w ten sposób w przypadku pozostałych litowców. Lit tworzy sole zarówno z kwasami nieorganicznymi, jak i organicznymi, w tym halogenki LiF, LiCl, LiBr, LiI. Nieorganiczne sole litu zasadniczo są dobrze rozpuszczalne w wodzie, poza węglanem litu Li_2CO_3.

Lit w przyrodzie i produktach spożywczych

Konsekwencją istnienia litu w wymienionych wyżej minerałach są śladowe ilości jego kationów w wodach naturalnych. W istocie Li wykryto w wodzie pitnej na całym świecie, rozpoznając zarazem znaczną zmienność jego stężeń, związaną głównie z różnym naturalnym występowaniem w profilach geologicznych i zanieczyszczeniem antropogenicznym. W niektórych regionach świata naturalnie występują wyższe stężenia litu w wodach gruntowych.

W wodzie pitnej zawartość litu wynosi średnio około 0,1 mg/dm^3 (od 0,002 do 0,5 mg/dm^3), ale w wodach leczniczych może być znacznie wyższa, sięgając nawet 14,92 mg/dm^3. Przykłady wód mineralnych z wysoką zawartością litu to Piwniczanka (0,5 mg/dm^3) i Franciszek (6 mg/dm^3) (Tabela 1). Wody morskie z kolei zawierają znacząco większe ilości litu, które wynoszą około 140–200 µg/dm^3, niż wody słodkie powierzchniowe, które charakteryzują się stężeniem w przedziale 1–10 µg/dm^3.

W konsekwencji obecności litu w wodach naturalnych, pierwiastek ten występuje także w produktach spożywczych, takich jak orzechy, różne zboża i warzywa – ziemniakach, pomidorach, kapuście, roślinach strączkowych, soczewicy, a nawet grzybach.

Według niektórych badań warzywa korzeniowe i liściaste mogą zawierać wyższe poziomy litu w porównaniu z innymi warzywami. Orzechy i nasiona są często wymieniane jako jedne z najbogatszych źródeł naturalnego litu w diecie. Szacuje się, że warzywa i zboża są w stanie pokryć od 66 do nawet 90% dziennego zapotrzebowania na lit.

Lit występuje także w rybach, mięsie i nabiale, choć w śladowych ilościach i znacznie mniejszych niż w produktach pochodzenia roślinnego. Oczywiście istnieje zależność między zawartością Li^+ w wymienionych produktach, a jego poziomem w wodzie oraz glebie, na której wzrastały rośliny.

Tabela 1. Zawartość litu w wodach mineralnych i źródlanych [7]

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (µg/dm^3) (X ± SD)
		Wody mineralne	
1.	Arctic Plus	Grodzisk Wielkopolski	5,1 ± 0,4
2.	Cisowianka lekko gazowana	Drzewce (Nałęczów)	13,4 ± 0,6
3.	Cisowianka	Drzewce (Nałęczów)	77,3 ± 3,9
4.	Jurajska	Postęp (Myszków)	9,6 ± 0,5
5.	Kinga Pienińska	Krościenko	3,8 ± 0,3
6.	Kropla Beskidu	Tylcz	8,4 ± 0,4
7.	Muszynianka	Muszyna	474,1 ± 20,4
8.	Nałęczowianka	Bochotnica (Nałęczów)	7,9 ± 0,5
9.	Polanicka	Gorzanów (Polanica Zdrój)	132,0 ± 6,9
10.	Polaris	Bielsk Podlaski	7,9 ± 0,4
11.	Staropolanka	Polanica-Zdrój	140,4 ± 7,5
12.	Style Water	Borkowo	25,0 ± 1,2
13.	Naturalna woda mineralna Sudety	Gorzanów (Polanica Zdrój)	70,0 ± 3,9
14.	Ustronianka	Biała	5,9 ± 0,4
		Wody źródlane	
15.	5 plus	Piaski (Kleszczów)	2,1 ± 0,1
16.	Aquarel	Bochotnica (Nałęczów)	6,4 ± 0,3
17.	Dar Natury	Częstoniew (Grójec)	119,8 ± 5,9
18.	Górska Natura	Teplice	3,6 ± 0,2
19.	Mama i ja	Damnica (Słowiny)	3,5 ± 0,1
20.	Primavera	Ozorków	3,0 ± 0,1
21.	Żywiec Zdrój	Jeleśnia (Żywiec Zdrój)	6,1 ± 0,4

Tabela 2. Zawartość litu w wodach leczniczych [7]

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (µg/dm^3) (X ± SD)
1.	Dąbrówka	Szczawno-Zdrój	0,31 ± 0,02
2.	Franciszek	Wysowa-Zdrój	2,13 ± 0,10
3.	Henryk	Wysowa-Zdrój	1,10 ± 0,06
4.	Jan	Krynica-Zdrój	0,09 ± 0,01
5.	Józef	Wysowa-Zdrój	0,43 ± 0,03
6.	Marta	Szczawno-Zdrój	0,25 ± 0,01
7.	Mieszko	Szczawno-Zdrój	0,98 ± 0,04
8.	Młynarz	Szczawno-Zdrój	0,54 ± 0,02
9.	Słotwinka	Krynica Górska	0,43 ± 0,02
10.	Wielka Pieniawa	Polanica-Zdrój	0,20 ± 0,01
11.	Zuber	Krynica Górska	14,92 ± 0,85

eprasa.pl f8d47e6031

Fot. 2. Pijalnia wód mineralnych w Wysowej-Zdrój, Lic. Wikimedia Commons

Szacuje się, że nawet 2/3 światowej populacji jest narażone na niedobór jednego lub nawet większej ilości składników mineralnych. Mimo że lit jest składnikiem diety i dlatego występuje w organizmie człowieka w śladowych ilościach, jak dotąd nie został jednak formalnie zaklasyfikowany jako niezbędny składnik odżywczy i nieokreślona została jego minimalna dawka. Nie ma też jak dotąd ani w Polsce, ani w innych krajach przepisów określających maksymalną zawartość litu w produktach spożywczych. Jednak sugeruje się, aby stężenie to nie przekraczało 30 μg/dm^3. W praktyce zaleca się obecnie, aby dawka dobowa dla ludzi nie przekraczała 1 mg/dobę dla osoby o masie ciała 70 kg. Największą dzienną dawkę litu bez obserwowalnych szkodliwych efektów ustalono na 400 mg/kg masy ciała.

Jednak z uwagi na to, że dzienne spożycie litu jest uzależnione od spożywanych pokarmów, a także to, że owe pokarmy też mają zmienne poziomy litu, co uzależnione jest od zawartości tego pierwiastka w glebie, na której wzrastały, są osoby, które spożywają go w odpowiednich ilościach, jak i te, u których występują deficyty tego pierwiastka. W Europie zawartość litu w glebie jest stosunkowo niska, wobec czego taka jest też jego zawartość w roślinnych produktach spożywczych. Powierzchnie rolne ogólnie uważa się za wyjałowione, wobec czego na pewno nie są prowadzone działania powodujące zwiększenie ilości litu w glebie, skoro brakuje w nich innych, ogólnie uważanych za mikro i makroelementy pierwiastków. Natomiast w rejonach takich, jak północne Chile i Argentyna, odnotowano znacznie wyższe stężenia litu chociażby w wodzie pitnej, które często przekraczają nawet 1000 mg/dm^3.

Fot. 3. Woda mineralna „Piwniczanka", https://piwniczanka.pl/nasza-oferta/

Rola litu w ludzkim organizmie

Wiadomo, że lit wpływa na aktywność niektórych enzymów: hydroksylazy tyrozyny i tryptofanu, fosfatazy inozytolu oraz cyklazy adenylowej. Poza tym Li^+ współzawodniczy z jonami K^+, Na^+, Ca^{2+} i Mg^{2+} w tworzeniu trwalszych połączeń, wykazując jednak słabsze właściwości tworzenia kompleksów niż Ca^{2+} i Mg^{2+}. W badaniach wykazano też konkurencyjne działanie Li^+ z jonami kobaltu, manganu i glinu. Uczestniczy on przy tym w procesie krwiotwórczym i krzepnięciu krwi.

W japońskim badaniu, w którym oceniano śmiertelność z wszystkich możliwych przyczyn, zmierzono zawartość litu w wodzie pitnej ponad 1,2 miliona osób w 18 dzielnicach. Osoby pijące wodę z wód o największej zawartości litu odnotowały znaczny spadek śmiertelności w porównaniu z osobami, których woda zawierała mniej litu.[6] W przeprowadzonych badaniach na prostych organizmach wykazano również, że lit wydłuża życie obleńców, drożdżaków i muszek owocowych nawet o 46%.

Najważniejsze jednak wydaje się to, że w szczególności lit jest bardzo istotnym regulatorem procesów związanych w postrzeganiem świata, systemem emocji i szeroko pojętym zdrowiem psychicznym. Dowodzą tego liczne badania prowadzone w różnych rejonach świata (por. odnośniki literaturowe na końcu artykułu). Zauważono, że nawet śladowe ilości litu w wodzie pitnej (już od 2−10 μg/dm^3) są związane z potencjalnymi korzyściami zdrowotnymi, takimi jak ochrona przed demencją.

W innym przeprowadzonym na ludziach badaniu stwierdzono, że dzienna mikrodawka 300 mg litu spowodowała znaczne zmniejszenie związanego z wiekiem spadku funkcji poznawczych zaledwie w trzy miesiące po rozpoczęciu suplementacji tym pierwiastkiem. Badania mechanizmu tego procesu wykazały, że lit wpływa na aktywność kinazy syntazy glikogenu (GSK-3). W sytuacji nieodpowiedniej ilości litu komórki mają trudność z ochroną przed nadmiarem enzymu GKS-3 i niszczącymi procesami związanymi ze starzeniem się organizmu, a także wieloma innymi problemami związanymi z wiekiem. W badaniach na zwierzętach potwierdzono, że lit wspiera przeżycie i regenerację komórek nerwowych.

Wiadomo także, że lit wpływa stabilizująco na nastrój według wielopoziomowego mechanizmu. Powoduje on zwiększenie poziomu 'hormonu szczęścia', czyli serotoniny, a także dopaminy, która jest odpowiedzialna za motywację. Z kolei niski poziom dopaminy jest odpowiedzialny za depresję i zaburzenia afektywne dwubiegunowe. Co więcej, wykazano, że chociaż naturalne spożycie Li jest znacznie niższe niż lecznicze, na obszarach, gdzie woda pitna zawiera relatywnie dużo litu, nastąpił znaczny spadek liczby samobójstw.

Te ostatnie informacje, oznaczające istotny wpływ litu na zdrowie psychiczne, spowodowały zastosowanie jego związków jako terapeutyków. Już od 1949 roku sole litu, zwane *normotymikami* (stabilizatorami nastroju), stosowane są w psychiatrii – w leczeniu schizofrenii i choroby afektywnej dwubiegunowej. W takich przypadkach jednak

eprasa.pl f8d47e6031

lit podawany jest w dawkach wielokrotnie wyższych niż jego ilości zawarte w wodzie pitnej czy różnych produktach spożywczych (np. od 600 do 1200 mg pierwiastkowego litu jako dawka dzienna). Konkretnie stosowane są między innymi cytrynian litu i węglan litu, a także orotan litu (jako suplement diety, opis na końcu artykułu), różniące się właściwościami farmakokinetycznymi.

W preparatach cytrynianowych i węglanowych poziom terapeutyczny litu jest istotnie bardzo wysoki i zarazem bardzo bliski poziomowi toksycznemu, natomiast orotan litu stosowany jest w niższych dawkach. Przedawkowanie takich leków może powodować: drżenie rąk, uszkodzenie nerek, zmiany w funkcjonowaniu tarczycy i zaburzenia rytmu serca. Należy również wziąć pod uwagę, że poziom litu w organizmie zależy także od zawartości innych pierwiastków, a ich działanie jest synergistyczne, przez co mogą wspierać skuteczność litu w poprawie nastroju, długowieczności i wspieraniu funkcji poznawczych.

W odniesieniu do terapeutycznego znaczenia związków litu pewną ciekawostką jest to, że już w XIX wieku z naturalnych wód litowych pod Atlantą, zwanych przez rdzennych Amerykanów „słodką wodą", korzystali przekonani o ich zdrowotnych właściwościach ówcześni celebryci, tacy jak Mark Twain i rodzina Vanderbiltów, a także prezydenci USA. Z kolei popularny napój 7-Up do roku 1936 nosił nazwę „*7-Up Lithiated Lemon Soda*", wskazując jednoznacznie na zawartość soli litu (cytrynianu litu) i wówczas zawierał 7 składników. Jednak w 1948 roku amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków zakazała stosowania w napojach gazowanych tej substancji chemicznej 'zmieniającej umysł' i odtąd napój 7-Up już nie zawiera tego składnika. [19] Obecnie skład napoju 7-UP jest następujący: woda, cukier (lub glikozydy stewiolowe), dwutlenek węgla, kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, aromat, cytryniany sodu (regulator kwasowości).

Lit a choroba Alzheimera – najnowsze badania

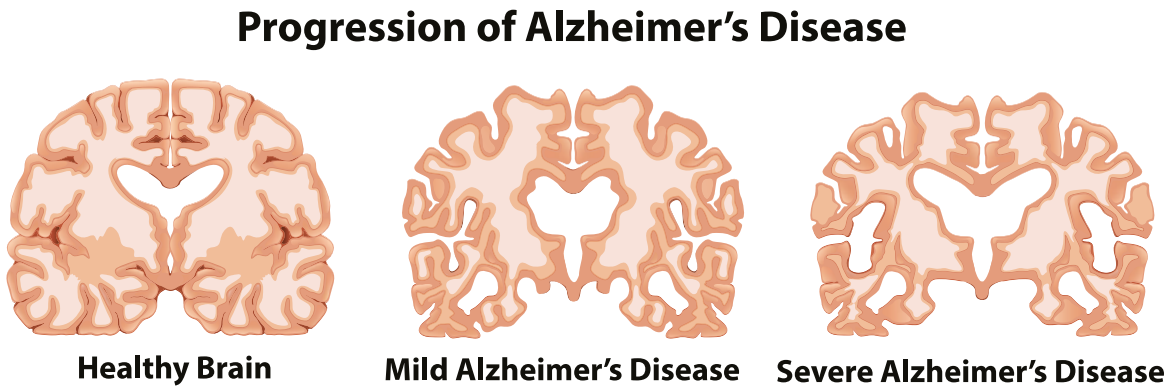
Neuroprotekcyjne działanie litu wiąże się również z jego zdolnością do znacznego zwiększania poziomu neurotroficznego czynnika pochodzenia mózgowego (BDNF) w neuronach hipokampu po podaniu dawek terapeutycznych. BDNF jest niezbędny do neurogenezy i neuroplastyczności, które chronią przed chorobami neurodegeneracyjnymi, takimi jak choroba Alzheimera i Parkinsona, a także wspomnianymi wyżej zaburzeniami nastroju, takimi jak depresja i lęk. Charakterystycznymi cechami choroby Alzheimera są zaburzenia regulacji poziomu glukozy i insuliny, co sugeruje kolejny mechanizm, poprzez który lit chroni przed neurodegeneracją.

W sierpniu 2025 w czasopiśmie „Nature" [1] został opublikowany artykuł, z którego wynika, że lit jest bardzo istotnym dla zdrowia ludzi pierwiastkiem śladowym, niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania mózgu, ponieważ ze wszystkich organów, to właśnie w mózgu jest go najwięcej. W konsekwencji jego niedobory mają kluczowe znaczenie dla funkcji poznawczych i problemów z pamięcią.

Szacuje się, że choroba Alzheimera dotyka obecnie w Polsce ok. 700 tysięcy osób, w Europie około 9 mln i ponad 6 milionów mieszkańców USA, a łącznie na całym świecie 55 milionów. Według szacunków w 2030 roku z tą chorobą będzie się zmagać już 78 mln osób. Jak dotąd nie udało się wynaleźć odpowiedniego leku, aby tym wszystkim pacjentom oraz jednocześnie ich rodzinom pomóc w zmaganiach z tą bardzo trudną chorobą. Wobec takich danych, a zarazem wyników badań, warto zainteresować się głębiej rolą odpowiedniego poziomu litu w organizmie człowieka. Jak się okazuje, także w przypadku dobrej kondycji i zdrowia mózgu ma znaczenie to, jak pod tym względem odżywiamy nasz organizm.

Mimo że wiadomo było, iż lit naturalnie występuje w mózgu, naukowcy stwierdzili ostatnio, że spośród przeanalizowanych przez nich metali, to właśnie lit był tym, którego stężenie w mózgu było istotnie obniżone u osób z łagodnymi zaburzeniami poznawczymi, które są prekursorami choroby Alzheimera.

Oczywiste jest, że w celu skutecznego leczenia przyczyn choroby Alzheimera konieczne jest zrozumienie fundamentalnych procesów prowadzących do utraty pamięci. Choć już w znacznej mierze udało się opisać możliwe warianty genowe determinujące ryzyko wystąpienia choroby Alzheimera, to jak dotąd nie zostały w pełni określone czynniki środowiskowe mające wpływ na zainicjowanie choroby.



Fot. 4. Zmiany w mózgu w wyniku choroby Alzheimera. Adobe Stock

eprasa.pl f8d47e6031

Zidentyfikowano kilka czynników, które są związane z dietą, stylem życia i środowiskiem, jednak ich dokładny udział w patogenezie choroby Alzheimera jest nadal niejasny. Jednym z nurtów podjętych już wcześniej badań było zaburzenie homeostazy metali. Jednak badania te koncentrowały się przede wszystkim na toksycznym działaniu jonów metali, takich jak żelazo, miedź i cynk, które mogą promować agregację β-amyloidu (Aβ), fosforylację białka tau lub stres oksydacyjny w układach modelowych. Poziom poszczególnych metali ma z pewnością istotny wpływ na funkcjonowanie mózgu, jednak w przypadku fizjologii choroby Alzheimera efekty te są stosunkowo słabo zbadane.

Jednak, jak się okazuje, nie tylko działanie toksyczne metali (np. w wyniku ich nadmiaru) ma określony wpływ na funkcjonowanie mózgu, ale też niedobory, jak na przykład ma to miejsce w przypadku litu. W opisanych niżej badaniach zostało wykazane, że poziom endogennego litu jest dynamicznie regulowany w mózgu i przyczynia się do zachowania funkcji poznawczych w procesie starzenia. Biodostępność litu została obniżona w wyniku sekwestracji amyloidu, co oznacza, że amyloid wiąże jony litu, obniżając tym samym stężenie jonów litu w mózgu. Z kolei sekwencjonowanie RNA pojedynczego jądra komórkowego wykazało, że niedobór Li powoduje zmiany transkryptomu[1] w wielu typach komórek mózgowych, które pokrywają się ze zmianami transkryptomu w chorobie Alzheimera.

Badania zostały przeprowadzone na myszach, w których zainicjowano proces zbliżony do objawów występujących w chorobie Alzheimera. Stężenia Li w surowicy i korze mózgowej u myszy na wprowadzonej diecie mieściły się w podobnym zakresie, jak w starzejącej się populacji ludzkiej, a średnie wartości nie różniły się istotnie. Została zbadana rola endogennego Li w mózgu, poprzez selektywne wyeliminowanie go z diety myszy. Doprowadziło to do 89% redukcji średniego stężenia Li w surowicy i 47–52% redukcji średniego stężenia Li w korze mózgowej we frakcji nieblaszkowej.

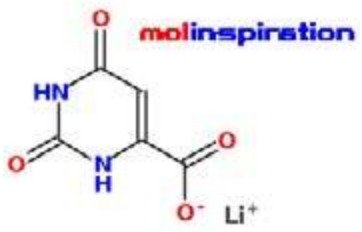
Zmniejszenie zawartości endogennego Li w korze mózgowej o około 50% znacznie zwiększyło odkładanie się β-amyloidu (lit gromadzi się w blaszkach amyloidu, co zmniejsza jego biodostępność) i akumulację fosfotau (fosforylowanego białka tau, pTau), co doprowadziło do prozapalnej aktywacji mikrogleju, utraty synaps, aksonów i mieliny oraz przyspieszonego pogorszenia funkcji poznawczych.

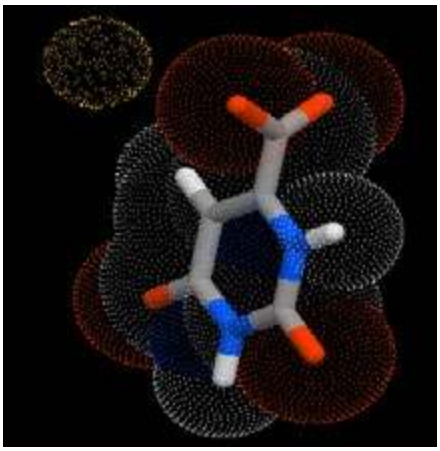
Następnie sprawdzono, jak wpłynie na osobniki ze zmianami w mózgu przypominającymi chorobę Alzheimera suplementacja małą dawką (w μmol) orotanu litu. Myszy otrzymywały wodę do picia, w której rozpuszczona była ta sól litu. Leczenie orotanem litu podawanym w dawce utrzymującej poziom Li w surowicy i korze mózgowej na poziomie endogennym spowodowało odwracanie patologii choroby Alzheimera, zmian neurozapalnych i utraty pamięci u myszy z chorobą Alzheimera oraz u starzejących się myszy.

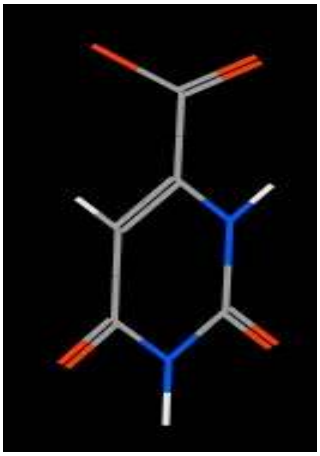
W badaniu tym wykazano więc, że terapia substytucyjna orotanem litu, który jest solą Li słabo wiążącą się z amyloidem, zapobiega zmianom patologicznym i utracie pamięci w mysich modelach choroby Alzheimera i starzejących się myszach. Odkrycia te ujawniają fizjologiczne skutki endogennego Li w mózgu i wskazują, że zaburzenie homeostazy Li może przyczyniać się do długiego okresu prodromalnego (wczesnego, niespecyficznego) zmian neuropatologicznych. Zmiany te mogą być wczesnym etapem patogenezy choroby Alzheimera, które zachodzą przed wystąpieniem jej klinicznej postaci. Substytucja Li solą, jaką jest jego orotan, stanowi potencjalne podejście do zapobiegania i leczenia choroby Alzheimera. Należy zaznaczyć, że opisanych wyżej efektów nie osiągnięto, gdy w równoległym badaniu podawano myszom wodę z węglanem litu.

Orotan litu

Orotan litu jest solą litu organicznego kwasu orotowego, o sumarycznym wzorze $C_5N_2H_3O_4Li$. Kwas orotowy, nazywany niekiedy witaminą B_{13}, związek chemiczny niezbędny w syntezie DNA i RNA, jest pochodną uracylu. Wytwarzany w organizmie, pełni kluczową rolę w metabolizmie i wspiera m.in. pracę wątroby i syntezę białek. Strukturę wybranego z sieci krystalicznej anionu kwasu







Rysunek 1. Fragment struktury połączenia anionu kwasu orotowego z kationem litu o elementarnej stechiometrii $C_5N_2H_3O_4Li$.

1 Transkryptom (z połączenia słów transkrypt i genom) jest to zestaw cząsteczek mRNA (lub ogólniej: transkryptów) obecny w określonym momencie w komórce, grupie komórek lub organizmie. Transkryptom w przeciwieństwie do genomu jest tworem bardzo dynamicznym. https://pl.wikipedia.org/wiki/Transkryptom (przyp. red.

eprasa.pl f8d47e6031

orotowego i niezbędnego dla zachowania elektroobojętności kationu litu ilustruje Rys. 1.

Orotan litu, wykorzystywany w badaniach nad funkcjonowaniem mózgu, dostępny jest jako suplement diety. Kapsułki zawierają zazwyczaj od 1 do 5 mg pierwiastkowego litu. Tak niskie dawki litu nie są toksyczne, a wręcz mogą być korzystne, gdyż wspierają stabilność nastroju, długowieczność i funkcje poznawcze, jeśli ulegają one zaburzeniu. Redukują także stres oksydacyjny, poprawiają jakość snu, optymalizują poziom cukru we krwi, wpływają na hamowanie apoptozy i zapobieganie dysfunkcji mitochondriów. Wykazano również, że lit zwiększa stężenie istoty szarej (kory mózgowej), a jednocześnie zwiększa rozmiar ciała migdałowatego (kory emocjonalnej) i hipokampa.

Podsumowanie

Wobec przedstawionych powyżej faktów suplementowanie litu wydaje się wskazane w uzasadnionych przypadkach. Dobrym sposobem na rozpoczęcie subtelnej suplementacji może być sięgnięcie po wody mineralne czy zdrojowe, posiadające w swoim składzie ten cenny pierwiastek śladowy. Może to spowodować korzystny efekt dla naszego zdrowia psychicznego, a długofalowo być może opóźni potencjalne problemy mentalne związane z procesem starzenia organizmu. Jednak stosowanie większych dawek preparatów litu wymaga bezwzględnie konsultacji lekarskiej.

Eksperyment 1. Barwienie płomienia

Odczynniki:
- woda destylowana
- dobrze rozpuszczalna w wodzie sól litu np. LiCl

Sprzęt
- zlewka poj. 50 cm^3
- drucik platynowy

W zlewce umieścić niewielką ilość soli litu i dolać wodę destylowaną w celu jej rozpuszczenia. Drucik platynowy, wtopiony w szklaną bagietkę, zanurzamy do roztworu soli litu i umieszczamy w płomieniu palnika. Obecność jonów Li^+ powoduje zabarwienie płomienia na kolor karminowy.

Zadanie 1.

Oblicz zawartość (w % masowych) litu w orotanie litu $C_5N_2H_3O_4Li$, węglanie litu Li_2CO_3 i cytrynianie litu $Li_3C_6H_5O_7$.

Odpowiedź: M ($C_5N_2H_3O_4Li$) = 162,03 g/mol; Li 4,28%, $M(Li_2CO_3)$ = 74 g/mol; Li 18,8% i $M(Li_3C_6H_5O_7)$ = 209,92 g/mol; Li 10,00%.

Zadanie 2.

Cytrynian ołowiu jest używany w mikroskopii elektronowej jako wzmacniacz barwienia metali ciężkich. W laboratorium należy przeprowadzić reakcję cytrynianu litu z azotanem(V) ołowiu(II) celem otrzymania nierozpuszczalnego osadu cytrynianu ołowiu. Cytrynian litu występuje w postaci tetrahydratu $Li_3C_6H_5O_7{\cdot}4H_2O$. Napisz równanie tej reakcji. Oblicz potrzebne masy substratów, jeśli należy otrzymać 100 g czystego cytrynianu ołowiu, który występuje w postaci trihydratu.

Odpowiedź:

$$2\,Li_3C_6H_5O_7 + 3\,Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 6\,LiNO_3$$

$M(Li_3C_6H_5O_7{\cdot}4H_2O)$ = 281,98 g/mol, M (($Li_3C_6H_5O_7$) = 209,92 g/mol, $M(Pb(NO_3)_2)$ = 331,21 g/mol, $M(Pb_3(C_6H_5O_7)_2)$ = 999,82 g/mol. $M(Pb_3(C_6H_5O_7)_2{\cdot}3H_2O)$ = 1053,85 g/mol.

W celu otrzymania 100 g czystego cytrynianu ołowiu(II) należy odważyć 56,04g tetrahydratu cytrynianu litu, który zawiera 42 g czystego cytrynianu litu oraz 66,26 g azotanu(V) ołowiu(II). Tak otrzymany trihydrat będzie miał masę 105,4 g.

Zadanie 3.

Lit występuje w minerałach takich, jak:
lepidolit $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, petalit ($LiAlSi_4O_{10}$), spodumen $LiAl(Si_2O_6)$ i ambligonit $LiAl(PO_4)F$.
Oblicz procentową (% mas.) zawartość litu w każdym minerale.

Odpowiedź: $M[K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2]$=593 g/mol Li 3,54%, M [($LiAlSi_4O_{10}$)] = 306 g/mol Li 2,29 %, M [$LiAl(Si_2O_6)$] = 186 g/mol Li 3,76 %, M [$LiAl(PO_4)F$] = 148 g/mol Li 4,73 %

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura.

[1] Aron, L., Ngian, Z. K., Qiu, C., Jaejoon Choi, M. Liang, D. M. Drake, S.E. Hamplova, E. K. Lacey1, P. Roche1, M. Yuan, S.S. Hazaveh, Eunjung A. Lee, D. A. Bennett, B. A. Yankner, Lithium deficiency and the onset of Alzheimer's disease. Nature. 2025, 645, 712-744. dostęp otwarty DOI:10.1038/s41586-025-09335-x, https://www.nature.com/articles/s41586-025-09335-x
[2] Gonzalez-Weller, D., Rubio, C., Gutierrez, A. J., i inni.. Dietary intake of barium, bismuth, chromium, lithium, and strontium in a Spanish population (Canary Islands, Spain). Food and Chemical Toxicology 2013, 62. DOI:10.1016/j.fct.2013.10.026.
[3] Hamstra, S. I., Roy, B. D., Tiidus, P., Beyond its Psychiatric Use: The Benefits of Low--dose Lithium Supplementation. Current Neuropharmacology 2023, 21, 4, 891-910. DOI: 10.2174/1570159X20666220302151224.
[4] Iordache, A. M., Voica, C., Roba, C., & Nechita, C., Lithium Content and Its Nutritional Beneficence, Dietary Intake, and Impact on Human Health in Edibles from the Romanian Market. Foods 2024, 13, 4, 592. DOI:10.3390/foods13040592.
[5] Szklarska, D., Rzymski, P., Is Lithium A Micronutrient? From Biological Activity and Epidemiological Observation to Food Fortification. Biological Trace Element Research 2018, 189, 1, 18-27. DOI:10.1007/s12011-018-1455-2.
[6] T. Terao, Is lithium potentially a trace element? World Journal of Psychiatry 2015, *5,* 1, 1-3. DOI:10.5498/wjp.v5.i1.1
[7] M. Długaszek, J. Połeć, Zawartość litu w wodach mineralnych i źródlanych, BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – XLV, 2012, 2, str. 138–143.
[8] https://webmineral.com/data/Lepidolite.shtml
[9] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, cz.3. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 1998.
[10] Encyklopedia dla wszystkich. Chemia. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 2001.
[11] G.N. Schrauzer, Lithium; occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. J. Am. Coll. Nutr., 2002, 21, 14-21.
[12] H. Aral, A. Vecchio-Sadus: Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. Ecotoxicol. Environ. Safety, 2008, 70, 349-356.
[13] M. Nabrzyski, R. Gajewska: Content of strontium, lithium and calcium in selected milk products and in some marine smoked fish. Analyst, 1985, 110, 619-623.
[14] G.N. Schrauzer, K.P. Shrestha M.F. Flores-Arce, Lithium in scalp hair of adults, students, and violent criminals. Biol. Trace Elem. Res., 1991, 34, 161-176.
[15] W.B. Clarke, R. Guscott, R.G. Downing, R.M. Lindstrom: Endogenous lithium and boron red cell-plasma ratios. Biol. Trace Elem. Res., 2004, 97, 105-115.
[16] L. Migliore, F. Coppedč, Gene–environment interactions in Alzheimer disease: the emerging role of epigenetics. Nat. Rev. Neurol. 2022, 18, 643–660.
[17] B. W. Kunkle, i inni. Genetic meta-analysis of diagnosed Alzheimer's disease identifies new risk loci and implicates Aβ, tau, immunity and lipid processing. Nat. Genet. 2019, 51, 414–430.
[18] A. M. Iordache, C. Voica, C. Roba, C. Nechita, Lithium Content and Its Nutritional Beneficence, Dietary Intake, and Impact on Human Health in Edibles from the Romanian Market. Foods, 2024, 13, 592. https://doi.org/10.3390/foods13040592
[19] Seidel, U.; Jans, K.; Hommen, N.; Ipharraguerre, I.R.; Luersen, K.; Birringe, M.; Rimbach, G. Lithium Content of 160 Beverages and Its Impact on Lithium Status in Drosophila melanogaster. Foods 2020, 9, 795.

eprasa.pl f8d47e6031

Foto – Adobe Stock

O kraju kwitnącej wiśni[1], a właściwie kraju wschodzącego Słońca

Ktoś może zapytać, czy aby poniższy artykuł nie powinien ukazać się w innym czasopiśmie. Odpowiedź brzmi – nie. Otóż nazwa Japonii, bo o tym kraju jest mowa, zapisana znakami 日本国, ma dwa sposoby odczytywania: *Nippon-koku* lub *Nihon-koku*[2] i dała nazwę dwóm pierwiastkom.

Romuald Hassa

Pierwiastek 43, a może 75

Masataka Ogawa (1865 – 1930) to japoński chemik, metalurg i mineralog, który w latach 1904 – 1906 pracował jako asystent Wiliama Ramsaya[3] w *University College* w Londynie. Zajmował się m.in. analizą rentgenowską minerałów[4], głównie torianitu (ThO_2 – odkrytego w 1904 roku na Ceylonie). Ramsay otrzymał 250 kg torianitu, z którego planował otrzymać hel (wówczas nieosiągalny komercyjnie). Ramsay dał Ogawie próbkę minerału z prośbą przeprowadzenia badań nakierowanych na poszukiwanie nowych, nieznanych pierwiastków chemicznych.

Na drodze wieloetapowych i trudnych prac separacyjnych Ogawa wyizolował z torianitu niewielką ilość wodorotlenku nieznanej substancji. Porównał jej widmo rentgenowskie z widmami otrzymanymi dla minerałów: reinitu ($FeWO_4$ – odmiany minerału ferberytu) i denitu (MoS_2), w których również występowała nieznana substancja[5]. Na podstawie analizy widmowej postawił hipotezę, że odkrył nowy pierwiastek. Ramsay zasugerował, aby nadać mu nazwę *nipponium* na cześć ojczyzny Ogawy.

Po powrocie do Japonii Ogawa kontynuował badania na własnej próbce torianitu. Wyznaczył dla nowego pierwiastka gramorównoważnik[6] wynoszący około 50.[7] Sądził, że pierwiastek ten opisuje liczba atomowa równa 43 i wypełnia on lukę znajdującą się w układzie okresowym pomiędzy molibdenem i rutenem. Nadał mu także nazwę *nipponium* (Np). Swoje odkrycie ogłosił w 1908 roku i jednocześnie opublikował w „*Chemical News*". Wzmianka o odkryciu pojawiła się także w „*Journal of the American Chemical Society*".

Cały naukowy świat celebrował odkrycie Ogawy, tym bardziej, że odkrycia nowego pierwiastka dokonano po

1 Określenie „kraj kwitnącej wiśni" dla Japonii związane jest z tradycyjną dla kultury japońskiej fascynacją pięknem i ulotnością sakury, czyli różowych kwiatów wiśni piłkowanej (japońskiej). Okres kwitnienia tego drzewa w Japonii trwa w sumie około 4 miesięcy – od przełomu lutego i marca na południu Kiusiu do końca czerwca na północny Hokkaido. W tym okresie Japończycy obchodzą święto Hanami, czyli święto podziwiania urody kwiatów (szczególnie wiśni, choć starsi Japończycy podziwiają chętniej, również różowe, kwiaty moreli japońskiej).

2 Nazwy krótsze to: *Nippon* i *Nihon*. Obie odnoszą się do nazwy Japonii, przy czym nazwa *Nippon* może być używana w sytuacjach bardziej oficjalnych, zaś *Nihon* jest typowa dla języka potocznego.

3 Brytyjski chemik i fizyk. Laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w roku 1904 za odkrycie helowców (gazów szlachetnych) w powietrzu i ustalenie ich miejsca w układzie okresowym pierwiastków.

4 Badał także nieznany wówczas minerał, który w pełni zidentyfikowano dopiero w 2004 roku (!) i nazwano tarkianitem $(Cu,Fe)(Re,Mo)_4S_8$.

5 Minerały te zawierają ren.

6 Gramorównoważnik to masa substancji, która całkowicie przereaguje z jednym molem innej substancji zgodnie z równaniem stechiometrycznym danej reakcji chemicznej. Innymi słowy: gramorównoważnik to masa molowa substancji podzielona przez współczynnik stechiometryczny występujący przy drugim reagencie w równaniu rozpatrywanej reakcji, pod warunkiem, że współczynnik ten dla rozpatrywanej substancji wynosi 1 w tym samym równaniu reakcji. Np. dla żelaza w reakcji żelaza z kwasem solnym gramorównoważnik wynosi M_{Fe} / 2 = 28.

7 Obliczona współcześnie masa atomowa *nipponium* wynosi 185,2u, podczas gdy dla renu 186,2u. Masa atomowa obliczona (przy założeniu Ogawy, że pierwiastek jest dwuwartościowy) na podstawie gramorównoważnika wynosi ok. 100. W rzeczywistości należy przyjąć, że wartościowość wynosi cztery i masa atomowa wynosi około 200.

eprasa.pl f8d47e6031

raz pierwszy w państwie z terenu Azji. Nazwa *nipponium* pojawiła się w układach okresowych drukowanych na całym świecie. Ogawę okrzyknięto bohaterem narodowym Japonii. Za swoją pracę uzyskał stopień naukowy doktora i najwyższą nagrodę Tokijskiego Towarzystwa Chemicznego. Jednak nikt nie był w stanie potwierdzić wyników jego badań. Co więcej prace Ogawy były często błędnie rozumiane i cytowane, ponieważ niektóre z jego najważniejszych wyników zostały opublikowane wyłącznie w języku japońskim.

W 1925 roku Walter Noddack, Ida Tacke i Otto Berg ogłosili odkrycie pierwiastków o liczbach atomowych 43 i 75, mimo że oficjalnie zostali uznani za odkrywców jedynie renu ($Z = 75$). Pozbawiony dostępu do najnowszych urządzeń badawczych (na początku XX w. analiza rentgenowska nie była jeszcze wprowadzona/upowszechniona w Japonii) i niezdolny do obrony Ogawa przestał być uznawanym za odkrywcę pierwiastka 43. Z czasem (do roku 1927) nawet japońscy wydawcy układów okresowych usunęli z nich wszelkie informacje dotyczące *nipponium*. Ogawa upierał się, że odkrył pierwiastek 43 i nie przyjmował do wiadomości możliwości rozważenia odkrycia innego pierwiastka.

Wiosną 1930 roku, krótko przed śmiercią Ogawy, Kenjiro Kimura poddał próbkę zawierającą oczyszczone *nipponium* analizie rentgenowskiej w Cesarskim Uniwersytecie Tokijskim i w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Tohoku. Wyniki wykazały jednoznacznie, że *nipponium* to w rzeczywistości *ren*. Kimura nie ujawnił jednak tego faktu publicznie, ponieważ w japońskiej kulturze uniwersyteckiej nie pochwalano wskazywania błędów starszych kolegów.[8]

Z upływem czasu odkrycie Ogawy straciło na znaczeniu i zostało zapomniane. Obecnie jest ono powszechnie akceptowane jako odkrycie pierwiastka o liczbie atomowej 75 (renu). W roku 1996, japoński radiochemik Kenji Yoshihara, uzbrojony w notatki laboratoryjne Ogawy dokonał ponownej analizy wyników i ustalił, że wskazują one jednoznacznie na *ren* (np. widmo emisyjne *nipponium* posiada charakterystyczny pik przy 4882 Å odpowiadający niebieskiej barwie; dla porównania w widmie renu taki pik występuje przy 4889 Å = 488,9 pm).

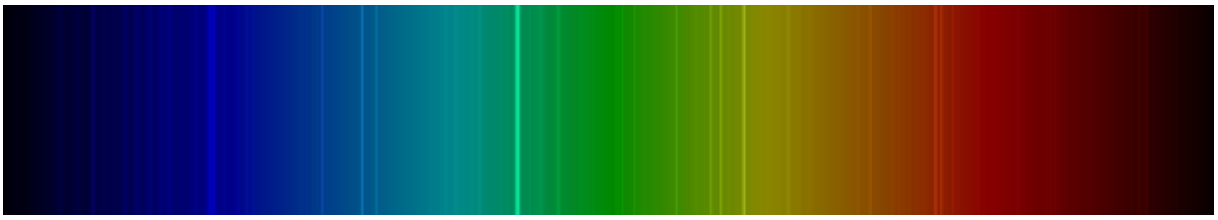
Kończąc historię *nipponium*, należy dodać, że pierwiastek 43 był pierwszym pierwiastkiem sztucznie wytworzonym przez człowieka. Emilio Gino Segrè i Carlo Perrier otrzymali/odkryli go w 1937 roku; w roku 1947 pierwiastek otrzymał nazwę *technet*. Jako ciekawostkę należy dodać, że symbol *nipponium* – Np – został ponownie zaproponowany i ostatecznie przyjęty dla pierwiastka o nazwie *neptun*.

Masataka Ogawa (https://en.wikipedia.org/wiki/Masataka_Ogawa)

Pierwiastek 113 (ununtrium), dawniej eka-tal

Pierwiastki o liczbie atomowej 104 i większej nie występują naturalnie w środowisku, są one syntetyzowane z zastosowaniem dwóch technik/procesów. Jeden polega na bombardowaniu atomów metalu (tarczy) wiązką jąder innego metalu – „zimna fuzja". Druga polega na bombardowaniu aktynowca (tarczy) wiązką jąder pierwiastka lekkiego – jest to tzw. „gorąca fuzja". Terminy „gorący" i „zimny" odnoszą się do ilości energii wytwarzanej w wyniku zderzenia. Proces „gorącej fuzji" charakteryzuje się większą wydajnością otrzymania atomów pierwiastków o liczbie atomowej 104 i większej, niż proces „zimnej fuzji". Niezależnie od tego, czy zachodzi „gorąca", czy też „zimna fuzja", otrzymywanie nowych pierwiastków przebiega w ogromnie wysokich temperaturach.

Pierwsze, i do tej pory niepotwierdzone, doniesienia o otrzymaniu pierwiastka 113 – *ununtrium* (Uut) pochodzą ze stycznia i marca 1999 roku. Współpracujące zespoły ze Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych (Joint Institute



Widmo emisyjne renu (https://pl.wikipedia.org/wiki/Ren_(pierwiastek))

8 Mimo to wyniki badań Kimury i tak przedostały się do niektórych japońskich mediów informacyjnych.

eprasa.pl f8d47e6031

for Nuclear Research (JINR)) w Dubnej i z *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) w Livermore przeprowadziły dwa eksperymenty bombardowania tarcz plutonowych zawierających izotopy o A = 244 i 242 jonami wapnia-48. W pierwszym przypadku miał powstać izotop ^{290}Uut, zaś w drugim ^{287}Uut.

W roku 2004 dwa niezależnie pracujące od siebie zespoły: rosyjsko-amerykański[9] i japoński (kierowany przez Kōsuke Moritę)[10] uzyskały atomy pierwiastka 113 na drodze różnych procesów.

Zespół japoński wykorzystał proces „zimnej fuzji", w której otrzymał jeden atom nowego pierwiastka:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{70}_{30}\mathrm{Zn} \rightarrow ^{278}_{113}\mathrm{Nh} + ^{1}_{0}\mathrm{n}$$

Jako ciekawostkę można dodać, że podczas trwającego 80 dni eksperymentu 2,8 biliona (2,8x10^{12}) jąder cynku na sekundę uderzało w tarczę bizmutową; jądra cynku były przyspieszone do prędkości 30 000 km/s (10% prędkości światła).

Zespół rosyjsko-amerykański zastosował proces „gorącej fuzji", w którym bombardowano tarczę amerykową jonami wapnia. Uzyskano w ten sposób cztery atomy pierwiastka 115 (nazwanego później *moskowem*; Mc), a dokładnie: trzy atomy izotopu ^{288}Mc i jeden atom ^{287}Mc. Uległy one rozpadowi alfa tworząc atomy pierwiastka 113:

$$^{287}_{115}\mathrm{Mc} \rightarrow ^{283}_{113}\mathrm{Nh} + ^{4}_{2}\mathrm{He},\ ^{288}_{115}\mathrm{Mc} \rightarrow ^{284}_{113}\mathrm{Nh} + ^{4}_{2}\mathrm{He}$$

Naukowcy rosyjscy zaproponowali, aby nazwać go *bekerelem* (Bq); Antoine Henri Becquerel był współodkrywcą zjawiska promieniotwórczości.[11] Nazwy *nipponium* nie można było już użyć do nazwania innego/nowego pierwiastka, zatem naukowcy z Japonii rozważali różne nazwy: *japonium/japanium* (Jp / Jn) – pokazanie osobom nie będącym japończykami, związku pierwiastka z Japonią[12], *nishinanium* (Nh) – na cześć fizyka jądrowego Yoshio Nishiny, *wakonium* – od nazwy miasta Wako, gdzie znajduje się RIKEN, *yamatonium* – od dawnej nazwy miasta Wako – Yamatocho lub *rikenium* (Rk) – na cześć instytutu RIKEN.[13]

Ostatecznie IUPAC i IUPAP[14] wspólnie przyznały pierwszeństwo odkrycia zespołowi z Japonii[15] i w 2016 roku IUPAC zalecił, a następnie zatwierdził, zaproponowaną przez zespół Mority, nazwę *nihonium* (Nh). W uzasadnieniu czytamy, że nazwą tą oddano cześć Japonii i wyrażono szacunek dla ofiar katastrofy elektrowni jądrowej Fukushima I oraz odkryciu Ogawy. Komisja Terminologii Chemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego zaleciła i zatwierdziła polską nazwę pierwiastka *nihon*.

Fragment deptaka *Ulica Nihonium* i tablica przy zachodniej bramie RIKEN (https://ja.wikipedia.org/wiki/ニホニウム)

Po przyznaniu palmy pierwszeństwa zespołowi z RIKEN miasto Wakō zbudowało *Ulicę Nihonium* – deptak o długości około 1,1 km ze stacji Wakō do zachodniej bramy Instytutu RIKEN. W około 10-metrowych odstępach umieszczono 118 tabliczek z symbolami pierwiastków od 1 do 118 oraz jedną dużą tablicę (przy bramie Instytutu) z symbolem *Nh* dla nihonium.

Znanych jest sześć izotopów nihonu; istnienie dwóch ^{287}Nh i ^{290}Nh nie jest pewne. Podstawowe informacje zawarto w tabeli.

Dokładna masa atomowa najtrwalszego izotopu wynosi 286,18246 u. Zgodnie z wynikami teoretycznych badań wyspy stabilności powinien istnieć izotop ^{297}Nh z okresem półtrwania wynoszącym ponad rok.

Opis budowy atomu nihonu i właściwości substancji należy poprzedzić wyrażeniami: **przewidywany, prawdopodobny, oszacowany, przypuszczalny, ma być, powinien**. Poniżej zestawiamy kilka podstawowych informacji. Nihon ma być w warunkach normalnych ciałem stałym o temperaturze topnienia 700 K i temperaturze wrzenia 1430 K. Gęstość w stanie stałym (w temperaturze pokojowej) ma wynosić 16 g/cm^3, a objętość molowa 18 cm^3. Entalpię topnienia i entalpię parowania szacuje się odpowiednio na 7,61 kJ/mol i 130 kJ/mol, zaś entalpię sublimacji na około 150 kJ/mol.

Prawdopodobna konfiguracja elektronowa atomu nihonu w stanie podstawowym to [Rn]5f^{14}6d^{10}7s^{2}7p^1. Szacowane wartości pierwszych pięciu energii jonizacji wynoszą odpowiednio: 705 kJ/mol[16], 2240/2310 kJ/mol, 3020 kJ/

9 Jego członkowie prowadzili badania w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej i *Lawrence Livermore National Laboratory* w Livermore; pierwszy raport został złożony w sierpniu 2003 roku.

10 Jego członkowie prowadzili eksperyment w *Institute of Physical and Chemical Research* (RIKEN) w Wakō. Wyniki opublikowano w 2004 roku.

11 W 1903 roku otrzymał, wspólnie z Piotrem i Marią Curie, Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki „w uznaniu nadzwyczajnych zasług w odkryciu spontanicznej promieniotwórczości".

12 Nazwę *japonium/japanium* odrzucono, ponieważ słowo/skrót „Jap" jest uznawane w USA za obraźliwe w stosunku do osób narodowości japońskiej; podobnie „Nip".

13 Czasopismo naukowe *Nature* prowadzi bloga o nazwie „*The Sceptical Chemist*", na którym eksperci przewidują nazwy pierwiastków z uwzględnieniem prawdopodobieństwa ich wystąpienia. Oprócz wspomnianych powyżej, pojawiły się również propozycje „rozrywkowe": *amaterasium* – na cześć bogini słońca Amaterasu, *enenraium* – na cześć yokai (mitycznego stworzenia-potwora) dymnego EnEnra/EnraEnra oraz *godzill(a)ium* – na cześć potwora Godzilla/Gojira.

14 Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej.

15 Lekkie izotopy nihonu uzyskane przez zespół z RIKEN przekształcały się podczas rozpadów alfa w dobrze zbadane izotopy, w szczególności w ^{266}Bh. Ciężkie izotopy nihonium uzyskane przez zespół rosyjsko-amerykański ulegały przemianom alfa poprzez nowe, nigdy wcześniej nieobserwowane izotopy.

16 Wartość ta jest znacznie wyższa od wartości pierwszej energii jonizacji talu (589,4 kJ/mol)

eprasa.pl f8d47e6031

izotop	okres półtrwania		sposób rozpadu	produkt rozpadu	energia rozpadu [MeV]	rok otrzymania	metoda otrzymania
	NuDat3.0	NUBASE2020					
^{278}Nh	1,4 s	2,3 ms	α	^{274}Rg	11,8	2004	^{209}Bi(^{70}Zn,n)
^{282}Nh	73 ms	140 ms	α	^{278}Rg	10,0	2006	^{237}Np(^{48}Ca,3n)
^{283}Nh	70 ms	140 ms	α	^{279}Rg	10,6	2004	^{287}Mc(—,α)
^{284}Nh*	0,82 s	0,97 s	α	^{280}Rg	10,3	2003/2004	^{288}Mc(—,α)
^{285}Nh	2,1 s	4,6 s	α	^{281}Rg	10,0	2010	^{289}Mc(—,α)
^{286}Nh	**9,5 s**	**12 s**	α	^{282}Rg	9,7	2010	^{290}Mc(—,α)
^{287}Nh(?)		5,5 s**	α	^{283}Rg	9,3	1999	^{287}Fl(e^-,ν_e)
^{290}Nh(?)	2 s	8 s	α	^{286}Rg		1998/1999	^{290}Fl(e^-,ν_e)

* Izotop ten ulega również w niewielkim procencie (ok. 3%) wychwytowi elektronu dając ^{284}Cn.
** Wartość podana w NUBASE 2003

Kōsuke Morita – kierownik zespołu, który uzyskał nihon (https://en.wikipedia.org/wiki/Nihonium)

mol, 4380 kJ/mol i 5640 kJ/mol. Wielkość promienia atomowego szacuje się na 170 pm, zaś kowalencyjnego na 172–180 pm. Jest on taki sam jak promień talu, ze względu na efekty relatywistyczne (dotyczące orbitali 7s i 7p). Oczekuje się, że nihon będzie wykazywał mniejszą reaktywność niż tal (podpowłoka 7s w atomie nihonu wykazuje większą stabilizację niż podpowłoką 6s w atomie talu). Przewiduje się, że będzie występować na -I, +I, (+II,) +III i +V stopniach utlenienia, z których najbardziej stabilny ma być +I. Standardowy potencjał redukcji dla układu Nh^+/Nh ma wynosić E^o = +0,6 V. Nihon winien wykazywać cechy metalu szlachetnego (zbliżone do srebra). Powinien charakteryzować się największą elektroujemnością spośród pierwiastków metalicznych grupy 13. Atom nihonu może przyjąć elektron przechodząc na -I stopień utlenienia (wykazuje właściwości zbliżone do właściwości astatu) i tworzyć sole – nihonki, zawierające anion Nh^-. Obliczono, że powinowactwo elektronowe nihonu powinno być najwyższe w grupie 13. i wynosić 66,6 kJ/mol (wielkość ta dla talu i astatu wynosi odpowiednio: 31,7 kJ/mol i 233 kJ/mol).

Z prostych związków binarnych na +I stopniu utlenienia powinny istnieć: wodorek NhH, tlenek Nh_2O, fluorek NhF, chlorek NhCl, bromek NhBr i jodek NhI. Chlorek powinien rozpuszczać się w nadmiarze kwasu solnego lub roztworu amoniaku. Kation Nh^+ (podobnie jak Ag^+) w roztworze wodnym winien hydrolizować do amfoterycznego tlenku, który ma być rozpuszczalny w wodnym roztworze amoniaku i słabo rozpuszczalny w wodzie (wodorotlenek NhOH może nie istnieć lub być bardzo nietrwałym i jednocześnie słabym wodorotlenkiem). Jon Tl^+ tworzy w tych warunkach silnie zasadowy wodorotlenek (TlOH).

Na +III stopniu utlenienia powinny istnieć: NhH_3, NhF_3 i $NhCl_3$ (cząsteczki powinny mieć kształt litery T) oraz $NhBr_3$ i NhI_3 (cząsteczki powinny być płaskie trygonalne) oraz Nh_2O_3. Związki na +III mają być niestabilne i będą ulegać reakcji: $NhX_3 \rightarrow NhX + X_2$. Jednak +III stopień utlenienia ma być stabilizowany w wyniku tworzenia jonów kompleksowych NhF_4^- i $NhCl_4^-$. Na +V stopniu utlenienia będą prawdopodobnie istnieć NhH_5 i NhF_5 a ich cząsteczki będą mieć kształt piramidy tetragonalnej. Oba związki będą wysoce niestabilne i ulegać reakcji: $NhX_5 \rightarrow NhX_3 + X_2$. Podobnie jak dla +III stopnia utlenienia stabilizacja będzie prawdopodobna po utworzeniu jonów kompleksowych NhF_6^-.

Przykład nipponium i nihona, których nazwy wywodzą się od nazwy jednego kraju nie jest jedyny. Jest jeszcze jedno państwo, którego nazwa została wykorzystana podobnie. Wierzę, że czytelnik nie będzie miał najmniejszego problemu z podaniem jego nazwy. A tak na wszelki wypadek: 31-87.

Dr Romuald Hassa
IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi
im. S. Staszica w Sosnowcu

Literatura

(dostęp do stron internetowych: 2.-10.08.2025)
[1] H K. Yoshihara, „Nipponium as a new element (Z = 75) separated by the Japanese chemist, Masataka Ogawa: a scientific and science historical re-evaluation", Proceedings of the Japan Academy, Ser. B, Physical and Biological Sciences; 2008 July, 84(7), s. 232–245. (https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3666647)
[2] K. Chapman, „Masataka Ogawa and the search for nipponium", Chemistry World, 27 June 2022. (https://www.chemistryworld.com/opinion/masataka-ogawa-and-the-search-for-nipponium/4015784.article)
[3] https://www.webelements.com/nihonium
[4] https://periodic-table.rsc.org/element/113/nihonium
[5] https://www.britannica.com/science/element-113
[6] https://periodic.lanl.gov/113.shtml
[7] Źródła odnoszące się do wartości czasów półtrwania izotopów:
a. F. G. Kondev, M. Wang, W. J. Huang, S. Naimi, G. Audi; The NUBASE2020 evaluation of nuclear properties (PDF); Chinese Physics C; 2021, 45(3): 030001.(https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-1137/abddae)
b. https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/
c. Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, N. D. Kovrizhnykh; New isotope ^{286}Mc produced in the ^{243}Am+^{48}Ca reaction; Physical Review C, 2022, 106, 64306 (https://journals.aps.org/prc/abstract/10.1103/PhysRevC.106.064306)
d. S. Hofmann, S. Heinz, R. Mann, J. Maurer, G. Münzenberg, S. Antalic, W. Barth; Review of even element super-heavy nuclei and search for element 120; The European Physics Journal A.; 2016, 2016, 52. (https://link.springer.com/article/10.1140/epja/i2016-16180-4)
[8] Strony internetowe Wikipedii angielskojęzycznej oraz ich odpowiedniki w językach: polski, niemieckim, francuskim, rosyjskim, japońskim i literatura tam cytowana:
a. https://en.wikipedia.org/wiki/Masataka_Ogawa
b. https://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium#History
c. https://en.wikipedia.org/wiki/Nihonium
d. https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_nihonium
e. https://en.wikipedia.org/wiki/Jap *oraz* https://en.wikipedia.org/wiki/Nip
f. https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity_(data_page) *oraz* https://pl.wikipedia.org/wiki/Molowe_energie_jonizacji_pierwiastk%C3%B3w
g. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_chemical_element_name_etymologies

eprasa.pl f8d47e6031

Cyjanki szkodliwe i dobrotliwe

Joanna Kurek

Istnieją w przyrodzie takie grupy atomów, które w określonej postaci mają właściwości toksyczne, ale występując w innej roli stają się dla nas pożyteczne. Przykładem jest grupa cyjankowa, która może występować w postaci toksycznych połączeń, takich jak cyjanowodór i sole pochodzącego od niego kwasu: cyjanek sodu, potasu czy wapnia. Do pokrewnych połączeń nieorganicznych należy cyjan $(CN)_2$, a także cyjankowe kompleksy metali, w których jon CN^- pełni rolę ligandu. Ugrupowanie -CN, zwane wtedy nitrylowym występuje także w wielu związkach organicznych, których prostym przykładem jest popularny w chemii rozpuszczalnik – acetonitryl CH_3CN. Inne przykłady to witaminy B_{12} (cyjanokobalamina) i B_{17} (amigdalina).

W poniższym opracowaniu zostały ujęte nieorganiczne związki chemiczne zawierające jon cyjankowy $C{\equiv}N^-$, jak również związki organiczne z ugrupowaniem $-C{\equiv}N$, z uwzględnieniem ich zastosowań oraz biologicznego działania na organizm człowieka.

Cyjanowodór, kwas cyjanowodorowy i cyjan

Cyjanowodór HCN to bezbarwna bardzo lotna ciecz (t. wrz. 25,7°C), przechodząca w gaz o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów, którego próg wyczuwalności wynosi 0,002–0,005 mg/dm³ powietrza. Gaz ten miesza się z wodą w dowolnej proporcji, tworząc roztwór słabego (pK_a = 9,36) kwasu cyjanowodorowego (kwasu pruskiego), którego sole – cyjanki metali – są substancjami krystalicznymi.

Mieszaniny par cyjanowodoru z powietrzem są silnie wybuchowe, zachodzi wówczas poniższa reakcja:

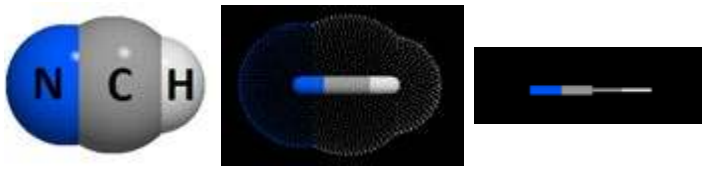
$$4\ HCN + 5\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ N_2 + 4\ CO_2$$

przy czym w procesach ubocznych mogą także powstawać różne tlenki azotu.

Cyjanowodór występuje w produktach termicznego rozkładu związków organicznych zawierających w cząsteczkach atomy azotu. Jest też obecny w dymie powstającym podczas spalania papierosów. Wraz z tlenkiem węgla(II) – czadem powstaje podczas pożarów, gdy płoną wszelkiego rodzaju tworzywa, zawierające w swoim składzie chemicznym azot. Tym samym toksyczne działanie produktów spalania wynika z połączonego działania CO i HCN.

Cząsteczka HCN ma budowę liniową (Rys. 1).

Metody otrzymywania cyjanowodoru zależą od tego, czy dotyczy to skali przemysłowej, czy laboratoryjnej. Na skalę przemysłową otrzymuje się go głównie w procesie Andrussowa, który zachodzi w fazie gazowej w wyniku wysokotemperaturowej reakcji pomiędzy tlenem, amoniakiem i metanem, zmieszanych w odpowiednich proporcjach:



Rys. 1. Wzory przestrzenne cząsteczki HCN, wygenerowane w programie MolInspiration Galaxy 3D generator v2023.08 (on line, dostęp darmowy)

$$2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$$

Alternatywna metoda otrzymywania wykorzystuje reakcję między metanem i amoniakiem:

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3\ H_2$$

W skali laboratoryjnej kwas cyjanowodorowy otrzymuje się poprzez działanie mocnymi kwasami nieorganicznymi na cyjanki metali:

$$2\ KCN + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HCN + K_2SO_4$$
$$NaCN + HCl \rightarrow HCN + NaCl$$

HCN uwalnia się także z jonów kompleksowych $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pod wpływem działania mocnego kwasu:

$$K_3[Fe(CN)_6] + 6\ HCl \rightarrow 6\ HCN + 3\ KCl + FeCl_3$$

Na tej samej zasadzie oparta jest metoda Carla Scheelego, który otrzymywał HCN z błękitu pruskiego $FeK[Fe(CN)_6]$. W każdej z powyższych metod przeprowadza się oddestylowanie powstałego cyjanowodoru, odparowując roztwór pod próżnią. Należy zauważyć, że w roztworach wodnych HCN ulega hydrolizie do nietoksycznego mrówczanu amonu:

$$HCN + 2\ H_2O \rightarrow HCOONH_4$$

Cyjanowodór powstaje także w odpowiednich reakcjach związków organicznych w trzech zaprezentowanych poniżej reakcjach:

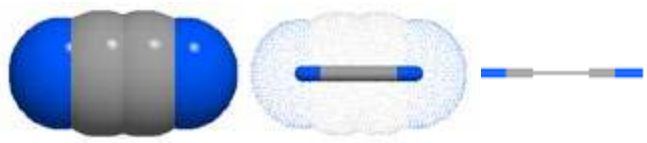
- poprzez ogrzewanie metanolu w temperaturze 600–950°C bez dostępu powietrza z użyciem katalizatora:

$$CH_3OH + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O + 2H_2$$

- w reakcji acetonitrylu z amoniakiem w bardzo wysokiej temperaturze: 1100–1300°C:

$$CH_3CN + NH_3 \rightarrow 2\ HCN + 2\ H_2$$

eprasa.pl f8d47e6031



Rys. 2. Budowa cząsteczki dwucyjanu.

- poprzez termiczny rozkład formamidu w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem:

$HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O$

Cyjan $(CN)_2$ (inaczej dwucyjan), to bezbarwny i trujący gaz, który z punktu widzenia chemii organicznej może być uważany za dinitryl kwasu szczawiowego N≡C-C≡N; jego budowę przestrzenną prezentuje Rys. 2.

Reakcje jego otrzymywania w podwyższonej temperaturze obejmują m. in. następujące procesy, przebiegające w podwyższonej temperaturze:

$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$

$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + (CN)_2$

Cyjanki metali i ich otrzymywanie

Cyjanek potasu (Fot. 1) jest bezbarwnym ciałem stałym i tworzy higroskopijne kryształy o strukturze zbliżonej do chlorku sodu (w zależności od temperatury) i o wysokiej temperaturze topnienia 634°C. Jest nietrwały w kontakcie z powietrzem i powoli utlenia się, tworząc cyjanian potasu KOCN. Dobrze rozpuszcza się w wodzie i metanolu, tworząc roztwór o zapachu gorzkich migdałów z powodu częściowego protonowania CN^- do wydzielającego się cyjanowodoru, w wyniku czego roztwór uzyskuje także odczyn zasadowy. Roztwory cyjanków są klasyfikowane jako niebezpieczne dla środowiska wodnego i jako substancje toksyczne w kategorii ostrej 1. i przewlekłej 1.

Cyjanki metali powstają w reakcji cyjanowodoru z roztworem mocnej zasady, np.:

$HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$

Można je także otrzymywać w wyniku ciągu reakcji, których pierwszym etapem jest tworzenie amidku sodu lub innego metalu alkalicznego. Redukcja amidku węglem drzewnym prowadzi do powstania najpierw cyjanamidu sodu, który w toku dalszej redukcji przechodzi w NaCN:

$2\ NH_3 + 2\ Na \rightarrow 2\ NaNH_2 + H_2^{\uparrow}$

$2\ NaNH_2 + C \rightarrow Na_2CN_2 + 2\ H_2^{\uparrow}$

$Na_2CN_2 + C \rightarrow 2\ NaCN$

Alternatywna metoda otrzymywania cyjanków wykorzystuje reakcję między mocznikiem i K_2CO_3, z których w wysokiej temperaturze powstaje cyjanian potasu KOCN, redukowany następnie węglem do KCN:

$KOCN + C \rightarrow KCN + CO$

Fot. 1. Fiolka z cyjankiem potasu.

Fot. 2. Fiolki z $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_3[Fe(CN)_6]$

Kwas tiocyjanowy i tiocyjaniany

Kwas tiocyjanowy (rodanowodorowy) HSCN zawiera w swojej cząsteczce dodatkowo atom siarki. Należy do kwasów słabych i jest niestabilny. Występuje w czystej postaci jako oleista ciecz. W rozcieńczonych roztworach jest znacznie bardziej stabilny, gdzie następuje jego dysocjacja do kationu wodorowego H^+ i anionu tiocyjankowego $^-$S-C≡N. Znacznie bardziej stabilne są także jego sole – tiocyjaniany, zwane też rodankami, takie jak tiocyjanian potasu KSCN, amonu NH_4SCN czy wapnia $Ca(SCN)_2$.

Nieorganiczne związki kompleksowe z ligandami cyjankowymi

Cyjanki są ligandami silnego pola (w ramach teorii pola ligandów) i dlatego tworzą z reguły niskospinowe, trwałe związki kompleksowe z metalami przejściowymi. Wolna para elektronowa na atomie azotu grupy cyjankowej umożliwia utworzenie połączeń także z drugim kationem metalu: $M_1{-}C{=}N{-}M_2$, co oznacza, że CN^- jest ligandem mostkującym.

Typowymi połączeniami kompleksowymi tego typu są jony $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$, tworzące np. heksacyjanożelazian(II) i heksacyjanożelazian(III) potasu (Fot 2).

Skoordynowane wokół kationów żelaza(II) i (III) aniony CN^- znajdują się w strukturze wspomnianego wyżej błękitu pruskiego (lub błękitu Turnbulla), stanowiącego zatem tzw. związek o mieszanej wartościowości.

W Tabeli 1 zestawiono przykładowe związki kompleksowe zawierające ligandy cyjankowe, wraz z nazwami i barwami tych połączeń.

Połączenia organiczne zawierające grupę -C≡N

Kowalencyjne związki organiczne zawierające grupę cyjanową połączoną pojedynczym wiązaniem z atomem węgla z fragmentu organicznego, nazywane nitrylami, mają wzór ogólny:

R-C≡N

Nazwy tych związków tworzy się od nazw odpowiednich organicznych kwasów karboksylowych, które w cząsteczce zawierają tyle samo atomów węgla, ile zawiera

eprasa.pl f8d47e6031

Tabela 1. Przykładowe związki kompleksowe zawierające -C≡N

Wzór związku kompleksowego	Nazwa
$(NH_4)[Pt(CN)_4]\cdot H_2O$	tetracyjanoplatynian(II) amonu czerwony
$NH_4[Au(CN)_2]$	dicyjanozłocian(I) amonu bezbarwny
$NH_4[Au(CN)_4]\cdot H_2O$	tetracyjanozłocian(III) amonu woda 1/1 pomarańczowo-czerwony
$(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	heksacyjanożelazian(II) amonu woda 1/3 żółty
$(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) amonu czerwony
$Mg_2[Fe(CN)_6]\cdot 12H_2O$	heksacyjanożelazian(II) magnezu woda 1/12 jasnożółty
$Cu_2[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$	heksacyjanożelazian(II) miedzi (hydrat) czerwono-brunatny
$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) potasu jasnożółty
$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) potasu czerwony
$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (lub $KFe^{III}[Fe(CN)_6]$)	heksocyjanożelazian(II) żelaza(III) ciemnoniebieski (błękit pruski)
$Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$	heksacyjanożelazian(III) żelaza(II) ciemnoniebieski (błękit Turnbulla)
$Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) żelaza(III) zielony (zieleń berlińska)
$Na_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) żelaza(II) sodu / potasu biały (biel pruska)

dany nitryl, wliczając w to atom węgla w grupie −C≡N. Do najprostszej cząsteczki z tej grupy należy zaliczyć wspomniany wyżej acetonitryl CH_3CN, czyli nitryl kwasu etanowego (octowego). W tetracyjanometanie $C(CN)_4$ z atomem węgla związane są 4 grupy cyjanowe.

Połączenia te dotyczą również organicznych kwasów aromatycznych, a najprostszy z nich to $C_6H_5{-}C{\equiv}N$ – nitryl kwasu benzoesowego, czyli benzonitryl.

W chemii węglowodanów istnieje ciekawa reakcja służąca skracaniu łańcucha węglowego. Jest to degradacja Wohla, w której w pośrednim etapie dochodzi do wytworzenia grupy cyjanowej na pierwszym atomie węgla aldozy – tworzy się cyjanohydryna, a następnie jej odłączeniu od cząsteczki. W podanym niżej przykładzie następuje przekształcenie aldoheksozy do aldopentozy (Rys. 3).

Inną reakcją w chemii węglowodanów zachodzącą z udziałem HCN, będącą tym razem reakcją wydłużania łańcucha, jest metoda Kilianiego-Fischera. Przykładowo, gdy reakcji ulega D-arabinoza w obecności HCN, powstają dwie cyjanohydryny, w drugim etapie iminy, a w końcowym efekcie dwie aldoheksozy (epimery): D-glukoza i D-mannoza (Rys. 4).

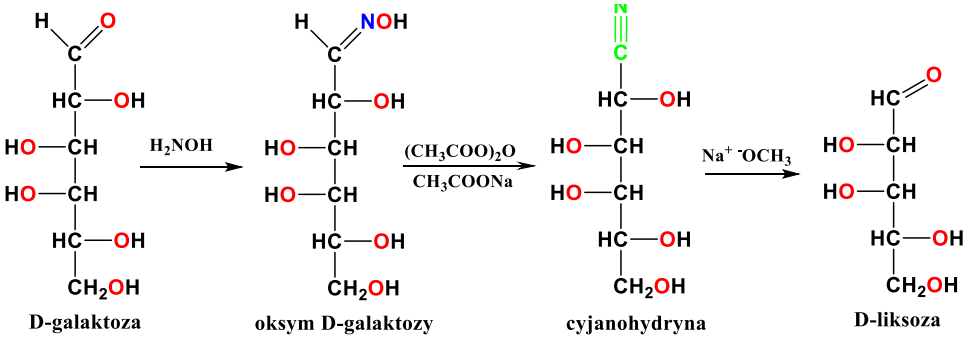
Grupa cyjanowa może być kowalencyjnie związana także z innymi niż węgiel atomami, jak np. w cyjanku trimetylosililu $(CH_3)_3Si{-}C{\equiv}N$ – z atomem krzemu, w azydku cyjanu $N_3{-}C{\equiv}N$ – z atomem azotu, a w tricyjanku fosforu $P({-}C{\equiv}N)_3$ – z atomem fosforu.

Toksyczne działanie cyjanków

Cyjanowodór jest uznawany za jedną z najsilniejszych dotychczas znanych trucizn. Śmiertelna dawka dla człowieka wynosi 200–300 mg. Zarówno cyjanowodór, jak i cyjanki działają silnie drażniąco na skórę i błony śluzowe. Wszystkie te postacie łatwo się wchłaniają do organizmu poprzez skórę, drogi oddechowe oraz z przewodu pokarmowego. W przypadku ostrego narażenia na cyjanowodór lub cyjanki proces zatrucia u ludzi zachodzi w trzech fazach, w których występują następujące objawy: duszność, drgawki i porażenie. Zgodnie z podstawową charakterystyką chemiczną, toksyczność połkniętych cyjanków zależy także od kwaśności soku żołądkowego, decydującej o stopniu wytworzenia cyjanowodoru.

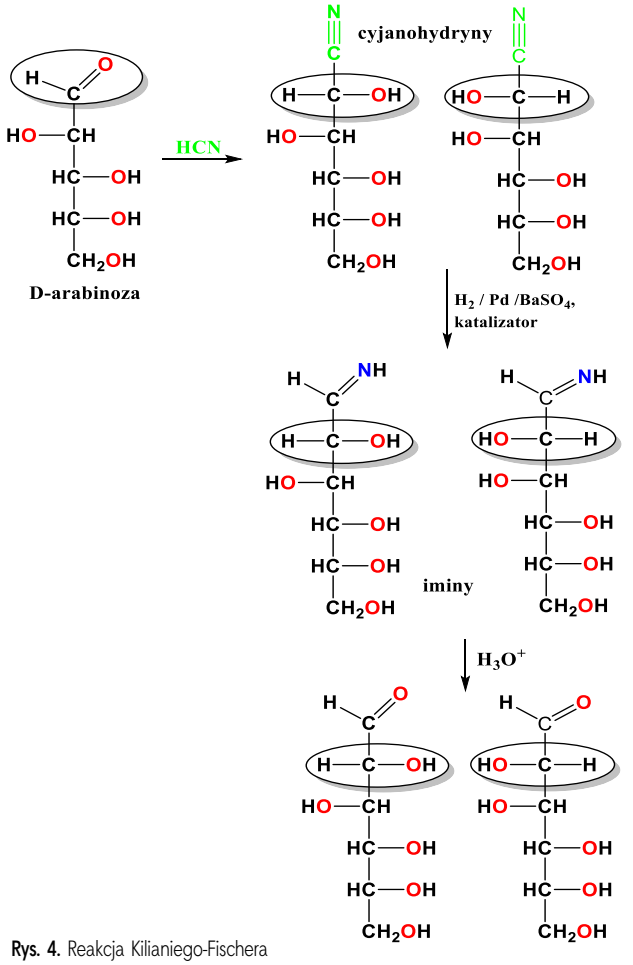
Toksyczność cyjanków wynika także z ich silnych zdolności kompleksotwórczych, gdyż potrafią wiązać się z jonami miedzi i żelaza, obecnymi w cząsteczkach kluczowych enzymów w łańcuchu oddechowym, wywołując ich inaktywację. Dokładny mechanizm toksycznego działania cyjanku polega w tym przypadku na łączeniu się z jonem żelaza oksydazy cytochromowej, która jest kluczowym enzymem łańcucha oddechowego. Połączenie to powoduje zablokowanie oddychania wewnątrzkomórkowego i wzrost syntezy kwasu mlekowego. W efekcie dochodzi do silnego niedotlenienia komórek i ich obumierania. Poza wspomnianą oksydazą cytochromową cyjanki łączą się także z innymi enzymami, takimi jak: dekarboksylaza glutaminianowa, dehydrogenaza bursztynianowa, katalaza, peroksydaza, oksydaza ksantynowa, anhydraza węglanowa, przez co powodują dodatkowe zaburzenia w metabolizmie komórek.

W przypadku zatrucia cyjankiem potasu lub cyjanowodorem do ratowania stosuje się: kortyzon, węgiel aktywny,



Rys. 3. Schemat reakcji degradacji Wohla D-galaktozy.

eprasa.pl f8d47e6031



Rys. 4. Reakcja Kilianiego-Fischera z udziałem D-arabinozy

azotan(III) sodu, azotan(III) izoamylu, 4-(dimetyloamino)-fenol, tiosiarczan sodu, a także hydroksykobalaminę (naturalną formę witaminy B_{12}) jako leki z wyboru. Obecnie wiadomo, że połączenie jonów cyjankowych z oksydazą jest odwracalne, jednak kluczowym elementem jest czas, jaki upłynie, zanim poszkodowany uzyska pomoc. Im szybciej zatem zostanie podana odtrutka, tym większe są szanse na odratowanie poszkodowanego nawet z ciężkiego zatrucia.

Zastosowania praktyczne cyjanków

Mimo toksycznego działania cyjanki znajdują w przemyśle zastosowanie jako substancja wyjściowa – substrat w produkcji niektórych tworzyw sztucznych, barwników, i leków. Cyjanki mają też zastosowanie w procesie hartowania metali, przy wydobywaniu złota, w galwanotechnice. Poza tym wykorzystuje się je w produkcji pestycydów, fungicydów, insektycydów i herbicydów.

Cyjanki oraz związki kompleksowe zawierające jony cyjankowe stosowane są także szeroko w analizie chemicznej. Co może być zaskakujące, żelazocyjanki są składnikami stosowanymi jako dodatki do żywności pod symbolami E535-538. Żelazocyjanek sodu $Na_4[Fe(CN)_6]$ (E535), żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ (E536) oraz żelazocyjanek wapnia $Ca_2[Fe(CN)_6]$ (E538) są używane jako antyzbrylacze w soli kuchennej. W małych ilościach, w jakich występują w postaci tych dodatków, żelazocyjanki (heksacyjanożelaziany(II)) są uważane za bezpieczne i dlatego dopuszczone do spożycia. Jednak jest to nadal ten sam związek chemiczny, który w kontakcie z sokiem żołądkowym zawierającym kwas solny uwalnia trujące jony cyjankowe CN^-.

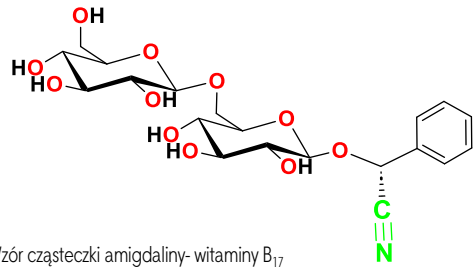
Podczas II wojny światowej cyjanowodór, którym nasycana była ziemia okrzemkowa, produkowany pod nazwą Cyklon B, służył do zabijania więźniów osadzonych w niemieckich obozach zagłady. Obecnie zaliczany jest do ogólnotrujących środków trujących i został wpisany do wykazu 3. Konwencji o zakazie broni chemicznej.

Jony i grupy cyjankowe w związkach naturalnych

Jon cyjankowy czy też grupa cyjanowa występują naturalnie w przyrodzie dwojako: jako produkt uboczny metabolizmu niektórych mikroorganizmów, takich jak algi, grzyby i bakterie, a także w roślinach cyjanogennych i ich nasionach. Ugrupowanie to obecne jest w pestkach owoców, takich jak jabłka, brzoskwinie, śliwki, czereśnie i morele, migdałach oraz w roślinach, takich jak bambus i maniok – w formie związanej w postaci amigdaliny, zwanej także witaminą B_{17} (Rys. 5, Fot. 3).

W 2000 r. pojawiły się doniesienia londyńskich badaczy o antynowotworowym działaniu owej witaminy, przy czym badania dotyczyły manioku – rośliny o nazwie kassawa, oznaczającej także mączkę z jej bulw. W takiej postaci witamina ta jest naturalnym źródłem grupy cyjankowej. Okazało się wówczas, że rośliny tworzą ten związek w celu niszczenia własnych nowotworów i stąd powstało przypuszczenie, że również u ludzi cyjanek w odpowiednich ilościach mógłby powodować analogiczne działanie. Obecnie dostępne są preparaty będące ekstraktami olejowymi z pestek moreli pospolitej (*Prunus armeniaca L.*), zawierające tę witaminę, którym przypisuje się wspieranie układu odpornościowego człowieka.

Kolejną witaminą mogącą zawierać ugrupowanie CN jest kobalamina – **witamina B_{12}** (Rys. 6), związek



Rys. 5. Wzór cząsteczki amigdaliny- witaminy B_{17}

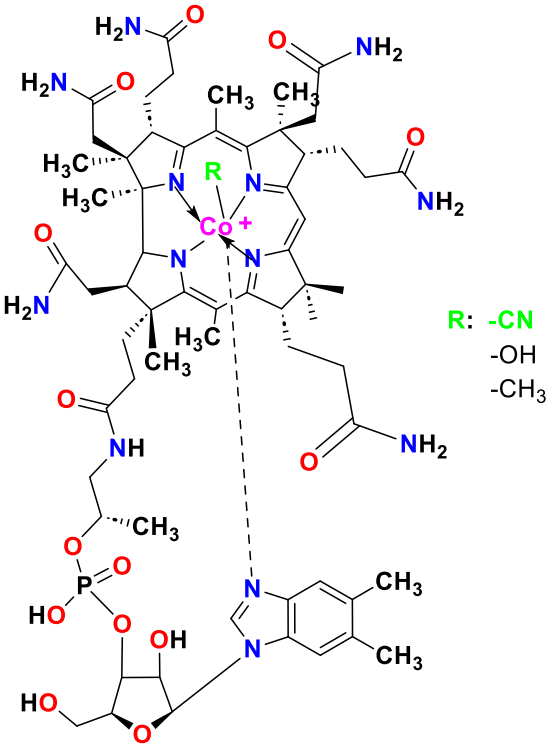
Fot 3. Płatki migdałów

eprasa.pl f8d47e6031

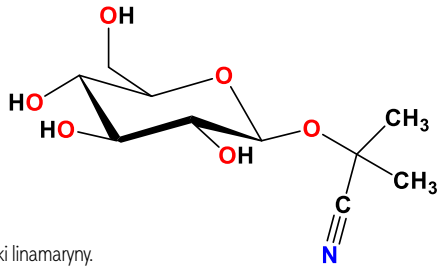
zawierający w cząsteczce jon kobaltu(III), który może zmieniać stopień utlenienia do wartości II i I, przez co działanie witaminy ulega modyfikacjom. Podstawnikiem –R w cząsteczce kobalaminy może być np. grupa metylowa $–CH_3$ lub hydroksylowa –OH czy cyjankowa -CN i w tym ostatnim przypadku związek nosi nazwę cyjanokobalaminy, będącej syntetyczną wersją witaminy B_{12}. Niedobór tej witaminy wywołuje niedokrwistość lub uszkodzenie nerwów, jest ona także niezbędna w procesach podziałów komórkowych i wytwarzaniu zdrowych czerwonych krwinek oraz w tworzeniu mieliny będącej składnikiem osłony włókien nerwowych. Ponadto, jej działanie związane jest z metabolizmem białek i tłuszczów.

Kolejnym przykładem związku zawierającego grupę cyjanową jest **linamaryna** o strukturze cząsteczki zobrazowanej na Rys. 7 i o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{17}NO_6$. Występuje ona naturalnie w liściach i korzeniach roślin, takich jak maniok, fasola i len.

Pod wpływem enzymów i flory jelitowej w jelicie człowieka linamaryna i jej metylowany odpowiednik **lotaustralina** (opisana poniżej) mogą rozkładać się na cyjanowodór. Z tego powodu wykorzystanie roślin zawierających znaczne ilości linamaryny w żywności wymaga intensywnego przygotowania i detoksykacji. Po spożyciu i wchłonięciu linamaryna jest szybko wydalana z moczem, a sam glikozyd nie wydaje się toksyczny w ostrym stopniu. Spożywanie produktów z manioku o niskiej zawartości linamaryny jest powszechne w nizinnych regionach tropikalnych. Jednak spożywanie żywności przygotowanej z niedostatecznie przetworzonych korzeni manioku o wysokiej zawartości linamaryny wiąże się z toksycznością pokarmową, szczególnie z chorobą górnego neuronu ruchowego, znaną jako konzo w populacjach afrykańskich, u których została po raz pierwszy opisana przez Trolliego. Uważa się jednak, że toksyczność ta jest wywołana działaniem cyjanohydryny acetonu, produktu rozpadu linamaryny.



Rys. 6. Wzór cząsteczki kobalaminy



Rys. 7. Budowa cząsteczki linamaryny.

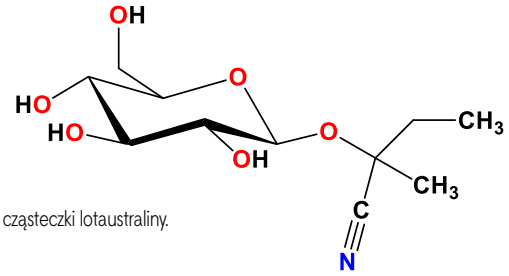
Powstawanie cyjanku z linamaryny zachodzi pod wpływem działania linamarazy, enzymu naturalnie występującego w ścianach komórkowych manioku. Ze względu na to, że powstające pochodne cyjanku są lotne, metody przetwarzania, które powodują taką ekspozycję, są powszechnym, tradycyjnym sposobem przygotowywania potraw z manioku, po długotrwałym blanszowaniu, gotowaniu lub fermentacji. Produkty spożywcze wytwarzane z manioku obejmują garri (prażone bulwy manioku), fufu o konsystencji owsianki, ciasto agbelima z mąki maniokowej.

Lotaustralina

Lotaustralina (Rys. 8) o wzorze sumarycznym $C_{11}H_{19}NO_6$ to glikozyd cyjanogenny metyloetyloketonu, występujący w niewielkich ilościach w australijskiej koniczynie bobowatej (*Lotus australis*), manioku jadalnym (*Manihot esculenta*), fasoli lima (*Phaseolus lunatus*), różeńcu różowym (*Rhodiola rosea*) i koniczynie białej (*Trifolium repens*), a także w innych roślinach. Lotaustralina jest strukturalnie spokrewniona z linamaryną, glukozydem cyjanohydryny acetonu, również występującym w tych roślinach. Zarówno lotaustralin, jak i linamaryna mogą być hydrolizowane przez enzym linamarazę, tworząc glukozę i prekursor toksycznego związku cyjanowodoru.

Związki cyjanowe w chrzanie

Rośliną rosnącą w naszym klimacie, która zawiera w swoim składzie cyjanki i tiocyjaniany, powstające w wyniku metabolizmu *glukozylanów*, jest chrzan, a ściślej korzeń chrzanu (Fot. 4). Zawiera on w sobie cenną różnorodność związków organicznych, z których część działa jak naturalne antybiotyki. Ich ilość uzależniona jest od odmiany i typu chrzanu – im mniejsza średnica korzenia, tym większa jest ich zawartość. Glukozylany ulegają rozkładowi do izotiocyjanianów: izotiocyjanianu fenetylu i izotiocyjanianu allilu, które nadają chrzanowi niepowtarzalny ostry smak (także musztardom i wasabi) i zarazem



Rys. 8. budowa cząsteczki lotaustraliny.

eprasa.pl f8d47e6031

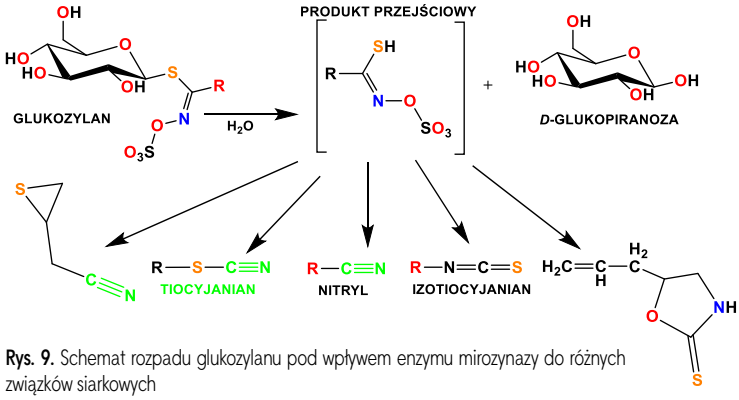
Fot. 4. Różne rodzaje chrzanu: korzeń, chrzan tarty i chrzan japoński wasabi

to właśnie one wykazują prozdrowotne właściwości chrzanu, zmniejszając prawdopodobieństwo choroby nowotworowej (Rys. 9).

Głównym składnikiem chrzanu jest olejek gorczyczny, którego zasadniczym aktywnym składnikiem jest *synigryna,* związek z grupy glukozylanów. W procesie hydrolizy sinigryny, np. podczas żucia rośliny *w obecności enzymu mirozynazy*, do organizmu dostarczane są różne związki siarki. Uproszczoną reakcję przedstawia poniższe równanie reakcji (Glc = β-D-glukopiranoza):

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(S{-}Glc){=}N{-}O{-}SO_3K + H_2O \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N{=}C{=}S + Glc{-}OH + KHSO_4$$

Reakcja powstawania izotiocyjanianu allilu z synigryny



Rys. 9. Schemat rozpadu glukozylanu pod wpływem enzymu mirozynazy do różnych związków siarkowych

Podsumowanie

Jak się okazuje, istnieją w naszym otoczeniu takie substancje, które w zależności od tego, jak zbudowane są ich cząsteczki posiadające grupę –C≡N czy jon $C{\equiv}N^-$, mogą albo korzystnie oddziaływać na organizm człowieka, albo być trucizną. Związki te występują w prostych, ale też w bardziej złożonych formach. Zatem warto unikać tych postaci połączeń CN, które są dla nas niekorzystne, a zwracać uwagę na te, które są dla nas korzystne, jak witamina B_{12}, o ile jest dostarczana w odpowiedniej ilości. Cyjanki znajdują różnorodne zastosowania w różnych dziedzinach życia, a w odpowiedniej formie są wręcz niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu.

Eksperyment 1. Tworzenie błękitu pruskiego

Odczynniki
– chlorek żelaza(III)
– woda destylowana
– $K_4[Fe(CN)_6]$

Sprzęt
– 2 małe zlewki poj. 50 cm^3
– statyw do probówek
– probówki

Błękit pruski powstaje w wyniku zmieszania równomolowych ilości dobrze rozpuszczalnej soli żelaza(III) i heksacyjanożelazianu(II) potasu, zgodnie z poniższym równaniem reakcji w zapisie jonowym skróconym:

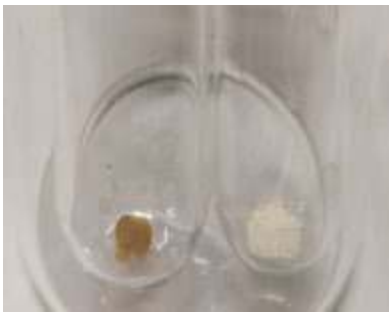
$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

niebieski osad (błękit pruski)

Alternatywne równanie reakcji, wynikające z wyników badań struktury błękitu pruskiego:

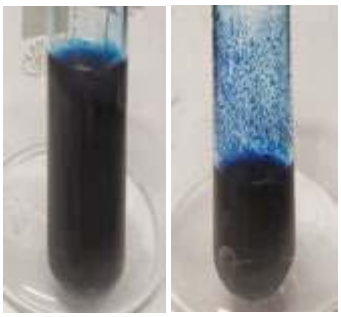
$$K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]$$

Do jednej z probówek wsypać chlorek żelaza(III) (lub inną rozpuszczalną sól żelaza(III)), a do drugiej – kryształki $K_4[Fe(CN)_6]$, dodać do każdej po około 1 cm^3 wody destylowanej i rozpuścić w niej obie próbki. Następnie wlać roztwór z jednej probówki do drugiej i obserwować powstałe zabarwienie i osad.



$FeCl_3$ $K_4[Fe(CN)_6]$
stałe

$FeCl_3$ $K_4[Fe(CN)_6]$
roztwory



niebieski osad
błękitu pruskiego

eprasa.pl f8d47e6031

Eksperyment 2. Tworzenie błękitu Turnbulla[1]

Odczynniki
– siarczan(VI) żelaza(II)
– woda destylowana
– $K_3[Fe(CN)_6]$

Sprzęt
– 2 małe zlewki poj. 50 cm^3
– statyw do probówek
– probówki

Błękit Turnbulla powstaje w wyniku zmieszania równo molowych ilości dobrze rozpuszczalnej soli żelaza(II) i heksacyjanożelazianu(III) potasu zgodnie z poniższym równaniem reakcji w zapisie jonowym skróconym:

$$3\ Fe^{2+} + 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

niebieski osad (błękit Turnbulla)

Do jednej z probówek wsypać siarczan(VI) żelaza(II) (lub inną sól żelaza(II)), a do drugiej $K_3[Fe(CN)_6]$, wlać po około 1 cm^3 wody destylowanej i rozpuścić w niej obie próbki. Następnie wlać roztwór z jednej probówki do roztworu w drugiej i obserwować powstałe zabarwienie i osad.

$FeSO_4$ $K_3[Fe(CN)_6]$
stałe

$FeSO_4$ $K_3[Fe(CN)_6]$
roztwory

niebieski osad
błękitu Turnbulla

Zadanie 1.

Dla procesu Andrussowa zachodzącego zgodnie z podanym w artykule równaniem reakcji, oblicz ile dm^3 cyjanowodoru powstanie (przy założeniu 100% wydajności), gdy eksperymentator ma do dyspozycji 30 dm^3 metanu. Oblicz, jakie objętości pozostałych gazów są potrzebne przy założeniu, że reakcja będzie zachodzić w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Odpowiedź: $2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$
potrzeba 30 dm^3 amoniaku, 45 dm^3 tlenu, powstanie 30 dm^3 cyjanowodoru

Zadanie 2.

Jednorazowa dawka śmiertelna HCN dla człowieka o masie 60 kg wynosi ok. 50–60 mg. Oblicz, z ilu gramów linamaryny po zhydrolizowaniu powstanie odpowiadająca temu zakresowi minimalna toksyczna ilość HCN. Masa molowa linamaryny = 247,25 g/mol.

Odpowiedź: 458 – 549 mg linamaryny.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura

[1] https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.390193.html
[2] Cyjanek potasu (nr 60178) (ang.) – karta charakterystyki produktu Sigma-Aldrich (Merck)
[3] Banea-Mayambu, JP; Tylleskar, T; Gitebo, N; Matadi, N; Gebre-Medhin, M; Rosling, H Geographical and seasonal association between linamarin and cyanide exposure from cassava and the upper motor neurone disease konzo in former Zaire. Trop Med Int Health. 1997. 2 12: 1143–1151.
[4] https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10657.html
[5] Frehner M, Scalet M, Conn EE Pattern of the Cyanide-Potential in Developing Fruits : Implications for Plants Accumulating Cyanogenic Monoglucosides (Phaseolus lunatus) or Cyanogenic Diglucosides in Their Seeds (Linum usitatissimum, Prunus amygdalus). Plant Physiol, 1990. 94, 1, 28–34
[6] J. Sein Anand: Zatrucia cyjankami – I. Stosowanie witaminy B_{12} w leczeniu i prewencji zatrucia cyjankami podczas terapii nitroprusydkiem sodowym. Pomorskie Centrum Toksykologii.
[7] N.F. Zerbe, B.K. Wagner. Use of vitamin B_{12} in the treatment and prevention of nitroprusside-induced cyanide toxicity. Crit Care Med., 21, 3, 465–467. *PMID: 8440119*
[8] Poradnik fizyko-chemiczny, Wydawnictwa naukowo Techniczne Warszawa, 1974.
[9] J. McMurry, Chemia organiczna. Tom 2. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2000.

1 Obecnie uważa się, że błękit pruski i błękit Turnbulla są zasadniczo tożsame chemicznie (oba zawierają mostkowe wiązania C≡N między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+}), różnią się jedynie zawartością zanieczyszczeń i rozmiarami cząstek fazy stałej (przyp. red.)

eprasa.pl f8d47e6031

Narodziny nowej świeckiej tradycji?

Damian Mickiewicz

Tekst zawiera prywatną opinię autora i nie trzeba się z nim zgadzać. Nie ma on też charakteru personalnego i obrażać kogokolwiek. Dotyczy problemu systemowego.

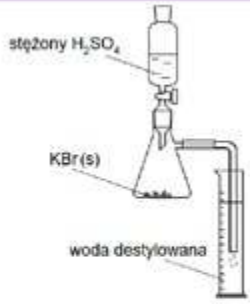
W ostatnich miesiącach sporo uwagi poświęciłem egzaminowi maturalnemu z chemii, a ściślej – kolejnym uchybieniom w zadaniach. Dość szerokim echem w sieci Internet odbiło nagłośnienie całkowicie oderwanego od rzeczywistości zadania numer 8, przypomnijmy jego treść:

Zadanie 8. (0–2)

W celu otrzymania kwasu bromowodorowego przeprowadzono doświadczenie z użyciem zestawu, który zilustrowano rysunkiem obok.

Do kolby stożkowej zawierającej 9,5 g czystego stałego bromku potasu wprowadzono kroplami pewną ilość stężonego kwasu siarkowego(VI). Zaszła reakcja opisana poniższym równaniem.

$$KBr + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HBr$$



W wyniku całkowitego pochłonięcia wydzielonego bromowodoru otrzymano w cylindrze 80 cm^3 kwasu bromowodorowego. Z tego roztworu pobrano próbkę 1,0 cm^3, którą rozcieńczono wodą. Do jej zobojętnienia zużyto 6,9 cm^3 roztworu wodorotlenku potasu o pH = 13.

Oblicz, jaka część użytego w doświadczeniu KBr uległa reakcji z H_2SO_4. Wynik podaj w procentach.

Oto treść moich zastrzeżeń przekazanych do CKE:

„HBr jest gazem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Tak zbudowana aparatura stwarza niebezpieczeństwo zassania cieczy do środka. Chemikom pod tym względem znane są doświadczenia takie, jak fontanna amoniaku czy fontanna chlorowodoru. To samo zjawisko nastąpi w przypadku bromowodoru. Z tego powodu koniec rurki nie może być zanurzony w wodzie.

W prawidłowo zmontowanej aparaturze koniec rurki jest tuż nad cieczą lub zamiast niej jest odwrócony lejek dotykający powierzchni cieczy, jak na poniższym rysunku pochodzącym ze znanej każdemu chemikowi „Preparatyki organicznej" A. I. Vogla (edycja angielska, rok 1974, strona 89). Podobne informacje znajdujemy w najnowszej edycji polskiej (rok wydania 2018, str. 87 i 88).

Pomijając nieodpowiednio dobrane substraty i nieodpowiednią aparaturę, załóżmy, że HBr jest jedynym gazowym produktem reakcji w kolbie. Nawet gdyby wywiązywanie gazowego HBr następowało z taką szybkością, że zassanie cieczy nie nastąpiłoby, to rozpuszczenie CAŁEGO powstałego HBr w wodzie spowodowałoby spadek ciśnienia w kolbie pod koniec reakcji i w rezultacie zassanie cieczy z cylindra.

Dodajmy, że rozpuszczanie gazów jest procesem równowagowym (prawo Henry'ego) i nad roztworem gazu zawsze ustala się jakieś ciśnienie tego gazu. W układzie otwartym gaz będzie więc opuszczał ciecz do otoczenia, podobnie jak w otwartej butelce wody gazowanej. Aby nieodwracalnie absorbować gaz, to zamiast wody destylowanej powinno się użyć zasady sodowej lub potasowej i odpowiedniej aparatury. A tymczasem nie ma ani substratów o odpowiednich właściwościach, ani dostosowanej aparatury, ani ośrodka, w którym gaz byłby nieodwracalnie absorbowany."

Oprócz uwag do tegorocznego arkusza zwróciłem także uwagę na niecne praktyki CKE – zmienianie plików na stronie internetowej bez informacji o tym, że są w nich zmiany. Obecnie na stronie CKE znajduje się… czwarta wersja karty wzorów i stałych fizykochemicznych do formuły 2023! Konsekwencje są takie, że w obiegu są różne wersje tego dokumentu, które różnią się danymi tablicowymi. Poprawiano nie tylko błędne dane, ale zmieniano także inne drobne szczegóły, co świadczy o tym, że wizja tych kart ulegała zmianom w czasie. Wszystko oczywiście bez poinformowania samych zainteresowanych zdaniem matury. Oraz ich nauczycieli.

Wcześniejsza (z u góry) i obecna (na dole) wersja karty wzorów i stałych fizykochemicznych przedstawiają się następująco:

POTENCJAŁ STANDARDOWY REDUKCJI

Równanie reakcji	E°, V
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,800
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,071
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,498
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	–1,676
$Al(OH)_4^- + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	–2,300
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	–2,912
$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	–1,847
$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	0,308
$Br_2(c) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,066
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,423
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,610
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCOOH$	–0,199
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	–3,800
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	–0,403
$Cd(OH)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4OH^-$	–0,658
$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,451

POTENCJAŁ STANDARDOWY REDUKCJI

Równanie reakcji	E°, V
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,800
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,071
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	–1,676
$Al(OH)_4^- + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	–2,310
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,498
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	–2,912
$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	–1,847
$Bi^{3+} + 3e \rightleftharpoons Bi$	0,308
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,066
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,423
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0,61
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HCOOH$	–0,199
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	–2,868
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	–0,403
$Cd(OH)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4OH^-$	–0,658
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,451

eprasa.pl f8d47e6031

Co więcej – jeśli przejrzymy uważnie schematy oceniania, to w niektórych przypadkach odkryjemy, że to nie są te same pliki, które udostępniono w oficjalnym terminie! Błędne rozwiązania zadań obliczeniowych pojawiły się także w zbiorze zadań CKE w 2015 roku. Jakież było moje zdziwienie, gdy chcąc pokazać komuś źle rozwiązane zadanie zobaczyłem zupełnie inne obliczenia niż podane tam wcześniej. Nic dziwnego – obecnie na stronie CKE znajduje się plik utworzony w 2016 roku, choć to zbiór, który oficjalnie pojawił się na początku 2015 roku z myślą o maturzystach, którzy w tym samym roku mieli przystąpić do egzaminu według nowej formuły.

Wracając do „Wybranych wzorów i stałych fizykochemicznych na egzamin maturalny z biologii, chemii i fizyki" należy wskazać, że w obiegu znajdują się co najmniej 3 wersje, a z jednej z nich dowiadujemy się, że najaktywniejszym metalem jest wapń. Do teraz zdarzają się pytania kolejnego zdezorientowanego maturzysty: „dlaczego odpowiedź w zbiorze to lit, skoro wg karty wzorów najaktywniejszy jest wapń?". Gdy widzę takie pytanie, od razu wiem, że ktoś korzysta ze starszej wersji karty wzorów i stałych fizykochemicznych. A o tym: „a na maturze to mamy pisać, że najaktywniejszy jest wapń czy lit?" już nie wspomnę.

Wróćmy jednak do tegorocznego egzaminu maturalnego. Od 2019 roku, wykorzystując swoje prywatne kontakty, zgłaszałem zastrzeżenia do zadań. Jednak w tym roku po raz pierwszy postanowiłem zrobić to oficjalnie na piśmie, a przede wszystkim w sposób publiczny. Tak, by dla wszystkich było jasne, co mi się w tym egzaminie nie podoba i dlaczego. Jego treść jest cały czas dostępna na mojej stronie internetowej i taka została też przesłana bezpośrednio do CKE. To, że tym razem zrobiłem to w sposób jawny, miało swoje uzasadnienie, ale o tym za chwilę.

Jakież było moje zdziwienie, kiedy po 2 tygodniach dostałem odpowiedź z CKE. Pod wiadomością wysłaną z ogólnego adresu… nikt się nie podpisał. Poniżej prezentuję ostatni akapit tej wiadomości.

„Zadania zamieszczone w arkuszu maturalnym z chemii w terminie głównym były skonstruowane poprawnie merytorycznie, a zawarte w nich informacje pozwalały na poprawne rozwiązanie zadań.

Jednocześnie uprzejmie informuję, że do stworzenia każdego arkusza egzaminacyjnego wykorzystywane są wiązki zadań (subtesty), które przeszły taki sam, obwarowany licznymi zasadami proces przygotowania. Wszystkie subtesty zostały opracowane przez ten sam zespół autorów, w tym ekspertów Centralnej Komisji Egzaminacyjnej i okręgowych komisji egzaminacyjnych, którzy od wielu lat zajmują się przygotowywaniem egzaminu maturalnego z chemii. Wszystkie subtesty przeszły przez wnikliwą analizę ekspertów CKE i OKE podczas czterech spotkań wartościujących, dwukrotnie poddane zostały próbnemu zastosowaniu, recenzjom akademickim oraz nauczycielskim osób od lat współpracujących z CKE i OKE, mających zarówno doskonałe rozeznanie w wymaganiach podstawy programowej kształcenia ogólnego, jak również wiedzę i doświadczenie dydaktyczne. Przed przekazaniem arkuszy do druku przeszły one również kilkuetapową weryfikację, w tym kolejną weryfikację pod kątem zgodności zadań z wymaganiami ogólnymi i szczegółowymi określonymi w podstawie programowej kształcenia ogólnego. Weryfikacja zakończyła się formalnym dopuszczeniem przez recenzenta weryfikatora przygotowanych zestawów do zastosowania na egzaminie maturalnym."

Jest to tradycyjna narracja w wykonaniu CKE. Wszystko było w porządku, pracowali nad tym eksperci i w ogóle, i w szczególe. Zastanawiający jest natomiast ten brak podpisu. W przypadku zadania nr 26 napisałem bowiem tak:

Aby doszło do powstania kompleksowych związków $Cu(OH)_2$ z peptydami i alkoholami polihydroksylowymi – trzeba użyć zalkalizowanej zawiesiny $Cu(OH)_2$ (tej samej, której używa się w próbie Trommera). Czyli $Cu(OH)_2$ należy wytrącić nadmiarem zasady.

Dostałem wtedy odpowiedź:

„Kwestionowana informacja o użytym odczynniku wskazuje na niezrozumienie treści zadania – pomija Pan w swojej analizie zapis o użyciu nadmiaru dodawanych reagentów, a to z niego wynika, że wodorotlenek miedzi(II) był zalkalizowany i zaszły zaprezentowane w zadaniu reakcje."

W takim razie przeanalizujmy treść tego zadania:

Zadanie 26. (0–1)

W celu zidentyfikowania wodnych roztworów trzech substancji: glicerolu (propano-1,2,3-triolu), kwasu mlekowego (kwasu 2-hydroksypropanowego) i alanyloglicyloalaniny, przeprowadzono doświadczenie. W trzech probówkach I–III przygotowano świeżo strącony wodorotlenek miedzi(II) i do każdej z nich wprowadzono po jednym z badanych roztworów w nadmiarze. Probówki, wraz z zawartością, energicznie wstrząśnięto i we wszystkich zaobserwowano roztworzenie wodorotlenku miedzi(II). Na poniższych zdjęciach przedstawiono zawartości probówek po zakończeniu doświadczenia.

To prawda, że mam czasem trudności z wyrażeniem się poprawnie po polsku, ale według mnie z treści wynika, że jedynym odczynnikiem dodanym w nadmiarze był roztwór identyfikowanej substancji, a nie zasady! Tak więc mieszanina nie była zalkalizowana i zawartość probówek I i II – nie mogła przyjąć przedstawionego wyglądu. A jeśli z treści wynika, że dodano nadmiar zasady, to może mnie ktoś uświadomi i powie, z której części opisu to wynika? Bo ja jako chemik widzę, że dodano nadmiaru glicerolu, peptydu i kwasu mlekowego. Ale cóż, błędnie to rozumiem, bo przecież nie jestem dydaktykiem…

eprasa.pl f8d47e6031

Temat moich zarzutów co do egzaminu i odpowiedzi na nie pochwyciły niektóre media, a jedno z nich (Gazeta.pl) skontaktowało się z CKE w sprawie tych nieprawidłowości. Tutaj doszło do sytuacji, iż dostali odpowiedź słowo w słowo tę samą, którą ja otrzymałem. Ale oprócz tego niespodzianka: do odpowiedzi była dodana opinia „akademickiego profesora" dotycząca zadania nr 8. Opinia profesora, który został wyznaczony przez samo CKE, a nie przez zainteresowanych tematem. Popatrzmy na tę opinię:

„W zadaniu 8. zdający ma obliczyć wydajność, ponieważ w przedstawionym procesie zachodzą reakcje współbieżne. Jeśli zadanie ma jednoznaczne rozwiązanie, przeszło weryfikację od strony metodycznej, to może być oparte na dowolnie abstrakcyjnej reakcji, o ile jest to wprost podane w treści zadania – której piszący nie mogą zmieniać. Od strony egzaminacyjnej nie ma możliwości, żeby rozwiązać to zadanie inaczej, podając własną reakcję. Zdający nie ma formułować oceny czy przebieg zaprezentowanego doświadczenia jest taki, jak przedstawiono, czy inny – i jaki. Metodycznie zadanie jest poprawne, a wątpliwości, czy w danych warunkach reakcja ma dany przebieg, o ile nie jest to poleceniem, na które odpowiedź ma wymyślić maturzysta na egzaminie, jest w przypadku tego zadania drugorzędne. Zwłaszcza że wiele reakcji, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, przedstawianych na poziomie szkoły średniej, zachodzi inaczej lub potrzebuje specjalnych warunków, które często się przemilcza lub pomija" – wskazuje naukowiec i dodaje, że **metodycznie zadanie jest poprawne, a wątpliwości, czy w danych warunkach reakcja ma dany przebieg, o ile nie jest to poleceniem, na które odpowiedź ma wymyślić maturzysta na egzaminie, jest w przypadku tego zadania drugorzędne**."

Z tą odpowiedzią wiąże się jeszcze jeden ciekawy problem – tajemniczy „profesor akademicki" zapomniał się podpisać pod wystawioną opinią. Anonimowe wiadomości to są chyba narodziny nowej świeckiej tradycji w tej CKE. Nie spotkałem się wcześniej z sytuacją, że profesor wystawia opinię, której nie firmuje swoim nazwiskiem. Wiadomość o stanowisku CKE ukazała się w serwisie Gazeta.pl:

Matura chemia 2025. Doszło do nieprawidłowości? Mamy stanowisko CKE

Magdalena Wróbel
18 czerwca 2025, 20:30

Ostatnio do sieci trafiło niepokojące nagranie pasjonata chemii, który ujawnił, że według niego w arkuszu maturalnym 2025 doszło do pewnych nieprawidłowości. Mężczyzna przekonywał, że według niego, zadanie jest nieprawidłowo sformułowane. Odezwaliśmy się do CKE z prośbą o stanowisko w tej sprawie.

Tym razem zostałem nazwany nauczycielem, a tajemniczy profesor akademicki – naukowcem. To fajnie, ale pragnę poinformować redakcję Gazety.pl, że jestem doktorem nauk chemicznych, a to oznacza, że także jestem naukowcem. Jestem praktykiem, ale czytając odpowiedź ze strony CKE jak i opinię „akademickiego profesora" poczułem, że ktoś próbuje zdyskredytować mnie i moje 30-letnie doświadczenie, praktycznie w imię obrony oczywistej pomyłki, do której CKE za wszelką cenę nie chce się przyznać.

Doświadczenia chemiczne wykonuję od 1994 roku. Jestem chemikiem praktykiem, więc bardzo nie lubię, kiedy moje zdanie próbuje podważać ktoś, komu zawsze jestem w stanie udowodnić, że to ja mam rację. I robię to eksperymentalnie – przecież chemia to nauka eksperymentu, więc eksperyment rozstrzyga wszystko, a nie opinia kogoś bardziej utytułowanego. Gdy więc przeczytałem w serwisie Gazeta.pl stanowisko CKE i opinię tajemniczego „profesora akademickiego" (niczym tajemniczy pan Quin z powieści Agathy Christie), to odtworzyłem laboratoryjnie i opublikowałem doświadczenie z zadania nr 8 i pokazałem, że nic w tym zadaniu nie trzyma się kupy: ani od strony chemii, ani od strony posługiwania się aparaturą laboratoryjną, a nawet od strony zasad bezpieczeństwa w laboratorium.

W podstawie programowej czytamy:
Opanowanie czynności praktycznych. Uczeń:
1) bezpiecznie posługuje się sprzętem laboratoryjnym i odczynnikami chemicznymi;
2) projektuje i przeprowadza doświadczenia chemiczne, [...]
3) przestrzega zasad bezpieczeństwa i higieny pracy.

A może warto, by tego samego wymagać nie tylko od uczniów, ale także od ekspertów CKE odpowiedzialnych za dopuszczanie zadań do arkuszy maturalnych?

Ktokolwiek z CKE napisał odpowiedź na moje zarzuty – chciałbym tę osobę trochę uświadomić. Otóż chemia jest moją pasją od 31 lat. Nieprzerwanie. Od początku jestem praktykiem i samoukiem. Zawsze miałem też umysł analityczny – nie powtarzałem treści przeczytanych w podręcznikach, tylko sam dochodziłem do pewnych rzeczy na podstawie logiki, co często powodowało wykonanie odpowiedniego doświadczenia celem weryfikacji swojego myślenia. Od 2004 roku udzielam się w Internecie w dyskusjach.

W roku 2010 zostałem współzałożycielem portalu popularnonaukowego Biomist.pl. Od 2011 roku jestem związany z pracą naukową, ale rozwijam także swoją wiedzę chemiczną z pasji. Z naciskiem na stronę praktyczną. Jestem autorem przeszło 250 artykułów popularnonaukowych i edukacyjnych. Obaliłem wiele mitów chemicznych, bo moja aktywność od dawna ukierunkowana jest na poprawę jakości edukacji chemicznej przez wyeliminowanie z niej przekłamań. Moja aktywność została dostrzeżona przez różne osoby związane z edukacją, również przez osoby związane z CKE.

Ośmielę się stwierdzić, że to moja aktywność i punktowanie podręcznikowych przekłamań wpłynęły na to, że z egzaminu maturalnego zaczęły znikać pewne błędne treści. Uważam, że w tej kwestii przełomową rolę spełnił artykuł o próbie Trommera („Próba Trommera – fakty

eprasa.pl f8d47e6031

i mity”) opublikowany 09.01.2017 r. Punktowałem także błędne zadania w popularnych zbiorach zadań, co także zaowocowało tym, że ich autorzy zaczęli przykładać większą uwagę do jakości swoich materiałów. I bardzo dobrze – zarówno dla nich, jak i uczniów!

Na początku 2018 roku skontaktował się ze mną prof. Marek Orlik – redaktor naczelny „Chemii w Szkole”. Od tego czasu moje artykuły regularnie ukazują się w tym czasopiśmie. We wrześniu 2019 roku szkolenie i współpracę zaoferował mi prof. Robert Zakrzewski – ówczesny współpracownik CKE i OKE Łódź, a od ponad roku dyrektor CKE. Ale nie zazdroszczę Mu tej posady. Od 2021 byłem prelegentem czterech szkoleń dla nauczycieli chemii.

Wróćmy do szkolenia zaoferowanego przez prof. Zakrzewskiego. Szkolenie i ewentualna współpraca były związane z wprowadzaniem nowej formuły matury (F2023), a część tego szkolenia prowadził osobiście. Szkolenia te dużo mi dały i uważam je za bardzo wartościowe i na wysokim poziomie. Szkolenie, dyskusje i zapewnienia o dbałości o jakość zadań, o konsultowaniu ich z ekspertami i dbałość o zgodność zadań z prawdą chemiczną tchnęło we mnie nadzieję… Nadzieję, że jest szansa na poprawę jakości matury. Tym bardziej, że, jak mnie zapewniano – grono ekspertów CKE sprawdza wszystko doświadczalnie.

W roku 2020 podpisałem umowę z OKE Łódź i wykonałem powierzone zadanie. Zostałem także poproszony o głoszenie swoich propozycji i uwag do nowej karty wzorów i stałych fizykochemicznych (F2023). Jednak po kilku miesiącach doszło do dwóch pierwszych tarć i naszły mnie poważne wątpliwości, czy ja chcę wchodzić we współpracę z ludźmi należącymi do pewnej instytucji. Bo choć nie mam pretensji do osób, z którymi miałem bezpośrednią styczność, to zacząłem wątpić w wiedzę chemiczną ekspertów w siedzibie głównej.

Poza tym przekonałem się, że od zgodności z wiedzą chemiczną ważniejszy jest system. Były też naciski, bym pewnych rzeczy nie robił. Dostałem także propozycję, bym zdementował zarzuty jednego z nauczycieli w sprawie zadania z arkusza maturalnego. No cóż, kiedy trafisz między wrony… Odmówiłem. To jest postawa, która nie jest przeze mnie akceptowana. Jako chemik mam swoje zasady (ale nie tylko takie w szafce laboratoryjnej) i podjąłem decyzję, że wycofuję się z tego.

Kolejne zdziwienie nastąpiło po opublikowaniu nowej karty wzorów i stałych w marcu 2021 r. Pomijając samą tabelę rozpuszczalności, to żadna ze zgłoszonych uwag nie została uwzględniona, a wiem, że nie byłem jedyną osobą, która zgłosiła podobne uwagi. Było to tym bardziej dziwne, że nawet podczas szkolenia mieliśmy żywy dowód na to, w jaki błąd potrafią wprowadzić stare tablice i że w nowych pewne rzeczy nie powinny się już znaleźć. Do tego już w dniu publikacji nowej karty wzorów i stałych nawet licealiści zauważyli w nich błędy. Część z tych błędów to w mojej ocenie nie tylko pomyłka „drukarska”, ale wynik braku odpowiedniej znajomości zagadnienia.

Wiosną 2021 roku zacząłem też pisać drugą część „Podstaw obliczeń chemicznych”. Nie jest przypadkiem to, co napisałem w rozdziale 3.7 zatytułowanym „Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej. Reguła van’t Hoffa”. Jest to efektem owej współpracy z roku 2020. Stwierdziłem, że skoro stołeczni eksperci nie ogarniają zagadnień, których wymaga się od studenta chemii na drugim roku, to jest chociaż szansa, że się czegoś nauczą z tej lektury. O ile dokonają zakupu, ale w sumie może warto by im to wręczyć w prezencie?

W 2022 roku otrzymałem jeszcze jedną propozycję, ale znowu miałem mieszane uczucia. Jednak z powodu braku czasu na dodatkowe zajęcia i tak musiałem odmówić.

W marcu 2023 ukazał się zbiór zadań problemowych CKE. Z jednej strony opracowanie bardzo potrzebne. Ale z drugiej strony okazało się, że było to przedsięwzięcie, które przerosło twórców. Ja rozumiem, że jedna osoba może czegoś nie wiedzieć albo po prostu nie zauważyć, dlatego nie kieruję swoich uwag personalnie ani do autorów, ani do konkretnego recenzenta. Ale w tym zbiorze mamy aż 9 recenzentów! A mimo wszystko na światło dzienne wyszło opracowanie niepozbawione błędów – również w odpowiedziach!

Można powiedzieć, że światło dzienne ujrzały zadania, których rozwiązania wymaga się od zdolniejszych maturzystów, ale jednocześnie nie poradzili sobie z nimi ci, którzy tych maturzystów mają sprawdzać. Ostatecznej recenzji i korekty tego zbioru dokonaliśmy ja i dr inż. Rafał Szczypiński. Zwykła przyzwoitość nakazywałaby dopisać tam nasze nazwiska. I w sumie nie tylko w tym opracowaniu. Dr inż. Rafał Szczypiński prowadzi działalność zbliżoną do mojej i także punktuje błędy w materiałach CKE. I on także kilka lat temu otrzymał propozycję współpracy.

Wyjątkowo dużo uwag miałem do zeszłorocznego arkusza z maja 2024. Korzystając ze swoich znajomości zgłosiłem dzień po maturze swoje uwagi do dwóch zadań. Nie wszystko widzi się od razu, bo się wychodzi z założenia, że chyba sami widzą, co dali w zadaniach, więc to uwzględnią w schemacie oceniania. Po raz kolejny przekonałem się, że nie. Zeszłoroczny arkusz z chemii i schemat jego oceniania obnażyły brak odpowiednich kompetencji na górze. Nawet moje uwagi zostały uwzględnione w sposób wybiórczy. Ponieważ we wcześniejszych latach przekonałem się, że zgłaszać to sobie można, a my i tak będziemy oceniać jak sami sobie uznamy i na podstawie niejasnych ustaleń, to postanowiłem sprawę nagłośnić. Więc pokazuję, co jest nie tak. Jak trzeba, to wykonuję eksperyment – w końcu jestem chemikiem. I będę robił to nadal, jeśli będę miał do tego powód. Czy ja ośmieszam państwową instytucję? Nie, ja tylko pokazuję w jaki sposób sama się ośmiesza w oczach chemików. I mówię także o skutkach braku urzędniczej odpowiedzialności.

A teraz przypomnijmy na chwilę fragment odpowiedzi z CKE, rozpoczynający się słowami: „*Jednocześnie uprzejmie informuję, że do stworzenia każdego arkusza egzaminacyjnego* [...])

W odpowiedzi od CKE czytamy, że „Zadania zamieszczone w arkuszu maturalnym z chemii w terminie głównym były skonstruowane poprawnie merytorycznie,

eprasa.pl f8d47e6031

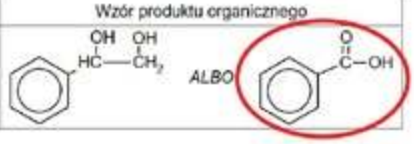
zawarte w nich informacje pozwalały na poprawne rozwiązanie zadań".

Czy naprawdę trudno jest pojąć, że na papierze da się policzyć wszystko, co nie znaczy, że zadanie ma sens? Czy to usprawiedliwia dopuszczanie do arkusza zadań niemających pokrycia w naturze chemicznej substancji, sposobie wykonania doświadczenia?

Jak zawsze wszystko było poprawne i konsultowane z ekspertami, a jednak w zeszłorocznym schemacie oceniania znalazły się uwagi zgłoszone przeze mnie! Ciekawe, prawda? Pozwoliłem sobie je pokazać:

Zadanie 15:

Rozwiązanie

Wzór związku manganu	Wzór produktu organicznego
MnO_2 *ALBO* $MnO(OH)_2$	

I zadanie 27:

Rozwiązanie

Wzór produktu:

Opisana przemiana (**jest** / nie jest) reakcją utlenienia-redukcji.

Uwaga: Dopuszczalne jest użycie wzorów produktów reakcji substytucji elektrofilowej bromu.

Chociaż potraktowano je wybiórczo, bo w zadaniu 15 powinien być anion benzoesanowy, a nie wolny kwas benzoesowy.

W całej tej sytuacji szkoda mi jest pracowników OKE, na których wylewa się frustracja (niestety, ale nieraz uzasadniona) maturzystów i egzaminatorów, którzy czasem oceniają wbrew własnej wiedzy chemicznej i sumieniu. I trzymają kciuki za moją walkę. Nieprawidłowości wokół zeszłorocznej matury z chemii było tyle, że skończyło się napisaniem listu otwartego do minister Nowackiej. Jedyną reakcją na ten list ze strony instytucji było pytanie od pewnej związanej z nią osoby: „Czy Ty kiedykolwiek miałeś jakiś kurs metodyki nauczania chemii? Czy Ty kiedyś z kim rozmawiałeś o tym, jak się uczy?". Odpowiem autorowi pytania, bo jestem pewien, że tekst przeczyta. Nie. Ale według mnie to i tak nie ma tutaj znaczenia. Ja i tak uważam, że chemii należy uczyć dobrze albo wcale. Zastanawia mnie za to co innego: dlaczego grono osób, które wiedzą jak się uczy i próbują podważyć moje zarzuty – równocześnie nie potrafi pokazać nie tylko, że wiedzą jak uczyć innych, ale że też samemu się nauczyli.

Byłbym zapomniał – bardzo dużo dały mi książeczki śp. Stefana Sękowskiego[1] – przed laty obowiązkowa lektura chemików. Można się było z nich wiele nauczyć, np. dlaczego nie składa się takiego zestawu, jak w tegorocznym zadaniu nr 8:

Z wyrazami szacunku dla wszystkich osób, które chcą uczyć chemii i chcą jej uczyć dobrze. Również tych związanych z CKE.

PS Składam serdeczne podziękowania Redakcji „Chemii w Szkole" za blisko 8 lat owocnej współpracy. W szczególności dziękuję prof. Markowi Orlikowi za zaufanie i w pełni profesjonalne podejście do tematu edukacji chemicznej i prawdy naukowej. W mojej opinii jest Pan przykładem dla innych. Będzie mi brakowało tej współpracy.

Dr inż. Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

1 Źródło ilustracji: S. Sękowski, "Moje laboratorium – część I", wyd. V, WSiP, Warszawa 1967/1985, s. 109.

eprasa.pl f8d47e6031

Jodek ołowiu
Żółte czy czerwone?

Marek Ples

Wspomnijmy na początku słowa klasyka:

„Barwa jest cierpieniem światła."

Johann Wolfgang Goethe

Trzeba przyznać Goethemu, że udało mu się przeczuć rzeczywistość na długo przed potwierdzającymi je odkryciami naukowymi i ubrać ją w poetyckie słowa, co tylko potwierdza jego geniusz jako poety i filozofa.

Świat kolorów w chemii ma podstawę w zmianach stanów energii układów elektronowych cząstek. Barwność jest wynikiem pochłaniania fal elektromagnetycznych z zakresu widzialnego, o określonej długości. Powodem takiego stanu rzeczy jest zwykle istnienie elektronów zdelokalizowanych wiązań typu π lub niesparowanych elektronów w rodnikach.

Wiele pierwiastków i związków chemicznych wykazuje polimorfizm, czyli wielopostaciowość. Mogą one istnieć w różnych formach, zależnych od warunków. Szczególnie ważna jest tu temperatura. Po przekroczeniu pewnej określonej temperatury substancja stała może dokonać przemiany fazowej w inną formę, czemu może towarzyszyć zmiana barwy. Zjawisko to nosi nazwę termochromii.

Efekt termochromowy może być zaobserwowany w przypadku wielu substancji, jedną z nich jest jodek ołowiu(II) PbI_2.

Czego potrzebujemy?

Do doświadczenia potrzebujemy jedynie wspomnianego przed chwilą jodku ołowiu(II) PbI_2. Możemy go z łatwością otrzymać własnoręcznie. W tym celu musimy wziąć:

- jodek potasu KI
- azotan(V) ołowiu(II) $Pb(NO_3)_2$

Jodek potasu jest nieorganiczną solą znaną chemikom od dawna i używaną zarówno w laboratoriach, jak i w zastosowaniach praktycznych. Wytwarza się go najczęściej na drodze reakcji wolnego jodu z wodorotlenkiem potasu, a następnie redukcji produktów pośrednich do trwałego anionu jodkowego. Bezbarwne kryształy bardzo łatwo rozpuszczają się w wodzie. Dzięki temu jodek potasu jest wygodnym odczynnikiem, który wykorzystuje się między innymi w reakcjach podwójnej wymiany, w syntezie jodków metali oraz w znanym teście wykrywającym skrobię. Ma również znaczenie medyczne, ponieważ może pełnić funkcję ochronną przed wchłanianiem substancji promieniotwórczych do organizmu. W typowych ilościach odczynnik ten jest stosunkowo bezpieczny, choć warto pamiętać, że nadmiar jodków może wpływać na gospodarkę hormonalną człowieka. W kontakcie z silnymi utleniaczami może dochodzić do wydzielania wolnego jodu, który posiada działanie drażniące, a w większych ilościach także toksyczne.

Azotan(V) ołowiu(II), dawniej nazywany cukrem ołowianym, to ważna sól wykorzystywana w chemii analitycznej oraz w doświadczeniach prezentujących powstawanie barwnych osadów. Otrzymuje się go na przykład przez rozpuszczanie tlenku lub węglanu ołowiu w kwasie azotowym(V). Jego budowa ma charakter jonowy z wyraźnym udziałem oddziaływań koordynacyjnych pomiędzy jonem ołowiu i anionami azotanowymi. Substancja ta rozpuszcza się w wodzie bardzo łatwo i dzięki temu stanowi wygodne źródło jonów Pb^{2+}. W laboratorium służy między innymi do syntezy jodku ołowiu(II) oraz innych

Fot. 1 – Wytrącający się z roztworu osad jodku ołowiu(II)

eprasa.pl f8d47e6031

Fot. 2 – Otrzymany jodek ołowiu(II)

barwnych soli tego metalu. Związki ołowiu mają zdolność kumulowania się w organizmie i mogą powodować trwałe uszkodzenia układu nerwowego, krwionośnego i nerek. Pył azotanu(V) ołowiu(II) jest szczególnie niebezpieczny podczas wdychania, a kontakt ze skórą również nie jest wskazany. Substancja wykazuje także właściwości utleniające i w wysokiej temperaturze uwalnia tlen, co może ułatwiać zapłon materiałów palnych. Z tego powodu zawsze konieczna jest ostrożność, należy stosować także odpowiednie środku ochrony osobistej.

Aby wytworzyć interesującą nas substancję, do bezbarwnego roztworu azotanu(V) ołowiu(II) dodajemy także bezbarwny roztwór jodku potasu, aż wytrąci się żółty osad (Fot. 1).

Trzeba przyznać, że reakcja jest dosyć widowiskowa, mimo swojej prostoty. Zachodzi ona według równania:

$$Pb^{2+} + 2\,I^- \rightarrow PbI_2$$

Osad trzeba następnie przepłukać kilkakrotnie przez dekantację, a potem odsączyć i wysuszyć. Ma on postać stosunkowo ciężkiego, żółtego proszku (Fot. 2).

Tak przygotowany jodek ołowiu(II) może zostać z powodzeniem użyty do doświadczenia.

Pokaz!

Przygotowanie doświadczenia jest proste. Probówkę trzeba umieścić w łapie statywu, a następnie wsypać do niej odrobinę jasnożółtego jodku ołowiu(II). Jak już widzieliśmy, w normalnych warunkach ma on postać żółtego proszku (Fot. 3).

Probówkę trzeba potem delikatnie ogrzewać płomieniem palnika. Wraz ze wzrostem temperatury zawartość probówki zmienia barwę na czerwoną (jeśli podgrzejemy zbyt mocno, może też dojść do stopienia substancji), co można zobaczyć na Fot. 4.

Zmiana jest wyraźnie widoczna, lecz jeszcze łatwiej można ją zauważyć na Fot. 5, zmontowanym z dwóch zdjęć wykonanych w różnej temperaturze.

Zjawisko jest w pełni odwracalne; po ochłodzeniu powraca barwa żółta.

Wyjaśnienie

Prezentowana zmiana barwy jest przykładem termochromii. Dochodzi tu do przemiany stabilnej w temperaturze pokojowej formy jodku ołowiu(II) PbI_2 w inną, stabilniejszą w wyższej temperaturze. Obie postaci związku różnią się barwą, obserwujemy więc jej zmianę uzależnioną od temperatury.

Mgr Marek Ples
marek.ples@o2.pl www.weirdscience.eu
Akademia Śląska, Katedra Inżynierii Klinicznej

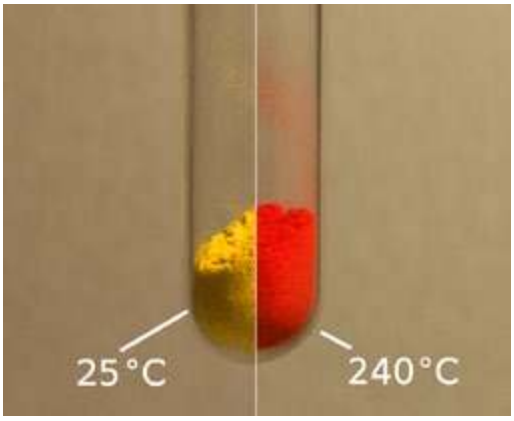
Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora

Literatura dodatkowa:

[1] Bukleski M., Petruševski V. M., *Preparation and Properties of a Spectacular Thermochromic Solid*, Journal of Chemical Education, 86 (1), 2009, str. 30
[2] Domka F., *Chemiczne metody analizy jakościowej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000, str. 79-81, 161-165

Fot. 3 – Substancja w temperaturze pokojowej

Fot. 4 – Substancja po podgrzaniu



Fot. 5 – Porównanie

Od Autora: *Korzystając z tej okazji, pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania Wydawcy, Panu Józefowi Szewczykowi, oraz Redaktorowi, Panu Profesorowi Markowi Orlikowi, za towarzyszenie mi i życzliwe wsparcie podczas niezwykłej przygody, jaką stała się dla mnie możliwość współtworzenia materiałów do „Chemii w Szkole". Słowa wdzięczności kieruję również do Szanownych Czytelników, ponieważ to właśnie ich nieustanna ciekawość i pragnienie poznawania świata były dla mnie najpiękniejszą inspiracją oraz motywacją do dalszej pracy.*

eprasa.pl f8d47e6031

Foto – Dreamstime

Charakterystyka związków organicznych oparta na pojęciu stopnia nienasycenia cząsteczki

Mariusz Łukaszewski

Wstęp

W tradycji dydaktycznej chemii organicznej nierzadko spotykamy się z przekonaniem, że wzory sumaryczne związków chemicznych są mało przydatne w nauczaniu tej gałęzi chemii. Zupełnie słusznie duży nacisk kładzie się na konieczność zdobywania wiedzy nie tylko o składzie pierwiastkowym, ale przede wszystkim o szczegółach budowy cząsteczek substancji organicznych. Wzór sumaryczny stanowi zatem dopiero początek drogi poznawania struktury i właściwości konkretnego związku chemicznego, stąd tak ważne jest prawidłowe posługiwanie się wzorami strukturalnymi, półstrukturalnymi i szkieletowymi.

Okazuje się jednak, iż pomimo dużego stopnia ogólności opisu związku organicznego za pomocą jego wzoru sumarycznego, nie należy odrzucać prób nieco częstszego wykorzystywania tego typu wzorów w dydaktyce. Typowym przypadkiem, gdy w pełni uzasadnione jest użycie tylko wzoru sumarycznego, są obliczenia stechiometryczne i bilansowanie równań niektórych reakcji chemicznych, np. spalania węglowodorów. Prawidłowego bilansu można tu dokonać bez konieczności wnikania w szczegółową strukturę drobin reagentów, w tym bez uwzględniania zjawiska izomerii [1]. Rzadziej natomiast wykorzystywany jest fakt – potwierdzony przez proste rozważania matematyczne oraz praktykę badawczą – iż wzory sumaryczne zawierają znaczną porcję informacji ilościowych i jakościowych o konkretnych strukturach cząsteczek [1-10].

Nie ulega wątpliwości, że we współczesnej chemii poznanie dokładnej struktury związku organicznego umożliwiają przede wszystkim metody spektroskopowe, których znajomość jest koniecznym elementem wykształcenia chemicznego na poziomie profesjonalnym. Również w edukacji szkolnej warto z pewnością przybliżać uczniom choćby samą ideę nowoczesnego, wszechstronnego podejścia analitycznego [11, 12]. Należy oczywiście zdawać sobie sprawę z tego, że pełen potencjał tych technik staje się dostępny dla chemika dopiero po zdobyciu gruntownej wiedzy specjalistycznej. Stąd też na lekcjach chemii stawia się przed uczniami mniej skomplikowane zadania problemowe, np. zaproponowanie możliwej budowy cząsteczek związków chemicznych o znanym z góry składzie pierwiastkowym. Byłoby pożądane, aby tego typu problemy nie były rozwiązywane metodą prób i błędów, ale w sposób usystematyzowany, według przesłanek wypływających z fundamentalnych praw i zależności. W naukach przyrodniczych do takich uniwersalnych podstaw, na których opieramy dalsze, bardziej szczegółowe rozważania, należą matematyczne relacje między wielkościami reprezentującymi określone cechy fizykochemiczne układów.

Jednym z rodzajów informacji na temat substancji organicznej, który można wydedukować ze wzoru sumarycznego, jest ewentualna obecność w cząsteczce wiązań wielokrotnych i/lub pierścieni. Kwestia ta wiąże się z pojęciem stopnia nienasycenia cząsteczki [2, 4-10].

Stopień nienasycenia

Stopień nienasycenia (*SN*) jest liczbą równą sumie pierścieni (N_P) i wiązań typu π (N_π) obecnych w strukturze cząsteczki związku organicznego:

$$SN = N_\pi + N_P$$

Terminy spotykane najczęściej w literaturze anglojęzycznej to „*degree of unsaturation* (*DU*)", „*units of unsaturation*", „*index of hydrogen deficiency* (*IHD*)" lub „*double bond equivalent* (*DBE*)" [4-10]. Ostatnia z tych nazw,

eprasa.pl f8d47e6031

oznaczająca dosłownie „równoważnik wiązania podwójnego”, oddaje fakt, że pojęcie stopnia nienasycenia ma znacznie szerszy zakres stosowalności niż tylko w odniesieniu do związków określanych jako nienasycone z powodu obecności wiązań typu π między atomami węgla. I tak np. cykloalkany nie są węglowodorami nienasyconymi, gdyż ich cząsteczki zawierają tylko wiązania pojedyncze, ale występuje w nich pierścień, toteż wykazują one stopień nienasycenia równy 1.

Tak więc każdy pierścień i każde wiązanie typu π dają jednostkowy wkład do wartości stopnia nienasycenia. Stąd też 1 wiązanie podwójne (np. C=C) zwiększa *SN* o jednostkę, zaś 1 wiązanie potrójne (np. C≡C), jako układ 2 wiązań typu π, zwiększa *SN* o 2 jednostki. Pierścień oraz wiązanie typu π są elementami równoważnymi strukturalnie w tym sensie, iż pojawienie się 1 nowego wiązania typu π, w które zaangażowane zostają 2 atomy węgla lub obecności 1 nowego pierścienia, zawierającego dodatkowe połączenie węgiel-węgiel, oznacza równocześnie ubytek 2 atomów wodoru, czyli jednostkowy wzrost *SN*.

Na mocy definicji łatwo jest bezpośrednio określić stopień nienasycenia, gdy znana już jest struktura cząsteczki związku organicznego. Poznanie wzoru sumarycznego jest zaś wystarczającym warunkiem obliczenia wartości liczbowej stopnia nienasycenia, co pozwala przewidywać możliwe kombinacje konkretnych elementów strukturalnych, składających się na daną wartość *SN* dla cząsteczki o nieznanej bliżej budowie.

Przed bardziej szczegółowym omówieniem procedur obliczeniowych i interpretacyjnych, spójrzmy na dwa gotowe wzory, wiążące stopień nienasycenia (*SN*) ze składem pierwiastkowym obojętnej elektrycznie cząsteczki związku organicznego o budowie kowalencyjnej [7, 8]. Najbardziej ogólne wyrażenie ma postać:

$$SN = 1 + \{\sum[n_i \cdot (W_i - 2)]\} / 2$$

gdzie n_i oznacza liczbę atomów pierwiastka o wiązalności równej W_i. Wiązalność należy rozumieć jako liczbę zlokalizowanych 2-elektronowych, 2-centrowych wiązań kowalencyjnych, utworzonych przez atom danego pierwiastka w cząsteczce związku chemicznego.

W sytuacjach najczęściej spotykanych w edukacji szkolnej, tj. dla związków chemicznych zawierających atomy węgla, wodoru, tlenu, fluorowców oraz azotu, którym odpowiada wzór sumaryczny:

$$C_xH_yO_zCl_wN_t$$

wartość stopnia nienasycenia dana jest wyrażeniem [5, 7]:

$$SN = 1 + x - (y + w)/2 + t/2$$

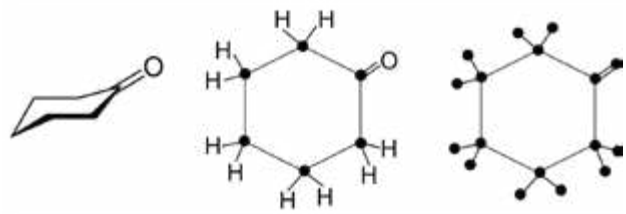
przy czym, dla większej przejrzystości zapisu, symbol chloru reprezentuje tu wszystkie fluorowce, toteż indeks stechiometryczny „*w*” odnosi się w rzeczywistości do łącznej liczby atomów F, Cl, Br oraz I w cząsteczce o danym wzorze sumarycznym.

Matematyczne aspekty pojęcia stopnia nienasycenia

Pochodzenie wzorów określających stopień nienasycenia samo w sobie jest fascynujące i ukazuje piękno matematyki jako naturalnego języka przyrody. Okazuje się bowiem, że idea stopnia nienasycenia posiada ścisłe i niezwykle eleganckie uzasadnienie oparte na matematycznej teorii grafów, co demonstruje V. Pellegrin w interesującym artykule [7]. Autor wykorzystuje fakt, że narysowany na płaszczyźnie wzór strukturalny cząsteczki związku chemicznego o budowie kowalencyjnej można potraktować jako spójny graf płaski (Rys. 1). Dla tego typu grafu prawdziwy jest wzór Eulera [13], w oryginalnej postaci zapisywany następująco:

$$v - k + s = 2$$

gdzie: *v* – liczba wierzchołków spójnego grafu płaskiego, *k* – liczba jego krawędzi (linii łączących wierzchołki), *s* – liczba jego ścian. Ściana jest tu rozumiana jako obszar zamknięty, wyznaczony przez krawędzie grafu; w sensie matematycznym jest nią także znajdujący się na zewnątrz grafu obszar nieskończony (ściana zewnętrzna) [13].



Rys. 1. Reprezentacje graficzne cząsteczki cykloheksanonu ($C_6H_{10}O$), zawierającej 1 pierścień oraz 1 wiązanie typu π: (a) wzór szkieletowy, obrazujący niepłaską geometrię, (b) płaski wzór strukturalny (czarne punkty symbolizują tylko atomy węgla), (c) jako spójny graf płaski o 17 wierzchołkach (czarne punkty, które symbolizują wszystkie atomy), 18 krawędziach (wiązaniach) oraz 2 ścianach (nie licząc czysto matematycznej ściany zewnętrznej), których liczba odpowiada wartości stopnia nienasycenia (zgodnie ze wzorem: SN = 18 – 17 + 1 = 2).

Różne sposoby wykorzystania reakcji spalania węglowodorów. Źródło: https://pxhere.com/, domena publiczna

eprasa.pl f8d47e6031

W interpretacji chemicznej wierzchołkom grafu odpowiadają poszczególne rdzenie atomowe, zaś krawędziami są zlokalizowane 2-centrowe, 2-elektronowe wiązania kowalencyjne. Podkreślmy, że cząsteczka związku chemicznego o budowie kowalencyjnej spełnia definicję grafu spójnego [13], gdyż każdą parę wierzchołków (rdzeni atomowych) łączy pewna krawędź (wiązanie chemiczne). Każdy pierścień jako obszar zamknięty przez wiązania jest równoważny ścianie. Jednocześnie graficzna reprezentacja wiązania podwójnego w postaci 2 krawędzi łączących tę samą parę wierzchołków również zawiera obszar, będący w sensie matematycznym ścianą grafu. Wiązaniu potrójnemu możemy z kolei przypisać 2 ściany. Ponieważ wspomniany wcześniej obszar w postaci ściany zewnętrznej nie ma sensu fizycznego w opisie związków chemicznych, to sumaryczna liczba tych ścian grafu, które mają w cząsteczce swoje chemiczne odpowiedniki w postaci wiązań typu π oraz pierścieni (czyli suma $N_\pi + N_P$) jest o 1 mniejsza niż w powyższym wzorze Eulera (por. Rys. 1), zatem:

$$\boldsymbol{N_\pi + N_P = k - v + 1}$$

Określony w powyższy sposób parametr jest zgodny z definicją stopnia nienasycenia cząsteczki (*SN*). Widzimy równocześnie, iż z teorii grafów wynika równoważność strukturalna wiązania typu π oraz pierścienia w kontekście ich wpływu na wartość *SN*.

Ostatecznie, przekształcony wzór Eulera dla drobiny złożonej z *v* rdzeni atomowych, połączonych wzajemnie *k* wiązaniami kowalencyjnymi, sprowadza się do następującego wyrażenia, określającego stopień nienasycenia [7]:

$$\boldsymbol{SN = k - v + 1}$$

Liczba atomów (utożsamianych z rdzeniami atomowymi) w cząsteczce jest sumą indeksów stechiometrycznych wszystkich pierwiastków (n_i oznacza indeks i-tego pierwiastka): $v = \sum n_i$, zaś liczba wiązań jest równa sumie wiązalności wszystkich atomów, podzielonej przez 2 (aby nie liczyć podwójnie każdego wiązania między daną parą rdzeni atomowych):

$$k = [\sum (W_i \cdot n_i)] / 2$$

Z powyższych zależności otrzymujemy najbardziej ogólny wzór na stopień nienasycenia obojętnej elektrycznie cząsteczki:

$$\begin{aligned} SN &= [\sum(W_i \cdot n_i)] / 2 - \sum n_i + 1 \\ &= [\sum(W_i \cdot n_i) - 2 \sum n_i] / 2 + 1 \\ &= 1 + \{\sum [n_i \cdot (W_i - 2)]\} / 2 \end{aligned}$$

Teoria grafów konkretyzuje pojęcie wiązalności, będące jednym z różnych ujęć idei wartościowości. Jednocześnie zauważmy, iż atomy pierwiastków, które w związku chemicznym mają identyczną wiązalność, w grafie stanowią wierzchołki o tym samym stopniu, stąd z matematycznego punktu widzenia są traktowane jednakowo. Mają one taki sam wpływ na stopień nienasycenia cząsteczki, a ich ewentualne wzajemne zastępowanie się w strukturze związku nie będzie zmieniać wartości *SN*.

Przechodząc w rozważaniach od przypadku ogólnego do związków chemicznych o danym składzie pierwiastkowym, pogrupujmy pierwiastki o danej wiązalności (symbolizowanej poniżej przez odpowiednią cyfrę rzymską), nadając im roboczo wspólne indeksy stechiometryczne we wzorze sumarycznym, tj. $I_\alpha II_\beta III_\gamma IV_\delta V_\varepsilon VI_\xi$ (wg oryginalnych oznaczeń przyjętych przez autora cytowanego artykułu [7]). Wówczas:

$$k = (\alpha + 2\beta + 3\gamma + 4\delta + 5\varepsilon + 6\xi) / 2$$

$$v = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon + \xi$$

$$SN = (\alpha + 2\beta + 3\gamma + 4\delta + 5\varepsilon + 6\xi) / 2 - (\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon + \xi) + 1 =$$

$$= -\alpha/2 + (3/2)\gamma + \delta + (3/2)\varepsilon + 2\xi + 1$$

Przytoczone przekształcenia [7] ukazują, skąd wywodzą się konkretne współczynniki liczbowe przy indeksach stechiometrycznych pierwiastków o określonej wiązalności w ostatecznym wzorze na wartość *SN*. W cząsteczkach wielu związków należących do domeny chemii organicznej dany pierwiastek ma na ogół ustaloną wiązalność, niemniej jednak niektóre pierwiastki spotykane w tych związkach cechuje zmienna wiązalność. Znajduje to odzwierciedlenie w nomenklaturze IUPAC, rozróżniającej wiązalność typową – określaną jako standardową oraz nietypową (niestandardową) [14]. W praktyce szkolnej najczęściej mamy do czynienia ze związkami organicznymi, w których wszystkie pierwiastki wykazują swoją typową wiązalność, wynoszącą: $W = 1$ dla wodoru i wszystkich fluorowców, $W = 2$ dla tlenu i siarki, $W = 3$ dla azotu i fosforu, $W = 4$ dla węgla i krzemu. Warto jednak wiedzieć, że istnieją związki zawierające np. siarkę o wiązalności 4 lub 6 oraz fosfor 5-wiązalny [14].*

Z teorią grafów zgodna jest konwencja nieuwzględniania wiązań koordynacyjnych przy określaniu stopnia nienasycenia cząsteczki. Wiązanie koordynacyjne, jak każde inne wiązanie kowalencyjne, jest odpowiednikiem krawędzi, a jako pojedyncze (2-elektronowe) nie generuje w grafie dodatkowego obszaru, czyli ściany.

Na potrzeby opisu konkretnych typów związków chemicznych należy rozróżnić poszczególne pierwiastki za pomocą ich symboli, stąd dla cząsteczek o założonym ogólnym wzorze sumarycznym $C_xH_yO_zCl_wN_t$ oraz dla typowych wiązalności pierwiastków uzyskujemy podany wcześniej, drugi wariant wzoru, tj. $SN = 1 + x - (y + w)/2 + t/2$.

Widzimy, że liczba atomów 2-wiązalnych, takich jak tlen, nie pojawia się w ostatecznym wzorze (gdyż wówczas $W - 2 = 0$), a ponadto wodór i fluorowce są równocenne z punktu widzenia stopnia nienasycenia, gdyż są one 1-wiązalne.

Z właściwościami matematycznymi grafów współgra także następująca prawidłowość. Ponieważ parametry opisujące graf przyjmują wartości całkowite dodatnie, zaś liczba ścian grafu mających sens chemiczny może być zerem lub liczbą całkowitą dodatnią, to fakt ten koresponduje z zerowym lub całkowitym dodatnim stopniem nienasycenia cząsteczki, stąd:

$$1 + x - (y + w)/2 + t/2 \geq 0 \qquad |\cdot 2$$

$$\boldsymbol{y + w \leq 2x + 2 + t}$$

eprasa.pl f8d47e6031

Ostatnia nierówność ma istotne znaczenie z punktu widzenia wzorów sumarycznych, gdyż wskazuje na górne ograniczenie liczby atomów wodoru i fluorowców w cząsteczce w zależności od liczby atomów węgla i azotu. Realnym cząsteczkom organicznym nie mogą odpowiadać dowolne kombinacje atomów, lecz tylko takie, które spełniają określone warunki liczbowe, wynikające ze struktury elektronowej pierwiastków, determinującej liczby tworzonych wiązań kowalencyjnych. Ponownie uwidacznia się tu fundamentalne znaczenie dokonywania opisu obiektów fizycznych w języku matematyki.

Maksymalna wartość sumy atomów wodoru i fluorowca wynosi:

$$(y + w)_{max} = 2x + 2 + t$$

Jednoznacznie mamy wtedy do czynienia ze związkiem nasyconym, czyli $SN = 0$. W przypadkach, gdy suma ta jest mniejsza:

$$y + w < 2x + 2 + t$$

zachodzi nierówność $SN > 0$ i wtedy związek może być nienasycony, zaś jeśli brak w jego cząsteczce wiązań typu π, to jest związkiem cyklicznym. Chemiczny sens idei nienasycenia związku organicznego dobrze odzwierciedla wyrażenie w postaci:

$$\boldsymbol{SN = [(y + w)_{max} - (y + w)] / 2}$$

gdzie widoczne jest bezpośrednie powiązanie parametru SN z liczbą atomów 1-wiązalnych w danej cząsteczce oraz z ich maksymalną możliwą liczbą (w strukturach złożonych z takiej samej liczby atomów węgla i azotu).

Strukturalne źródła nienasycenia cząsteczki oraz przewidywanie budowy cząsteczki na podstawie jej stopnia nienasycenia

Zastanówmy się szczegółowiej nad możliwymi elementami budowy cząsteczki, przyczyniającymi się do większej od zera wartości stopnia nienasycenia. Owe strukturalne źródła nienasycenia cząsteczki, nazywane też mniej precyzyjnie „miejscami nienasycenia", można pogrupować następująco:

1) Wkłady pochodzące od **wiązań typu π węgiel-węgiel** (wiązań podwójnych i potrójnych między 2 atomami węgla, czyli C=C i C≡C, a więc struktur typowych dla węglowodorów nienasyconych) oraz **pierścieni**. Pierścienie mogą być przy tym zbudowane z samych atomów węgla lub zawierać heteroatom (związki heterocykliczne). Wprowadźmy pomocniczy parametr, oznaczony umownie jako stopień nienasycenia szkieletu węglowego, $\boldsymbol{SN_C}$:

$$\boldsymbol{SN_C = N_\pi(CC) + N_P}$$

gdzie $\boldsymbol{N_\pi(CC)}$ to łączna liczba wiązań typu π między atomami węgla, $\boldsymbol{N_P}$ – łączna liczba pierścieni, przy czym $SN_C \leq SN$. Aby nie zliczać większych pierścieni obejmujących już uwzględnione pierścienie, należy pamiętać, że prawidłowo określonych pierścieni jest tyle, ile miejsc potrzebnych do przerwania ciągłości struktury w celu jej przekształcenia w jednolity łańcuch [2].

2) Wkłady pochodzące od **wiązań typu π innych niż węgiel-węgiel,** tj. takich, w których bierze udział **co najmniej 1 heteroatom**. Jeśli łączną liczbę tego typu wiązań oznaczymy jako $\boldsymbol{N_\pi(h)}$, to: $SN = SN_C + N_\pi(h)$.

Z kolei $N_\pi(h)$ można wyrazić w postaci sumy: $N_\pi(h) = N_\pi(hC) + N_\pi(hh)$. Zapis ten obrazuje fakt, że pozostałe wiązania typu π mogą być wiązaniami między atomem węgla i heteroatomem, $\boldsymbol{N_\pi(hC)}$ – typowe przypadki to C=O, C=N, C≡N oraz pomiędzy dwoma heteroatomami, $\boldsymbol{N_\pi(hh)}$ – np. N=O, N=N.

Powyższe rozważania podsumowuje następujące wyrażenie:

$$\boldsymbol{SN = N_\pi(CC) + N_P + N_\pi(hC) + N_\pi(hh)}$$

Wkładów do stopnia nienasycenia możemy więc poszukiwać w samym szkielecie węglowym, np. w różnych fragmentach węglowodorowych o budowie łańcuchowej lub pierścieniowej, jak również w obrębie grupy funkcyjnej: zawierającej atomy węgla lub same heteroatomy.

Najbardziej reprezentatywny w dydaktyce szkolnej przypadek wiązania typu π węgiel-heteroatom stanowi grupa karbonylowa, rzadziej zaś i mniej szczegółowo omawia się związki organiczne azotu z wiązaniami typu π. Jeśli oznaczymy symbolem $\boldsymbol{z'}$ liczbę grup C=O w cząsteczce, zaś symbolem $\boldsymbol{t'}$ liczbę wiązań typu π z udziałem rdzenia azotu, to dla związków zawierających węgiel, wodór, fluorowce, tlen i azot otrzymujemy pomocnicze wyrażenie:

$$\boldsymbol{SN = SN_C + z' + t'}$$

przy czym zawsze spełnione są nierówności: $0 \leq z' \leq z$ oraz $0 \leq t' \leq 2t$

Jako ilustracja różnego umiejscowienia wiązania typu π w strukturze cząsteczki może posłużyć tautomeria keto-enolowa (Rys. 2): dla obu tautomerów $SN = 1$, przy czym dla formy enolowej wkład do stopnia nienasycenia pochodzi od obecności wiązania C=C w samym szkielecie węglowym ($SN_C = 1$, $z' = 0$), zaś dla aldehydu lub ketonu – od wiązania C=O w grupie karbonylowej ($SN_C = 0$, $z' = 1$).

Rys. 2. Tautomeria keto-enolowa na przykładzie pentan-3-onu i jego tautomeru enolowego (autor: DMacks, domena publiczna, https://en.wikipedia.org/wiki/Enol#/media/File:Enol.png)

W obecności heteroatomów azotu, fosforu lub siarki możemy spotkać się z sytuacją, że niektóre wiązania z ich udziałem są w tradycyjnych wzorach strukturalnych przedstawiane jako podwójne, lecz we wzorach elektronowych są one pojedynczymi wiązaniami koordynacyjnymi, tj. wiązaniami typu σ, a nie typu π [7]. Należy do nich wiązanie koordynacyjne N → O, które wyróżnia się formalnie, obok

eprasa.pl f8d47e6031

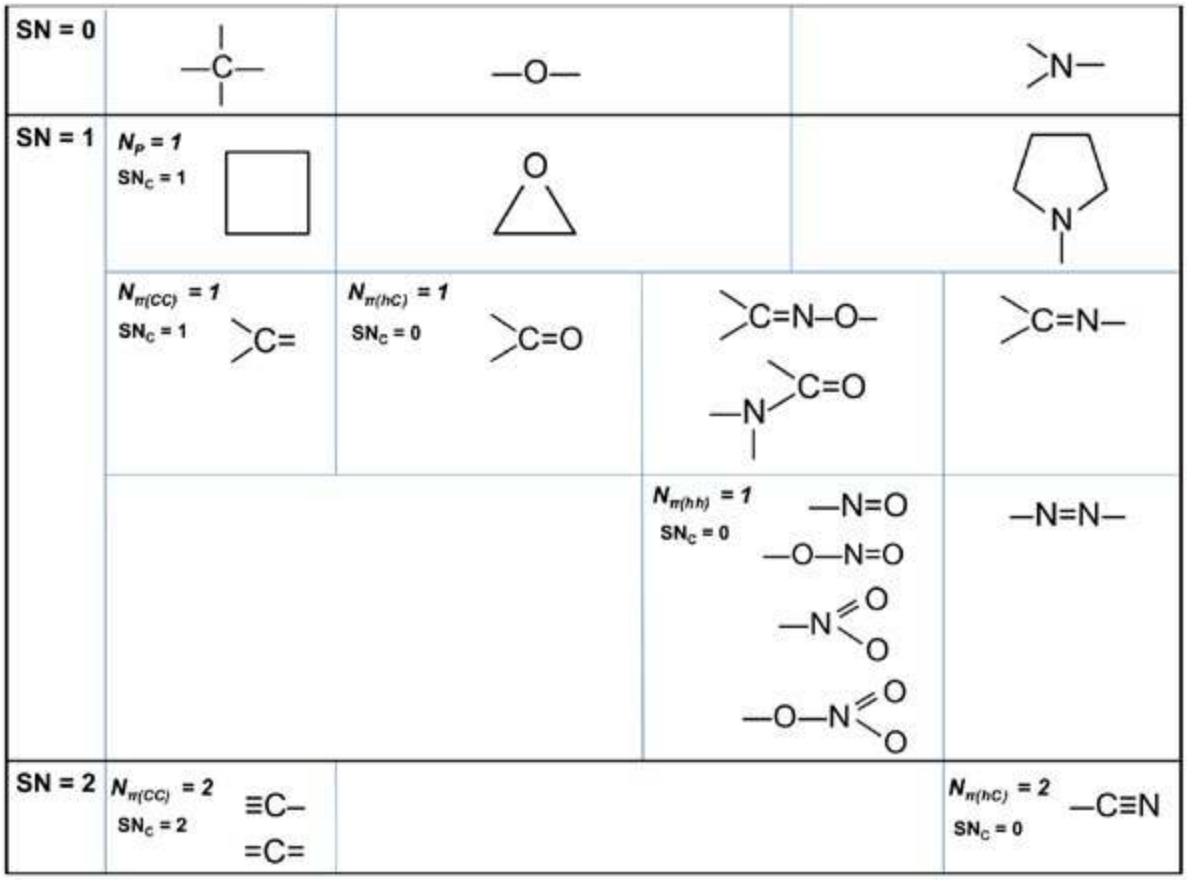
wiązania podwójnego N=O, w grupach —NO_2 (związki nitrowe) oraz —ONO_2 (estry kwasu azotowego(V)). Inne przypadki obejmują wiązania S → O w grupach takich jak —SO_2OH (kwasy sulfonowe), —$O(SO_2)(OH)$ lub —$O(SO_2)O$— (estry kwasu siarkowego(VI)), a także wiązanie P → O, obecne np. w połączeniach typu —$OPO(OH)_2$ (estry kwasu ortofosforowego(V)).

Wiązania koordynacyjne azotu, fosforu i siarki, które we wzorach strukturalnych bywają zastępowane wiązaniami formalnie podwójnymi, nie stanowią miejsc nienasycenia cząsteczki [2, 6, 7]. Do związania dodatkowego atomu tlenu zostaje wykorzystana wolna para elektronowa atomu donora (N, P, S), co zwiększa o jednostkę jego wiązalność ponad wartość typową dla tych pierwiastków. Równocześnie jednak, związany koordynacyjnie atom tlenu, jako akceptor pary elektronowej, jest 1-wiązalny, co oznacza obniżenie jego typowej wiązalności o jednostkę. W danej parze atomów zmiany wiązalności kompensują się, dlatego nie wpływają na wartość *SN*, która nadal może być wyznaczana dla przyjętych ustalonych, typowych wiązalności pierwiastków uczestniczących w tych wiązaniach [7, 14].

Zauważmy przy tym, iż ugrupowania atomów w postaci —NO_2, —NO_2, —ONO lub —ONO_2, jak również grupy —NH_2 lub —OH, pod względem ich wiązalności wobec szkieletu węglowego są odpowiednikami podstawników 1-wiązalnych typu fluorowców i wodoru.

Należy podkreślić, że mówiąc o wiązaniu typu π pomiędzy heteroatomami w grupie nitrowej lub azotanach(V) uwzględniamy obecność pary elektronów wiążących, które mogą być opisane zdelokalizowanym orbitalem typu π, czemu formalnie odpowiada wiązanie podwójne N=O w jednej ze struktur rezonansowych (a zatem postępujemy analogicznie jak przy opisie benzenu). Jako wiązanie typu π między samymi heteroatomami nie wpływa ono na wartość parametru SN_C, natomiast daje jednostkowy wkład do wartości *SN* całej cząsteczki. Aby wartość *SN* cząsteczki określona na podstawie narysowanej struktury rezonansowej odpowiadała rzeczywistemu stopniowi nienasycenia, istotne jest zastrzeżenie (wynikające z przyjętych wcześniej założeń), by rozważać strukturę kowalencyjną, w której atomy mają skompletowane oktety elektronowe. Pełniejsze omówienie sposobów obliczania stopnia nienasycenia dla dowolnych struktur rezonansowych, prowadzące wszakże do spójnych wyników, identycznych z podanymi tu wzorami opartymi o wzór sumaryczny, znajduje się w publikacji [8].

Powyższe informacje podsumowano na Rys. 3 w postaci poglądowego zestawienia podstawowych elementów



Rys. 3. Wybrane elementy strukturalne cząsteczek związków organicznych, reprezentujące określone wkłady do wartości stopnia nienasycenia cząsteczki (SN) i stopnia nienasycenia szkieletu węglowego (SN_C), wynikające z obecności pierścieni (N_P) oraz różnej liczby i rodzaju wiązań typu π, tj. węgiel-węgiel ($N\pi_{(CC)}$), węgiel-heteroatom ($N\pi_{(hC)}$) i heteroatom-heteroatom ($N\pi_{(hh)}$).

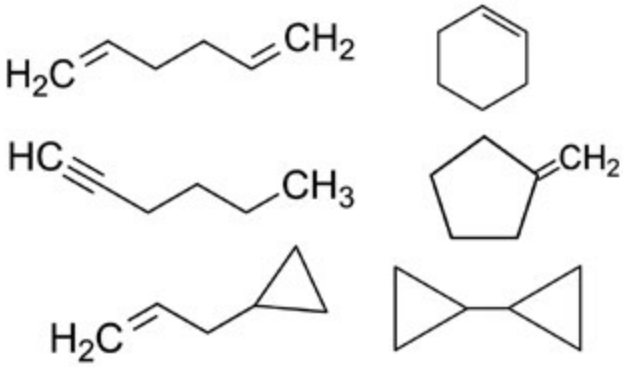
eprasa.pl f8d47e6031

struktury, których obecność w cząsteczce wpływa na jej stopień nienasycenia, w tym ugrupowań z udziałem rdzeni węgla i azotu, tworzących wiązania typu π. Dla każdego fragmentu podana została wartość jego wkładu do stopnia nienasycenia całej cząsteczki (*SN*) oraz stopnia nienasycenia jej szkieletu węglowego (SN_C). Poszczególne wkłady strukturalne do stopnia nienasycenia całej cząsteczki są addytywne i mogą składać się na większe jednostki. Stąd znajdujemy np. stopień nienasycenia pierścienia aromatycznego benzenu: $SN = SN_C = 1 + 3 = 4$. Jest to bowiem cykliczny układ rdzeni atomowych węgla i wodoru z 6 elektronami wiążącymi typu π, co formalnie odpowiada występowaniu 3 wiązań C=C, uwidocznionych w każdej z dwóch struktur rezonansowych [7].

Interesująca sytuacja występuje dla tlenu i innych pierwiastków 2-wiązalnych. O ile łączna ich liczba w cząsteczce nie wchodzi do wyrażenia, za pomocą którego obliczamy wartość *SN* ze wzoru sumarycznego cząsteczki, nie oznacza to, że obecność tych pierwiastków sama w sobie nie ma wpływu na stopień nienasycenia. Istotny jest rodzaj połączenia, w jakim 2-wiązalne atomy występują w strukturze cząsteczki. Jeśli bowiem atom tlenu tworzy wiązanie typu π, to tym samym zwiększa wartość *SN* o jednostkę. Przykładowo: cząsteczka nitroalkanu ma całkowity stopień nienasycenia $SN = 1$ z powodu wkładu od 1 wiązania typu π w grupie nitrowej, natomiast taki sam stopień nienasycenia cząsteczki aminokwasu o identycznym wzorze sumarycznym wynika z obecności wiązania typu π w grupie karbonylowej. Ważna jest zatem prawidłowa interpretacja konkretnej wartości parametru *SN*.

Określonemu wzorowi sumarycznemu odpowiada jednoznaczna wartość stopnia nienasycenia, toteż wyznaczenie *SN* dla związku o znanym składzie pierwiastkowym pozwala wykluczyć wszelkie niepasujące struktury i tym samym zawęzić dalsze rozważania strukturalne do grupy izomerów. Na uwadze należy przy tym mieć szeroko pojętą izomerię, w tym rodzaj izomerów konstytucyjnych, które formalnie dają się wzajemne przekształcić poprzez odpowiednią zamianę równoważnych elementów budowy (różnych wiązań wielokrotnych i pierścieni oraz różnych grup funkcyjnych) a także zmianę ich położenia w cząsteczce (izomeria funkcyjna) [15, 16]. Tak więc np. biorąc pod uwagę alken trzeba równocześnie pamiętać, iż jego izomer może być także cykloalkanem. Podobnie musimy rozpatrywać pary aldehyd – keton, alkohol – eter, kwas karboksylowy – ester, jak również związki typu: aminokwas – nitroalkan – azotan(III) alkilowy.

Przykładowo [7], wzór sumaryczny C_6H_{10} prowadzi do wartości $SN = 2$, co wskazuje na obecność 2 wiązań podwójnych, albo 1 wiązania potrójnego, albo 1 pierścienia i 1 wiązania podwójnego, albo 2 pierścieni (Rys. 4 pokazuje niektóre możliwe struktury). Jednocześnie wykluczone są wszelkie inne kombinacje, którym odpowiadałaby wartość stopnia nienasycenia różna od 2 (np. 3 pierścienie dałyby wartość $SN = 3$). Wykonując ćwiczenie na wykorzystanie pojęcia stopnia nienasycenia w celu rozważenia struktur odpowiadających zadanemu wzorowi sumarycznemu (por.



Rys. 4. Wybrane struktury odpowiadające wzorowi sumarycznemu C_6H_{10}, który charakteryzuje stopień nienasycenia równy 2.

odpowiedzi dla C_3H_6O [2, 17]), uczeń może „odkrywać" niektóre nieznane mu jeszcze dotąd, lecz istniejące cząsteczki oraz klasy związków przez nie reprezentowane, co pobudza wyobraźnię chemiczną.

Stopień nienasycenia a wzory szeregów homologicznych

Na potrzeby przewidywania składu i budowy cząsteczek związków organicznych warto zdać sobie sprawę z pewnych interesujących prawidłowości liczbowych. Z przekształcenia wzoru słusznego przy założeniu standardowych wyjściowych wiązalności pierwiastków wynika równoważny zapis:

$$2\,SN + y + w = t + 2x + 2$$

z którego otrzymujemy ogólne wyrażenie na sumę indeksów stechiometrycznych 1-wiązalnych atomów (czyli wodoru i fluorowców) w funkcji liczby atomów węgla i azotu oraz stopnia nienasycenia cząsteczki:

$$\boldsymbol{y + w = 2x + 2\cdot(1 - SN) + t = 2\cdot(x + 1 - SN) + t}$$

Godne podkreślenia jest spostrzeżenie, że parzystość sumy atomów 1-wiązalnych jest określona parzystością liczby atomów 3-wiązalnego azotu (co stanowi matematyczne uzasadnienie znanej w spektroskopii mas „reguły azotu" [7]):

$$\boldsymbol{y + w = [\text{liczba parzysta}] + t}$$

Właściwość ta, którą można też nazwać „regułą parzystości", okazuje się cenna przy analizie poprawności wzorów sumarycznych drobin organicznych a także pod kątem wzorów ewentualnych rodników lub jonów [7]. Cząsteczka spełniająca tę regułę i zarazem obojętna elektrycznie ma również parzystą łączną liczbę elektronów walencyjnych.

Od razu dostrzegamy wspomnianą wzajemną zastępowalność atomów wodoru i fluorowca, których łączna liczba jest jednoznaczną funkcją liczby atomów węgla przy ustalonych wartościach stopnia nienasycenia oraz indeksu stechiometrycznego azotu. Jest to zgodne z faktem, iż podstawienie atomów wodoru z wiązań C—H przez atomy fluorowców nie zmienia stopnia nasycenia cząsteczki,

eprasa.pl f8d47e6031

Wosk pszczeli – naturalna mieszanina związków organicznych, należących do różnych klas, m.in. węglowodorów, kwasów karboksylowych i hydroksykwasów oraz estrów i hydroksyestrów. Źródło: https://pxhere.com/, domena publiczna

np. chloroalkan pozostaje związkiem nasyconym, tak jak jego macierzysty alkan. Sumaryczna liczba atomów wodoru i fluorowców zmniejsza się zaś o 2 przy wzroście *SN* o jednostkę, np. gdy obecne jest wiązanie C=C, grupa C=O lub pierścień, przy czym zamknięcie pierścienia może także nastąpić poprzez heteroatom (np. eter cykliczny).

Z kolei pojawienie się lub ubytek 3-wiązalnego atomu nie zmieni wartości *SN* cząsteczki o ustalonej liczbie atomów węgla, o ile efektem takiego przekształcenia będzie różnica strukturalna w postaci fragmentu –N(–H)–, ponieważ $\Delta SN = 0$ dla $\Delta t = \Delta y + \Delta w$. Ogólnie, suma atomów wodoru i fluorowców zwiększy się o 1, gdy pojawi się pojedynczy 3-wiązalny atom azotu przy stałej wartości *SN*.

Ponadto wzór potwierdza, że zgodnie z zasadą budowania szeregów homologicznych, wprowadzenie/usunięcie ugrupowania $–CH_2–$ również nie wpływa na wartość *SN*, gdyż wówczas $\Delta x = (\Delta y)/2$, toteż $\Delta SN = 0$.

Dla zerowych wartości parametrów: $SN = w = t = 0$ otrzymujemy równość $y = 2x + 2$, w której nieprzypadkowo rozpoznajemy indeks stechiometryczny wodoru we wzorze sumarycznym cząsteczek alkanów. Podana powyżej ogólna zależność stanowić może bowiem podstawę przydatnego schematu, pozwalającego wyprowadzić wzory sumaryczne poszczególnych szeregów homologicznych związków organicznych [2]. W dydaktyce szkolnej omawiane są szeregi, w których różnicę homologiczną stanowi fragment $–CH_2-$. W celu otrzymania serii dopuszczalnych wzorów dla kolejnych, ustalonych wartości stopnia nienasycenia *SN*, należy rozpatrywać określone wartości indeksów stechiometrycznych tlenu oraz azotu i dodatkowo doprecyzować odpowiadające za miejsca nienasycenia połączenia atomów z udziałem wiązań typu π lub/i pierścieni (parametry SN_C, z', t'). W ten sposób wyznaczamy zależność sumy atomów 1-wiązalnych w funkcji liczby atomów węgla w cząsteczce o założonych cechach strukturalnych i składzie pierwiastkowym:

$$y + w = 2x + 2 + t - 2\cdot(SN_C + z' + t')$$

a stąd wartość indeksu stechiometrycznego wodoru:

$$\boldsymbol{y = 2x + 2 + t - w - 2\cdot(SN_C + z' + t')}$$
$$\boldsymbol{= 2x + 2 + t - w - 2\cdot SN}$$

Należy pamiętać, że określone wzory ogólne mogą odpowiadać różnym izomerom i opisywać całe rodziny związków w rozumieniu znacznie szerszym niż dany szereg homologiczny oraz izomeria w ramach jednego szeregu. Omawiane w szkole szeregi homologiczne stanowią więc przypadki szczególne [2]. Oto wybrane przykłady:

A) Zakładając $\boldsymbol{z = t = w = 0}$, tj. jednoczesny brak atomów tlenu i azotu oraz fluorowców, dla kolejnych wartości $\boldsymbol{SN = SN_C = 0, 1, 2, 3, 4}$, itd. otrzymujemy wzory ogólne:

- alkanów (brak zarówno wiązań typu π, jak i pierścieni), $\mathbf{C_xH_{2x+2}}$
- alkenów (1 wiązanie C=C)/cykloalkanów (1 pierścień), $\mathbf{C_xH_{2x}}$
- alkinów (1 wiązanie C≡C)/dienów (2 wiązania C=C)/cykloalkenów (1 pierścień i 1 wiązanie C=C), $\mathbf{C_xH_{2x-2}}$
- trienów (3 wiązania C=C)/dienów cyklicznych (2 wiązania C=C i 1 pierścień)/cykloalkinów (1 wiązanie C≡C i 1 pierścień), $\mathbf{C_xH_{2x-4}}$
- benzenu i jego homologów (1 pierścień aromatyczny), $\mathbf{C_xH_{2x-6}}$

Te najbardziej znane klasy węglowodorów nie wyczerpują oczywiście wszystkich możliwości. Uczeń słusznie może spodziewać się istnienia m.in. węglowodorów wielopierścieniowych, zarówno nasyconych, jak i nienasyconych. Z łatwością dostrzeże on na przykład, że warunek $SN = SN_C = 2$ jest również spełniony w obecności 2 pierścieni, zaś warunek $SN = SN_C = 3$ obejmuje także 3 pierścienie lub też 2 pierścienie i 1 wiązanie węgiel-węgiel typu π.

Z kolei zachowując stałą sumę indeksów stechiometrycznych $\boldsymbol{y + w}$, ale zwiększając udział atomów fluorowców ($\boldsymbol{w \geq 1}$), przechodzimy od wzoru dla określonego typu macierzystego węglowodoru do jego mono-, di-, tri-, tetrafluorowcopochodnych, itd., np. chloroalkanów: $\mathbf{C_xH_{2x+1}Cl}$ ($SN = 0$, $w = 1$), dichlorocykloalkanów: $\mathbf{C_xH_{2x-2}Cl_2}$ ($SN = 1$, $w = 2$).

B) Jeśli będziemy dodawać kolejne atomy tlenu przy ustalonym $\boldsymbol{SN = 0}$ (co pociąga za sobą warunek $\boldsymbol{z' = 0}$, tj. brak grupy karbonylowej) oraz braku innych heteroatomów ($\boldsymbol{t = w = 0}$), to otrzymamy wzory pochodnych należących do alkoholi lub eterów. Tak więc np. nasycone

eprasa.pl f8d47e6031

alkohole monohydroksylowe lub etery mają wzór ogólny: $\mathbf{C_xH_{2x+2}O}$ ($SN = 0$, $z = 1$), diole, dietery lub monohydroksyetery: $\mathbf{C_xH_{2x+2}O_2}$ ($SN = 0$, $z = 2$). Natomiast warunek $\boldsymbol{SN_C = SN = 1}$ i $\boldsymbol{z' = 0}$ odpowiada eterom cyklicznym oraz monohydroksylowym alkoholom nienasyconym lub cyklicznym o wzorze $\mathbf{C_xH_{2x}O}$.

C) Przy założeniu obecności 1 atomu tlenu w postaci grupy karbonylowej, tj. po ustaleniu wartości $\boldsymbol{z = z' = 1}$, w podobny sposób możemy wyprowadzić kolejne rodziny związków, pamiętając, iż wówczas $\boldsymbol{SN \geq 1}$. Rozpoczynając rozważania od $\boldsymbol{SN_C = 0}$ i $\boldsymbol{w = 0}$ dostajemy wzór ogólny dla aldehydów i ketonów, $\mathbf{C_xH_{2x}O}$ ($SN = 1$, $z' = z = 1$), a następnie (dla $\boldsymbol{w \geq 1}$) ich odpowiednich fluorowcopochodnych, itd. Indeks stechiometryczny wodoru (równy $2x$) w powyższym wzorze odzwierciedla fakt, że obecność atomu tlenu w postaci połączenia C=O obniża o 2 liczbę możliwych wiązań węgiel-wodór (w przeciwieństwie do udziału atomu tlenu wyłącznie w wiązaniach pojedynczych w cząsteczkach łańcuchowych alkoholi i eterów).

D) Skoro stopień nienasycenia całej cząsteczki pozostaje ten sam, gdy bez tworzenia pierścienia wprowadzamy kolejne 1-wiązalne atomy tlenu, to dla kwasów karboksylowych wzór sumaryczny przyjmuje postać: $\mathbf{C_xH_{2x}O_2}$ ($SN = 1$, $z' = 1$, $z = 2$). Co więcej, wychodząc ponownie od wzoru dla aldehydu/ketonu lub cyklicznego eteru, $C_xH_{2x}O$, których cząsteczki mają stopień nienasycenia równy 1, otrzymujemy formalnie poszczególne rodziny cukrów prostych: triozy $C_xH_{2x}O_3$, tetrozy $C_xH_{2x}O_4$, pentozy $C_xH_{2x}O_5$, heksozy $C_xH_{2x}O_6$. W świetle występowania równoważnych elementów strukturalnych, przyczyniających się do wartości $SN = 1$, zrozumiała jest możliwość istnienia przynajmniej części z tych związków w formach cyklicznych (dla pojedynczego pierścienia $SN = SN_C = 1$) oraz łańcuchowych (aldozy lub ketozy, zawierające grupę C=O, stąd $SN_C = 0$, $z' = 1$).

E) Wyprowadźmy ogólny wzór sumaryczny dla związków zawierających w cząsteczce tylko nasycone łańcuchy węglowodorowe ($\boldsymbol{SN_C = 0}$, $\boldsymbol{z = w = 0}$) oraz pojedynczy atom azotu w postaci struktury >C=N (ugrupowanie iminowe, $\boldsymbol{t = t' = 1}$). Założenie obecności 1 wiązania typu π w cząsteczce oznacza stopień nienasycenia równy 1. Wartość $\boldsymbol{SN = 1}$ wraz z przyjętymi wartościami indeksów stechiometrycznych podstawiamy do wzoru na liczbę atomów wodoru: $y = 2x + 2\cdot(1 - 1) + 1 = 2x + 1$. Otrzymujemy poszukiwany ogólny wzór sumaryczny imin alifatycznych: $C_xH_{2x+1}N$.

Przypadki szczególne i ograniczenia w stosowaniu pojęcia stopnia nienasycenia

Jeśli wzór sumaryczny związku został podany lub wyznaczony błędnie, wskazówkę może czasem stanowić nietypowa wartość SN – ujemna lub ułamkowa [6-8], której towarzyszy niespełnienie reguły parzystości. Ujemna lub ułamkowa wartość nie ma bezpośredniego sensu fizycznego, jednak może świadczyć o tym, że wzór sumaryczny odpowiada w rzeczywistości jonowi lub że nie uwzględniono w obliczeniach niestandardowej wiązalności któregoś z atomów* [14].

1) Organiczne związki jonowe

Zasadniczo pojęcie stopnia nienasycenia dobrze funkcjonuje przy opisie cząsteczek elektroobojętnych, jednak trzeba pamiętać o kilku ograniczeniach. Jednym z ważnych przypadków są organiczne związki jonowe, których wzór sumaryczny jest formalnie identyczny ze wzorem elektroobojętnej drobiny o budowie kowalencyjnej. Związek jonowy może m.in. powstać wskutek reakcji chemicznej obejmującej protonowanie rdzenia atomowego z wolną parą elektronową, wchodzącego w skład cząsteczki substratu organicznego, takiego jak etyloamina:

$$CH_3—CH_2—N(—H)_2 + H–Cl \rightarrow [CH_3—CH_2—N(—H)_3]^+ + Cl^-$$

$$C_2H_7N + H–Cl \rightarrow C_2H_8NCl$$

$SN = 1 + 2 – 7/2 + 1/2 = 0$ $\qquad$ $SN' = 1 + 2 – 8/2 + 1/2 – 1/2 = –1$ (lecz atom azotu jest tu 4-wiązalny!)

Po reakcji cząsteczek nieposiadających w swoich strukturach miejsc nienasycenia nie zmienił się realny stopień nienasycenia drobin produktów w postaci odrębnych jonów, pozornie jednak wartość SN' obliczona ze wzoru sumarycznego zmniejszyła się o 1. Wzór sumaryczny C_2H_8NCl, opisujący jednostkę formalną związku jonowego, może bowiem sugerować obecność w jego strukturze 1-wiązalnego chloru i 3-wiązalnego azotu. Tymczasem w rzeczywistości rdzeń atomowy chloru w anionie Cl^- w ogóle nie jest związany kowalencyjnie z innymi rdzeniami, zaś w kationie etyloamoniowym protonowany rdzeń azotu jest 4-wiązalny. Rdzeń chloru skompletował oktet wskutek utworzenia wiązania jonowego. Stąd wartość SN' wyznaczona dla standardowych wiązalności jest zaniżona, natomiast obliczenie SN dla pojedynczego kationu $[C_2H_8N]^+$ z uwzględnieniem zmienionej wiązalności azotu daje prawidłowy wynik:

$$SN' = 1 + 2 – 8/2 + 1 = 0$$

Innym przykładem jest reakcja tworzenia octanu amonu, podczas której nie zanika wkład do stopnia nienasycenia drobiny pochodzący od wiązania podwójnego C=O. Jednak pozorna wartość SN', wyznaczona ze wzoru sumarycznego soli sugeruje, że jest to związek nasycony:

$$CH_3–C(=O)(–OH) + NH_3 \rightarrow CH_3–C(=O)(–O^-) + NH_4^+$$

$$C_2H_4O_2 + NH_3 \rightarrow C_2H_7O_2N$$

$SN = 1 + 2 – 4/2 = 1$ $\qquad$ $SN' = 1 + 2 – 7/2 + 1/2 = 0$ (lecz jeden z atomów tlenu jest tu 1-wiązalny, zaś atom azotu jest 4-wiązalny)

eprasa.pl f8d47e6031

W rzeczywistości należy dokonać obliczenia dla faktycznie istniejącej drobiny organicznej, czyli anionu octanowego $[C_2H_3O_2]^-$:

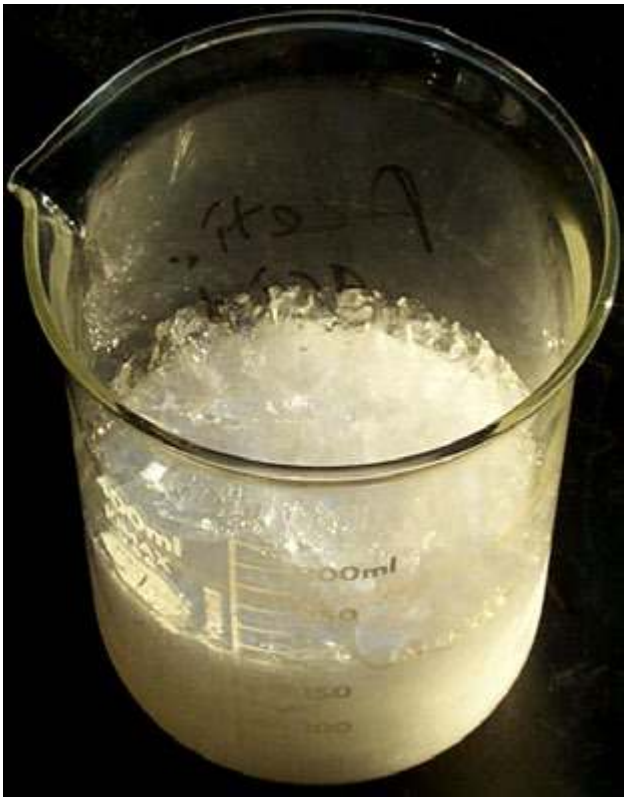
$SN = 1 + 2 – 3/2 – 1/2 = 1$

Przypadki tego typu zasługują na uwagę, gdyż wzory sumaryczne nadal spełniają regułę parzystości, toteż nie daje ona żadnej wskazówki odnośnie ewentualnych nietypowych wiązalności atomów oraz budowy jonowej tych związków. Tak więc pozorne wartości *SN*' = 0, 1, itd. przy braku wiązania jonowego byłyby równoważne realnym wartościom *SN* = 1, 2, itd. w układzie z 1 wiązaniem jonowym. Zatem w sytuacji, gdyby w strukturze kowalencyjnej organicznego jonu złożonego znajdowały się miejsca nienasycenia (np. wiązania C=C, C=O lub pierścień aromatyczny), zaniżona o jedność wartość *SN*' mogłaby być pochopnie potraktowana jako realna, odpowiadająca zupełnie innej strukturze.

Jako ilustrację tego problemu rozważmy chlorek aniliniowy o budowie jonowej: $[C_6H_5—NH_3]^+ Cl^-$ i rzeczywistym stopniu nienasycenia *SN* = 4. Związkowi temu odpowiada wzór sumaryczny C_6H_8NCl, a oparte na nim obliczenia prowadzą do wyniku, który jest błędny w odniesieniu do powyższej struktury jonowej:

$SN' = 1 + 6 – 8/2 + 1/2 – 1/2 = 3.$

Jednak ten sam wzór sumaryczny mógłby też opisywać związek kowalencyjny, np. zawierający 1 wiązanie C=C i 1 wiązanie C≡C, taki jak H–C≡C–C(–Cl)=C(–H)–C_2H_4–NH_2. Dla drobiny o takiej budowie *SN* = 3 jest wartością prawidłową.



Kryształy zestalonego kwasu octowego (tzw. „lodowaty kwas octowy"). Źródło: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/AceticAcid012.jpg Autor: David Gingrich, domena publiczna

Tak więc, gdy we wzorze sumarycznym substancji organicznej obecne są atomy, których wiązalność może się zmienić wskutek przeniesienia protonu, trzeba rozważyć, czy któryś z tych atomów lub zawierający go większy fragment strukturalny nie występują w postaci jonów, np. Cl^- lub Br^-, anionu karboksylanowego, kationu NH_4^+. Oczywiście w celu rozstrzygnięcia konkretnego problemu nieodzowne są dodatkowe dane empiryczne, np. wiedza na temat reakcji otrzymania związku chemicznego [6].

2) Rodniki pozbawione ładunku elektrycznego

Obojętna elektrycznie drobina może być również rodnikiem, powstałym ze struktury wyjściowej na drodze homolitycznego rozpadu jednego z wiązań, np. przez usunięcie 1 atomu wodoru. Stopień nienasycenia takiego rodnika ($SN^\bullet$), obliczony przy założeniu standardowych wiązalności pierwiastków, jest ułamkiem o 1/2 większym od *SN* macierzystej cząsteczki [7]:

$SN^\bullet = SN + 1/2$

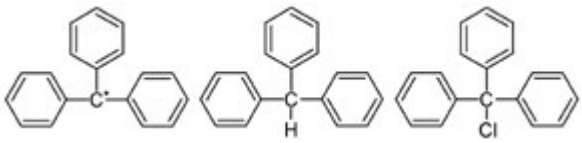
Przykładowo, zastanówmy się nad wzorem sumarycznym: C_2H_6N. Nie spełnia on reguły parzystości, zaś obliczony stopień nienasycenia jest ułamkowy: $SN = 1 + 2 – 6/2 + 1/2 = 1/2$. Może być to rodnik utworzony przez utratę 1 atomu wodoru z cząsteczki o wzorze C_2H_7N, np. etyloaminy lub dimetyloaminy.

Z kolei dla rodnika benzylowego ze wzoru sumarycznego C_7H_7 otrzymujemy:

$SN = 1 + 7 – 7/2 = 9/2 = 4{,}5$

podczas gdy prawidłowa wartość stopnia nienasycenia dla tej struktury, podobnie jak dla macierzystej cząsteczki toluenu, C_7H_8, wynosi 4.

Spójrzmy na rodnik trifenylometylowy oraz na trifenylometan i jego monochloropochodną:



Nie wiedząc jeszcze o tym, że pierwsza ze struktur jest rodnikiem, możemy obliczyć stopień nienasycenia dla cząsteczki o wzorze $(C_6H_5)_3C$, czyli sumarycznie $C_{19}H_{15}$:

$SN = 1 + 19 – 15/2 = 12{,}5$

Wartość ułamkowa stanowi pierwszą wskazówkę, iż nie jest to struktura typowa. Druga ważna informacja zawarta jest w nieparzystej liczbie atomów wodoru i równocześnie braku atomu pierwiastka standardowo 3-wiązalnego. Aby spełniona była reguła parzystości, drobina $C_{19}H_{15}$ powinna zawierać nieparzystą liczbę 3-wiązalnych atomów – w tym przypadku faktycznie występuje w niej 1 atom węgla o takiej wiązalności.

eprasa.pl f8d47e6031

Dla porównania przeanalizujmy dwa pozostałe wzory sumaryczne: $C_{19}H_{16}$ oraz $C_{19}H_{15}Cl$. Spełniają one regułę parzystości: łącznie jest 16 typowo 1-wiązalnych atomów (wodór i chlor) przy jednoczesnym braku atomów 3-wiązalnych. Obliczone wartości stopnia nienasycenia są całkowite i odpowiadają obecności 3 pierścieni aromatycznych (każdy o stopniu nienasycenia równym 4):

$$SN = 1 + 19 - 16/2 = 1 + 19 - 15/2 - 1/2 = 12$$

W odróżnieniu od powyższej sytuacji, jeśli rodnik powstaje przez wybicie elektronu bez usuwania rdzeni atomowych, to nie zmieniają się ani parzystość sumy $y + w$, ani wiązalności atomów (liczbę wiązań kowalencyjnych między atomami traktujemy jako zachowaną). Ze wzoru sumarycznego otrzymujemy wówczas prawidłową wartość stopnia nienasycenia przekształconej cząsteczki, identyczną jak dla cząsteczki macierzystej. Jednak utworzony w ten sposób rodnik jest kationem o nieparzystej liczbie elektronów (kationorodnik, np. taki, jak jon molekularny podczas jonizacji w metodzie spektrometrii mas [7]). Gdyby nie był znany ładunek elektryczny drobiny, nie dałoby się przewidzieć braku 1 elektronu na podstawie wartości stopnia nienasycenia obliczonej na podstawie jednakowych indeksów stechiometrycznych pierwiastków we wzorze sumarycznym rodnika oraz drobiny wyjściowej.

Ogólnie, interpretacja wartości stopnia nienasycenia wyznaczonego ze wzoru sumarycznego jonów oraz drobin zawierających atomy o nietypowej wiązalności wymaga zachowania ostrożności, na co zwracano uwagę w literaturze [2, 6-8].

Dr Mariusz Łukaszewski

---

* Przykłady cząsteczek z atomami siarki i fosforu o niestandardowej wiązalności [14]:

1) Cząsteczka metylo-λ^6-sulfanu, o wzorze sumarycznym CH_8S, zawiera 1 atom siarki 6-wiązalnej: CH_3—SH_5

Aby prawidłowo obliczyć jej stopień nienasycenia, należy skorzystać ze wzoru ogólnego i uwzględnić rzeczywiste wiązalności pierwiastków:

$$SN = 1 + 1/2 \cdot [(4-2) + 8 \cdot (1-2) + (6-2)] = 1 + 1/2 \cdot [2 - 8 + 4] = 1 - 2/2 = 0$$

Dla standardowej wiązalności atomu siarki ($W = 2$) otrzymalibyśmy wartość nieprawidłową, równą –2.

2) Cząsteczka $2\lambda^4$,5,8,11-tetratiadodekanu, o wzorze sumarycznym $C_8H_{20}S_4$, zawiera 1 atom siarki 4-wiązalnej oraz 3 atomy siaki 2-wiązalnej:

$$CH_3—SH_2—CH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2—S—CH_3$$

zatem:

$$SN = 1 + 1/2 \cdot [8 \cdot (4-2) + 20 \cdot (1-2) + (4-2) + 3 \cdot (2-2)] = 1 + 1/2 \cdot [16 - 20 + 2] = 1 - 2/2 = 0$$

Dla standardowej wiązalności wszystkich atomów siarki ($W = 2$) otrzymalibyśmy wartość nieprawidłową: –1.

3) Cząsteczka trifenylo- λ^5-fosfanu, o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{17}P$, zawiera 1 atom fosforu 5-wiązalnego: $(C_6H_5)_3PH_2$
zatem:

$$SN = 1 + 1/2 \cdot [18 \cdot (4-2) + 17 \cdot (1-2) + (5-2)] = 1 + 1/2 \cdot [36 - 17 + 3] = 1 + 22/2 = 12.$$

Taka wartość stopnia nienasycenia jest zgodna z obecnością 3 grup fenylowych (dla każdej z nich $SN = 4$). Dla standardowej wiązalności atomu fosforu ($W = 3$) otrzymalibyśmy wartość zaniżoną, równą 11.

Literatura

[1] Patryk Wiśniewski, *Uczymy się mówić po organicznemu – wzory półstrukturalne (grupowe) i szkieletowe*, dostępne online: https://chemiamaturalna.com/wzory-polstrukturalne-i-szkieletowe/
[2] Maciej Gonet, *Przewidywanie struktury związków organicznych na podstawie pojęcia stopnia nienasycenia*, Chemia w Szkole, 1985, nr 2(157), 70-75.
[3] Andrzej Czerwiński, Anna Czerwińska, Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, Krzysztof Kuśmierczyk, *Chemia 2*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2003.
[4] John McMurry, *Chemia organiczna, część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
[5] Jonathan Clayden, Nick Greevs, Stuart Warren, Peter Wothers, *Chemia organiczna. Część 1.*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2009.
[6] LeRoy H. Klemm, *Use of degrees of unsaturation in solving organic structural problems*, J. Chem. Educ. 72(5), 1995, 425-428.
[7] Valdo Pellegin, *Molecular formulas of organic compounds. The nitrogen rule and degree of unsaturation*, J. Chem. Educ. 60(8), 626-633.
[8] Martin Badertscher, Kaspar Bischofberger, Morton E. Munk, Ernö Pretsch, *A novel formalism to characterize the degree of unsaturation of organic molecules*, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 41, 2001, 889-893.
[9] Ivan A. Shibley Jr., Katie E. Amaral, David J. Aurentz, Ronald J. McCaully, *Oxidation and reduction reactions in organic chemistry*, J. Chem. Educ. 87(12), 2010, 1351-1354.
[10] Francis A. Carey, *Organic chemistry, fourth edition*, McGraw-Hill Higher Education, 2000.
[11] Andrzej Czerwiński, Anna Czerwińska, Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, Krzysztof Kuśmierczyk, *Chemia 1*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2002.
[12] Andrzej Czerwiński, Anna Czerwińska, Małgorzata Jeziorska, Marianna Kańska, *Chemia 3*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2004.
[13] *Wzór Eulera (teoria grafów),* strona internetowa Wikipedii: https://pl.wikipedia.org/wiki/Wz%C3%B3r_Eulera_(teoria_graf%C3%B3w)
[14] *Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013*, red.: Henri A. Favre, Warren H. Powell, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2013. Tłum. na jęz. polski: *Nomenklatura Związków Organicznych. Rekomendacje IUPAC i Nazwy Preferowane 2013*, pod red. Barbary Szechner, Komisja Terminologii Chemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2013. Dostępne online: https://ktch.ptchem.pl/wp-content/uploads/2021/11/BlueBookPL_2021_CALOSC.pdf
[15] Richard L. Bent, *Aspects of isomerism and mesomerism*, J. Chem. Educ. 30(5), 1953, 220-228.
[16] Richard L. Bent, *Aspects of isomerism and mesomerism*, J. Chem. Educ. 30(6), 1953, 284-290.
[17] *The molecular formula C_3H_6O*, strona internetowa Wikipedii: https://en.wikipedia.org/wiki/C3H6O

eprasa.pl f8d47e6031

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

72. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap I

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1
Równowagi w roztworach

I. Słaby kwas cyjanowodorowy charakteryzuje się stałą dysocjacji $pK_a = 9{,}36$.

Polecenia:

a. Wyprowadź wyrażenia na ułamki molowe [HCN] i [CN^-] w funkcji pH roztworu i oblicz te wartości dla pH w zakresie 1-13, co dwie jednostki (wyniki podaj z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku). Sporządź wykres obu zależności, zaznacz ich punkt przecięcia i zinterpretuj odpowiadającą mu wartość pH.

b. Oblicz pH wodnego roztworu HCN dla całkowitego stężenia $c_1 = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ i dla $c_2 = 5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$, sprawdzając, czy w obu przypadkach można pominąć autodysocjację wody. Odpowiedź uzasadnij.

c. Podaj, która forma kwasu cyjanowodorowego dominuje w każdym z powyższych roztworów.

II. pH może mieć znaczący wpływ na rozpuszczalność osadów, jeżeli jego składniki podlegają także równowagom kwasowo-zasadowym. Przygotowano nasycony roztwór AgCN w czystej wodzie i w roztworze kwasu o stężeniu $H_3O^+ = 0{,}1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$.
$pK_{soAgCN} = 16{,}2 \qquad pK_{aHCN} = 9{,}36$

Polecenia:

a. Oblicz teoretyczną molową rozpuszczalność AgCN w wodzie, przy założeniu, że jedynym procesem jest dysocjacja AgCN na jony.

b. Uwzględniając równowagi kwasu cyjanowodorowego (pkt. I) zaproponuj równanie reakcji równowagowego rozpuszczania AgCN w: 1) wodzie, 2) wodnym roztworze mocnego kwasu, uwzględniając w tych zapisach tylko dominujące formy każdego reagenta.

c. Zgodnie z równaniami reakcji w pkt. *b.*) oblicz molową rozpuszczalność AgCN w 1) czystej wodzie, 2) roztworze kwasu o stężeniu jonów $H_3O^+ = 0{,}1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$, porównaj oba wyniki.

Uwaga: Przyjmij współczynniki aktywności wszystkich jonów za równe jedności,

ZADANIE 2
Reakcje utlenienia i redukcji
Część A

$$FeSO_4 + HIO_3 + H_2SO_4 \rightarrow A + B + C$$
$$KNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow A + D + E + C$$
$$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow F + G + E + C$$
$$MgI_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H + I + A + E + C$$
$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow F + B + E + C$$
$$KIO_3 + KI + HCl \rightarrow A + J + C$$
$$K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K + I + E + C$$

Polecenia:

a. Dla podanych wyżej równań reakcji utlenienia i redukcji zidentyfikuj wszystkie produkty od **A** do **K**, wiedząc że substancja **A** (tak jak pozostałe) to ta sama substancja we wszystkich równaniach reakcji, w których występuje.

b. Podaj zbilansowane równania (w formie cząsteczkowej) dla wszystkich reakcji.

Część B

Prowadząc analizę stopu chromu i żelaza, próbkę o masie 8,00 g roztworzono stosując nadmiar kwasu siarkowego(VI) i nadmiar $(NH_4)_2S_2O_8$ w celu całkowitego utlenienia metali do Fe^{3+} i $Cr_2O_7^{2-}$. Po rozłożeniu nadmiaru $(NH_4)_2S_2O_8$ przeniesiono cały roztwór do kolby miarowej o pojemności 250 cm^3 i uzupełniono do kreski. Z kolby pobrano próbkę o objętości 25 cm^3, do której wprowadzono 25 cm^3 roztworu soli Mohra $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. Nadmiar nieprzereagowanego Fe^{2+} miareczkowano roztworem $KMnO_4$ o stężeniu 0,02 $mol \cdot dm^{-3}$, zużywając 12 cm^3. Miareczkowanie prowadzono w środowisku kwaśnym wobec H_2SO_4. Natomiast na miareczkowanie tego samego roztworu soli Mohra w tych samych warunkach, na 25 cm^3 zużyto 40 cm^3 $KMnO_4$ o stężeniu 0,02 $mol \cdot dm^{-3}$.

Polecenia:

a. Zapisz w formie jonowej skróconej równania wszystkich zachodzących reakcji.

b. Oblicz masę chromu i zawartość chromu w stali w procentach masowych.

Uwaga: W równaniu reakcji roztwarzania chromu w kwasie należy założyć, że reakcja biegnie wyłącznie do Cr^{3+}. W wyniku reakcji $(NH_4)_2S_2O_8$ powstają jony SO_4^{2-}.
W obliczeniach przyjmij podaną wartość masy molowej ($g \cdot mol^{-1}$): Cr – 52,0.

ZADANIE 3
Ogniwo wodorowo-niklowe

Elektrochemiczne źródła prądu stanowią niezmiernie ważny element systemu magazynowania energii.

eprasa.pl f8d47e6031

Ogniwo wodorowo-niklowe Ni–H_2 zostało opatentowane w latach 70-tych XX wieku. Jego zaletą jest duża żywotność i możliwość wielokrotnego ładowania bez utraty pojemności. Ogniwa tego typu znalazły zastosowania w satelitach lub sondach kosmicznych. Międzynarodowa Stacja Kosmiczna (ISS) jest wyposażona w tego typu układy.

Ogniwa niklowo-wodorowe wykorzystują elektrodę z porowatego tlenowodorotlenku niklu(III), NiO(OH) oraz platynową elektrodę wodorową. Obydwie elektrody znajdują się w kontakcie z gazowym wodorem i roztworem $KOH_{(aq)}$. Całość znajduje się w zamkniętym zbiorniku, a wodór jest gromadzony w postaci gazu pod wysokim ciśnieniem. Uproszczony schemat tego w pełni naładowanego ogniwa można zapisać:

$$Pt \,|\, H_2 \,|\, KOH_{(aq)} \,|\, NiO(OH)$$

Objętość zbiornika ogniwa wynosi 2,7 dm^3. Dla w pełni naładowanego ogniwa przestrzeń przeznaczona na gazy zajmuje 50% jego całkowitej objętości, a objętość samego roztworu KOH to 350 cm^3. Ogniwo to pracowało w temperaturze 25°C. Stężenie $KOH_{(aq)}$ równało się 8,0 mol/kg (mol substancji przypadający na kg rozpuszczalnika) a gęstość tego roztworu wynosiła 1,29 $g \cdot cm^{-3}$.

Polecenia:

a. Podaj równania reakcji przebiegającej na katodzie i anodzie oraz równanie całkowitej reakcji zachodzącej podczas rozładowywania tego ogniwa.

b. Zapisz równania Nernsta dla potencjału katody i anody używając aktywności termodynamicznych. Oblicz jakie było początkowe ciśnienie wodoru (podane w barach) panujące w pełni naładowanym ogniwie, jeśli jego siła elektromotoryczna równała się 1,37 V.

c. Zakładając, że podczas pracy (rozładowania) nowego ogniwa ciśnienie wodoru w zbiorniku spadło o 15%, oblicz zmianę masy katody (elektrody).

d. Jeśli stężenie roztworu KOH w naładowanym ogniwie równa się 8 mol/kg, to jakie jest jego stężenie molowe?

e. W czasie pracy ogniwa, oprócz głównych reakcji elektrodowych możliwe są reakcje uboczne z udziałem wody. Ogniwo przestaje działać przy stężeniu KOH równym $51\%_{mas.}$. Zakładając, że ilość KOH w roztworze pozostaje bez zmian, oblicz o ile moli wody musi zubożeć roztwór opisany w informacji dotyczącej budowy nowego ogniwa, aby ogniwo to przestało działać.

Informacje dodatkowe:

Równanie Nernsta z zastosowaniem aktywności:

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{utl.}}{a_{red.}}$$

Ze względu na duże stężenie KOH w roztworze, aktywność wody (a_{H_2O}) oraz współczynniki aktywności jonów (np. γ_{OH^-}; $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} \cdot \frac{c_{OH^-}}{c^{o}}$) w niej zawartych nie są równe 1. Podczas rozwiązywania zadania nie trzeba obliczać ich wartości, ale warto o tym pamiętać zapisując równania Nernsta dla półogniw.

Wartości potencjałów standardowych:

$$E^{o}_{OH^- | Ni(OH)_2 | NiO(OH)} = 0{,}49 \text{ V}; \quad E^{o}_{H^+(aq) | H_2} = 0{,}00 \text{ V};$$

$$E^{o}_{OH^-, H_2O | H_2} = -0{,}83 \text{ V};$$

$$R = 8{,}3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \; F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1};$$

gęstość wody: $d_{H_2O} = 1{,}00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $p^{o} = 1 \text{ bar } \left(10^5 \text{ Pa}\right)$

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

$$M_{Ni} = 58{,}69; \; M_K = 39{,}10; \; M_O = 16{,}00; \; M_H = 1{,}008.$$

Uwagi:

Przyjmij, że w warunkach pracy ogniwa prężność par wody nad roztworem oraz rozpuszczalność gazów w roztworze KOH są pomijalnie małe.

Gazy zachowują się jak układy doskonałe (współczynnik aktywności ciśnieniowej wynosi 1).

Zadanie 4

Związki o małych pierścieniach

Oksetan jest związkiem heterocyklicznym o czteroczłonowym pierścieniu:

C_3H_6O

Polecenia:

a. Związki **A**–**F** są izomerami oksetanu. Zaproponuj ich wzory strukturalne (rozpatrując tylko najtrwalsze formy tautomeryczne, jeśli takowe są możliwe) na podstawie następujących informacji:

- Związki **A** i **E** przyłączają brom. Oba powstające produkty addycji bromu są związkami chiralnymi. Pod wpływem wodnego roztworu zasady produkt reakcji Br_2 z **A** ulega reakcji cyklizacji, a z **E** – reakcji hydrolizy, tworząc m.in. metanol.
- Związek **B** jest popularnym rozpuszczalnikiem o temp. wrzenia 56°C. W obecności katalizatorów kwasowych lub zasadowych dwie cząsteczki **B** mogą ulegać kondensacji do produktu o wzorze $C_6H_{10}O$, a w reakcji kondensacji z fenylohydrazyną ($PhNHNH_2$) można z **B** łatwo otrzymać produkt o wzorze $C_9H_{12}N_2$.
- Związek **C**, podobnie jak **B**, reaguje z fenylohydrazyną, a ponadto wykazuje dodatni wynik próby Tollensa.
- Związki **D** i **F** są związkami cyklicznymi, przy czym cząsteczka **D** ma płaszczyznę symetrii.
- Katalityczne uwodornienie związku **F** w podwyższonej temperaturze daje mieszaninę alkoholi o wzorze sumarycznym C_3H_8O, z których jeden można utlenić do związku **B**. Drugi z tych alkoholi jest identyczny z produktem katalitycznego uwodornienia związków **A** i **C**.

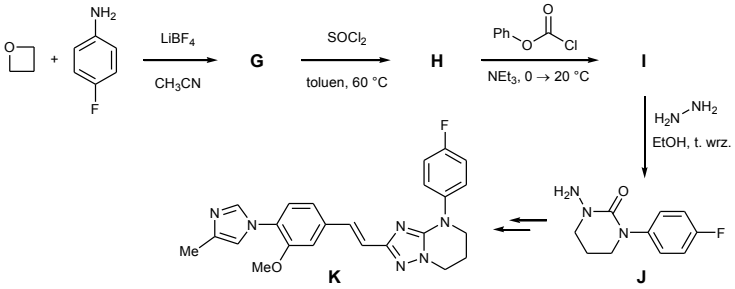
b. Oksetan jest związkiem achiralnym. Ile związków mezo i ile par enancjomerów otrzymamy, wprowadzając do cząsteczki oksetanu:

(1) dwa *identyczne* podstawniki R przy dwóch *niesąsiadujących* ze sobą atomach węgla

eprasa.pl f8d47e6031

(2) dwa *identyczne* podstawniki R przy dwóch *sąsiadujących* ze sobą atomach węgla
W każdym przypadku narysuj struktury wszystkich możliwych stereoizomerów, zaznaczając pary enancjomerów.

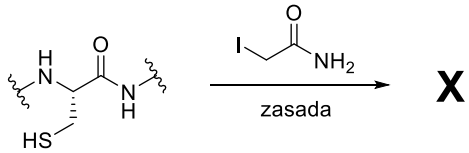
c. Ze względu na naprężenia kątowe, związki o małych pierścieniach wykorzystywane są szeroko w syntezie organicznej. Odpowiednie reakcje mogą polegać np. na kompleksowaniu atomu tlenu obecnego w małym pierścieniu heterocyklicznym przez kwas Lewisa, a następnie otwarciu pierścienia przez czynnik nukleofilowy. Poniżej przedstawiono syntezę związku **K** opatentowanego jako lek przeciwko chorobie Alzheimera, wychodząc z oksetanu. Podaj struktury związków pośrednich **G**, **H**, **I**.



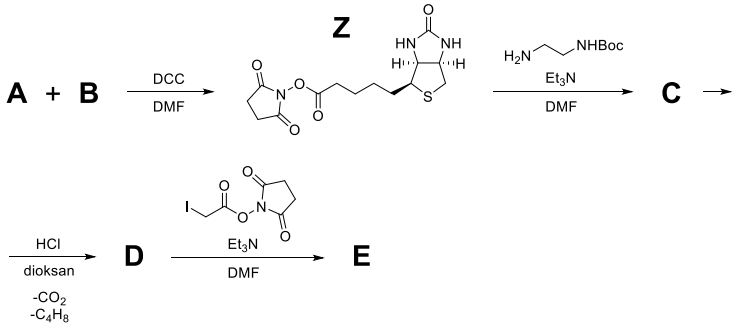
Zadanie 5

Biotynylacja białek

W badaniach proteomicznych (m.in. analizie sekwencji białek) konieczne jest zablokowanie grupy tiolowej cysteiny w celu zapobieżenia niepożądanej reakcji dimeryzacji. Jednym z reagentów stosowanych w tym celu jest jodoacetamid, który reaguje z cysteiną z utworzeniem pochodnej **X**:



Analogiczną reakcję można wykorzystać do biokoniugacji małych cząsteczek, takich jak biotyna (witamina B_7), z białkami zawierającymi resztę cysteiny na powierzchni cząsteczki. W tym celu otrzymano pochodną biotyny **E** według poniższego schematu:



Biotyna wiąże się z białkiem (strept)awidyną z niezwykle wysokim powinowactwem i specyficznością, a interakcje te są wykorzystywane w wielu dziedzinach biotechnologii do izolowania cząsteczek ze złożonych mieszanin lub do ich wizualizacji za pomocą barwników fluorescencyjnych lub przeciwciał.

Informacje dodatkowe:

- Związek **A** zawiera siarkę, a związek **E** zawiera jod;
- DCC to dicykloheksylokarbodiimid – odczynnik ułatwiający reakcje kondensacji;
- DMF (*N*,*N*-dimetyloformamid) oraz dioksan są rozpuszczalnikami;
- Boc to grupa tert-butoksykarbonylowa, stosowana do zabezpieczania grup aminowych, usuwana działaniem mocnych kwasów;
- Et_3N to trietyloamina – nienukleofilowa zasada;

Polecenia:

a. Narysuj wzory szkieletowe związków **A**–**E** oraz związku **X**.

b. Według którego z poniższych mechanizmów zachodzi reakcja jodoacetamidu z cysteiną?

- substytucji elektrofilowej
- substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej
- substytucji nukleofilowej jednocząsteczkowej
- addycji nukleofilowej

c. Zapisz schemat reakcji dimeryzacji cysteiny zachodzącej w obecności utleniaczy (np. tlenu z powietrza).

d. Z grupą funkcyjną w łańcuchu bocznym którego z aminokwasów występujących powszechnie w białkach może reagować związek **Z**? Zapisz uproszczony schemat reakcji związku **Z** z tą grupą funkcyjną przyłączoną do podstawnika „R-„.

e. Wyjaśnij, dlaczego syntezę związku **C** przeprowadzono wykorzystując zabezpieczoną pochodną etylenodiaminy?

Rozwiązania zadań są dostępne na stronie: www.olchem.edu.pl/wp-content/uploads/2025/11/72it.pdf

Autorzy zadań:
zadanie 1 – **Ewa Poboży** i **Marek Orlik**,
zadanie 2 – **Piotr Bujak**, zadanie 3 – **Maciej Chotkowski**,
zadanie 4 – **Rafał Loska**, zadanie 5 – **Marcin Warmiński**.

eprasa.pl f8d47e6031

„Bezpieczne laboratorium to nie tylko zestaw przepisów, lecz przede wszystkim kultura odpowiedzialności, którą kształtujemy u młodzieży każdego dnia”

Foto – Dreamstime

Julia Jaguś

Wstęp

Bezpieczeństwo i higiena pracy w szkolnym laboratorium chemicznym stanowią fundament odpowiedzialnego nauczania przedmiotów przyrodniczych. W dobie wzrastającej świadomości zagrożeń chemicznych oraz rosnących wymagań kontrolnych ze strony organów nadzoru, nauczyciel chemii staje się nie tylko dydaktykiem, lecz również menedżerem bezpieczeństwa.

Zadbanie o właściwą organizację laboratorium, przeszkolenie uczniów i systematyczne prowadzenie dokumentacji wymaga jednak nie tyle biurokratycznego zapału, ile praktycznej wiedzy i wypracowania prostych, powtarzalnych procedur.

Artykuł przedstawia zestaw sprawdzonych rozwiązań w zakresie organizacji i bezpieczeństwa pracy w szkolnej pracowni chemicznej. Oparty jest na doświadczeniach własnych autorki, współpracy z Państwową Stacją Sanitarno-Epidemiologiczną w Toruniu oraz analizie wymagań wynikających z obowiązujących przepisów prawa.

1. Najczęstsze błędy w organizacji i pracy laboratorium szkolnego

Pomimo dużego zaangażowania nauczycieli oraz rosnącej świadomości w zakresie bezpieczeństwa, w szkolnych laboratoriach chemicznych nadal można zaobserwować szereg powtarzających się błędów. Dotyczą one zarówno uczniów, jak i nauczycieli – i często wynikają nie z braku wiedzy, lecz z rutyny, przyzwyczajeń oraz niedostatecznego systemowego wsparcia w organizacji przestrzeni dydaktycznej. Warto przyjrzeć się im bliżej, ponieważ to właśnie one stanowią punkt wyjścia do wdrożenia skutecznych działań naprawczych.

1.1. Błędy popełniane przez uczniów

W przypadku uczniów, większość błędów ma charakter **nawykowy** i wynika z braku refleksji nad ryzykiem. W szczególności można wyróżnić następujące nieprawidłowości:

1. **Nieznajomość oznaczeń CLP oraz zasad pracy z substancjami chemicznymi.** Uczniowie często nie potrafią odczytać podstawowych piktogramów dotyczących zagrożeń chemicznych (np. toksyczność, działanie żrące, łatwopalność). Zdarza się, że nie rozumieją ich znaczenia, traktując etykiety wyłącznie jako formalny dodatek do opakowania.
2. **Niewłaściwe używanie sprzętu laboratoryjnego.** Nadal zdarzają się sytuacje, w których uczniowie próbują pipetować ustami, dotykają zanieczyszczonych naczyń gołymi rękami lub przenoszą gorące probówki bez użycia szczypców. Tego rodzaju działania mogą prowadzić do urazów, oparzeń lub skażenia skóry.
3. **Nieużywanie środków ochrony indywidualnej.** Wbrew wielokrotnym przypomnieniom, część uczniów rezygnuje z fartucha lub okularów ochronnych, uznając je za „zbędne”. Problemem bywa także zły stan odzieży ochronnej (np. zbyt krótkie rękawy, brak zapięć, rękawice z mikropęknięciami).
4. **Brak nawyku utrzymania porządku w miejscu pracy.** Po zakończeniu doświadczenia uczniowie nie zawsze usuwają pozostałości po reagentach, odkładają sprzęt w przypadkowe miejsca lub nie segregują odpadów. Skutkuje to nie tylko chaosem, ale również ryzykiem niekontrolowanego kontaktu substancji.
5. **Nieprawidłowe reagowanie w sytuacjach awaryjnych.** W obliczu rozlania substancji, pęknięcia probówki czy przypadkowego zapłonu, uczniowie często reagują impulsywnie lub wcale – nie wiedzą, jakich środków użyć i w jakiej kolejności. Brak prostych, przećwiczonych schematów postępowania zwiększa ryzyko eskalacji sytuacji.

1.2. Błędy popełniane przez nauczycieli

Również po stronie nauczycieli można wskazać szereg uchybień, które – choć często wynikają z rutyny – w dłuższej perspektywie obniżają poziom bezpieczeństwa i przygotowania do ewentualnej kontroli. Do najczęściej spotykanych należą:

1. **Pomijanie instruktażu BHP przed doświadczeniem.** Z powodu ograniczonego czasu lekcyjnego lub pośpiechu, wprowadzenie do ćwiczenia nierzadko skraca się

eprasa.pl f8d47e6031

do omówienia reakcji chemicznej, bez odniesienia do zasad bezpieczeństwa. Tymczasem każda praca z odczynnikami wymaga krótkiego, ale konsekwentnego przypomnienia zasad postępowania i zagrożeń.

2. **Przechowywanie substancji przeterminowanych wśród aktywnie używanych reagentów.** Zgodnie z § 4 ust. 2 Rozporządzenia MEN z dnia 31 grudnia 2002 r., szkoła ma obowiązek prowadzenia ewidencji odczynników. Substancje po terminie ważności powinny być przechowywane oddzielnie i jednoznacznie oznaczone napisem *„Tylko do celów dydaktycznych – nie używać do doświadczeń uczniowskich”*.
3. **Brak aktualizacji rejestru substancji chemicznych.** W praktyce rejestry aktualizowane są sporadycznie – najczęściej przed kontrolą Sanepidu. Należy jednak dbać o ich bieżące prowadzenie, gdyż pełnią one kluczową funkcję w zapewnieniu przejrzystości i bezpieczeństwa gospodarki odczynnikami.
4. **Nieaktualne lub ogólnikowe instrukcje stanowiskowe.** W wielu szkołach funkcjonują jeszcze instrukcje opracowane kilkanaście lat temu, często skopiowane z Internetu. Tymczasem zgodnie z art. 237³ Kodeksu pracy, instrukcje powinny być dostosowane do faktycznych warunków i wyposażenia danego laboratorium.
5. **Nieprowadzenie rejestru wypadków i incydentów.** Choć obowiązek ten wynika wprost z przepisów, wiele szkół ogranicza się wyłącznie do rejestrowania poważnych urazów. Tymczasem analiza drobnych incydentów (np. stłuczonego szkła, rozlanego roztworu) pozwala skutecznie zapobiegać poważniejszym zdarzeniom w przyszłości.

Z praktyki szkolnej

W mojej pracowni wprowadzono zasadę **„3 minut bezpieczeństwa”** – każda grupa uczniów przed rozpoczęciem doświadczenia omawia trzy kluczowe zasady dotyczące konkretnej reakcji: sposób obchodzenia się z substancjami, potencjalne zagrożenia oraz procedurę reagowania w razie niepożądanego zdarzenia.

Taka metoda nie tylko systematycznie ograniczyła liczbę drobnych incydentów, lecz również wykształciła u uczniów nawyk świadomego myślenia o bezpieczeństwie. Krótkie, powtarzalne rytuały są często skuteczniejsze niż wielostronicowe regulaminy – kształtują bowiem kulturę odpowiedzialności, a nie strachu przed błędem.

2. Dobre praktyki w organizacji pracowni chemicznej

Efektywna organizacja pracowni chemicznej jest podstawą nie tylko bezpiecznego, ale i efektywnego nauczania. W praktyce szkolnej dobrze zorganizowane laboratorium to takie, w którym **uczniowie wiedzą, gdzie znajduje się każdy element wyposażenia, nauczyciel ma kontrolę nad obiegiem odczynników**, a wszystkie procedury są proste, czytelne i powtarzalne.

Zasada, którą warto się kierować, brzmi: **„Im prostszy system, tym większe bezpieczeństwo.”**

Poniżej przedstawiono zestaw rekomendacji opartych na przepisach prawa, wytycznych Państwowej Inspekcji Sanitarnej oraz obserwacjach z codziennej pracy w szkolnych laboratoriach.

2.1. Oznakowanie i rozmieszczenie

Pierwszym krokiem w budowaniu kultury bezpieczeństwa jest właściwe **oznaczenie przestrzeni laboratorium**. Odpowiednio zaprojektowana informacja wizualna nie tylko spełnia wymagania przepisów, ale też kształtuje wśród uczniów świadomość ryzyka.

Podstawowe elementy oznakowania:

1. **Tablice informacyjne przy wejściu do pracowni** – powinny zawierać:
- Zasady BHP w laboratorium chemicznym,
- Numery alarmowe i procedury postępowania w razie wypadku,
- Plan ewakuacji pomieszczenia.

Zaleca się, aby wszystkie treści były opracowane w sposób graficzny (piktogramy, kolory ostrzegawcze) i przystępny dla uczniów.

Ilustracja 2.1.1. Przykładowa tabliczka informująca o wejściu w strefę BHP. Źródło: opracowanie własne

2. **Oznaczenie stref zagrożenia** – miejsca pracy z ogniem, kwasami, zasadami czy gazami powinny być wyraźnie wyróżnione (np. czerwone lub żółte naklejki, taśmy podłogowe).
3. **Opis szaf i stref przechowywania odczynników** – napisy typu *„Kwasy”, „Zasady”, „Sole”, „Substancje organiczne”, „Odpady”* muszą być trwałe, czytelne i zgodne z rzeczywistą zawartością.
4. **Strefy pracy uczniów** – każde stanowisko powinno być wyposażone w skróconą instrukcję BHP (laminowaną)

eprasa.pl f8d47e6031

Ilustracja 2.1.2. Przykład prawidłowo oznakowanej szafki z odczynnikami. Źródło: Czat GPT

oraz zestaw podstawowych środków ochrony indywidualnej: okulary, rękawice, fartuch.

Z praktyki szkolnej

Warto przygotować kolorowe etykiety z symbolami i opisem zagrożeń zgodne z rozporządzeniem CLP. Uczniowie łatwiej zapamiętują piktogramy, gdy są konsekwentnie stosowane w całej sali – od szaf po tablice informacyjne.

2.2. Wyposażenie obowiązkowe pracowni

Zgodnie z § 4 ust. 1 Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z dnia 31 grudnia 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny w szkołach (Dz.U. 2003 nr 6 poz. 69), każda pracownia chemiczna powinna być wyposażona w sprzęt umożliwiający bezpieczne prowadzenie zajęć oraz reagowanie w sytuacjach awaryjnych.

Do podstawowego wyposażenia należą:

1. **Gaśnica proszkowa** o pojemności co najmniej 4 kg – z aktualnym przeglądem technicznym (raz w roku).
2. **Koc gaśniczy** – najlepiej umieszczony w widocznym miejscu przy wejściu.
3. **Apteczka pierwszej pomocy** – z aktualnym wyposażeniem, zawierająca środki do płukania oczu i neutralizacji kwasów/zasad.
4. **Zlew z dostępem do bieżącej wody** – w miarę możliwości z końcówką umożliwiającą szybkie spłukanie dłoni lub oczu.

Ilustracja 2.2.3. Apteczka pierwszej pomocy jest jednym z podstawowych elementów wyposażenia pracowni. Źródło: opracowanie własne

5. **Pojemniki na odpady** – oznaczone i przeznaczone osobno na: szkło, metale, odpady chemiczne (kwasy, zasady, sole).

Dodatkowo wskazane jest posiadanie planów ewakuacji, instrukcji przeciwpożarowych, a także detektora gazów lub czujnika dymu – choć nie są one wymagane prawem, inspektorzy PSSE traktują je jako element dobrej praktyki.

Wskazówka:

Warto prowadzić **rejestr przeglądów gaśnicy i apteczki** – inspektorzy podczas kontroli często zwracają uwagę na datę ostatniego serwisu.

2.3. Codzienne funkcjonowanie pracowni

Organizacja codziennej pracy w laboratorium wymaga zarówno systematyczności, jak i właściwego dokumentowania działań. Dobrze prowadzone zapisy pozwalają nie tylko utrzymać porządek, ale też zabezpieczyć nauczyciela w razie ewentualnej kontroli lub zdarzenia.

Podstawowe procedury, które warto wdrożyć:

1. **Książka wejść** – rejestr, w którym odnotowuje się klasy, daty i tematy zajęć prowadzonych w pracowni. Pomaga kontrolować dostęp do laboratorium oraz rozliczać wykorzystanie odczynników.
2. **Rejestr substancji chemicznych**– aktualizowany co najmniej raz w semestrze, zawiera:

- nazwę substancji,
- numer CAS,
- piktogram CLP,
- datę zakupu,
- lokalizację w szafie
- termin ważności.

Aktualność tego rejestru jest jednym z najczęściej kontrolowanych elementów przez Sanepid.

3. **Rejestr odpadów**– zgodny z systemem BDO (Baza Danych o Odpadach) oraz dokumentacją KPO (Karty Przekazania Odpadów). Warto zapisywać daty przekazania odpadów, firmę odbierającą i podpis osoby odpowiedzialnej.
4. **Kontrola sprzętu wyposażenia**– zaleca się dokonywanie przeglądów co najmniej raz w semestrze. Dotyczy to zarówno szkła laboratoryjnego, jak i palników, statywów, wag czy mikropipet.
5. **Szkolenie uczniów**– każdy uczeń przed rozpoczęciem zajęć powinien zostać zapoznany z zasadami BHP, co

eprasa.pl f8d47e6031

potwierdza podpisem w specjalnym rejestrze. Taki dokument stanowi dowód do okazania w czasie kontroli lub przy ewentualnym postępowaniu powypadkowym.

Z praktyki szkolnej

W mojej szkole stosujemy zasadę „trzech podpisów" – uczeń podpisuje potwierdzenie zapoznania się z zasadami BHP, potwierdzenie szkolenia praktycznego oraz potwierdzenie odbioru fartucha i okularów. Dzięki temu każdy etap bezpieczeństwa ma swój ślad w dokumentacji.

3. Interpretacja wymagań Sanepidu i przepisów BHP w praktyce szkolnej

Wielu nauczycieli chemii, mimo dużego doświadczenia dydaktycznego, napotyka trudności w jednoznacznym zrozumieniu i zastosowaniu przepisów dotyczących bezpieczeństwa w laboratoriach szkolnych. Problemem nie jest brak dobrej woli, lecz fakt, że część regulacji – zwłaszcza tych dotyczących przechowywania substancji chemicznych, dokumentacji czy wymagań wyposażeniowych – nie została precyzyjnie zdefiniowana w przepisach oświatowych. W rezultacie szkoły opierają się na interpretacjach lokalnych stacji sanitarno-epidemiologicznych, które mogą się nieznacznie różnić w zależności od regionu.

Z doświadczeń placówek wynika, że inspektorzy Sanepidu kładą nacisk nie tyle na formalizm, co na realne przestrzeganie zasad bezpieczeństwa, kompletność dokumentacji i świadomość zagrożeń wśród uczniów i nauczycieli.

Wskazówka eksperta

Kontrola Sanepidu w dobrze zorganizowanym laboratorium szkolnym nie musi być stresującym doświadczeniem. Inspektorzy oczekują przede wszystkim **spójności między dokumentacją a rzeczywistością** – tego, aby procedury zapisane w instrukcjach, kartach charakterystyki i rejestrach rzeczywiście były stosowane podczas zajęć.

Z perspektywy nauczyciela i opiekuna pracowni chemicznej warto pamiętać, że **rzetelnie prowadzona dokumentacja** (np. rejestr substancji chemicznych, karty odczynników, ewidencja SDS, protokoły przeglądów BHP) nie tylko porządkuje pracę, ale również ułatwia komunikację z inspektorami.

W odpowiedzi na zapytanie skierowane do Państwowego Powiatowego Inspektora Sanitarnego w Toruniu z dnia **24 września 2025 r.**, otrzymano następujące wyjaśnienie dotyczące zasad stosowania substancji po upływie terminu ważności:

„Zgodnie z obowiązującymi przepisami dotyczącymi stosowania i przechowywania niebezpiecznych substancji chemicznych i ich mieszanin w placówkach, **nie ma bezwzględnego zakazu stosowania danej substancji po upływie wskazanego przez producenta terminu ważności.** Istotą podawania informacji o dacie ważności danego produktu jest zapewnienie użytkownika, że w tym konkretnym okresie dany produkt posiada deklarowane przez producenta właściwości – zarówno użytkowe, jak i związane z bezpieczeństwem stosowania. Dlatego też po upływie tego terminu produkty powinny być wycofywane ze stosowania i odpowiednio utylizowane. **Dopuszczalne jest stosowanie odczynników po upływie terminu ważności, po uprzednim uzyskaniu deklaracji od producenta, że dany produkt może być dalej wykorzystywany (np. przez kolejne 6 miesięcy).** Substancje i ich mieszaniny nie powinny zalegać w magazynkach po upływie terminu ważności – należy je oddać do utylizacji." *(Państwowy Powiatowy Inspektor Sanitarny w Toruniu, 2025)*

W praktyce oznacza to, że **nauczyciel lub osoba odpowiedzialna za pracownię chemiczną** powinna regularnie przeglądać stan odczynników, aktualizować rejestr substancji, a w przypadku przekroczenia terminu ważności:

- oznaczyć dany odczynnik jako **wycofany z użycia**,
- skontaktować się z producentem lub dystrybutorem w celu uzyskania **pisemnej deklaracji o dalszej przydatności**,
- albo przekazać substancję do **utylizacji zgodnej z przepisami BDO**.

Dbałość o zgodność pomiędzy zapisami w dokumentacji a faktycznym stanem pracowni to najlepszy sposób, aby każda kontrola przebiegła spokojnie, profesjonalnie i… bez niespodzianek.

4. Wymagana dokumentacja w szkolnym laboratorium chemicznym

Aby zapewnić zgodność z przepisami i bezpieczeństwo pracy, każda szkoła powinna prowadzić podstawowy zestaw dokumentów. Ich obecność oraz aktualność stanowią fundament kontroli Sanepidu i służą ochronie prawnej nauczyciela w razie wypadku.

Nazwa dokumentu	Cel prowadzenia	Podstawa prawna
Rejestr substancji chemicznych	Ewidencja wszystkich odczynników, w tym przeterminowanych	Rozporządzenie MEN z 31.12.2002, § 4 ust. 2
Karty Charakterystyki (SDS)	Informacja o zagrożeniach, sposobie postępowania i środkach ochrony	REACH art. 31
Instrukcje stanowiskowe	Opis zasad bezpiecznej pracy przy określonych czynnościach	Kodeks pracy, art. 237^3
Rejestr wypadków i incydentów	Dokumentowanie zdarzeń i analiza przyczyn	Rozporządzenie MEN, § 41
Plan ewakuacji i numery alarmowe	Procedura reagowania w sytuacjach zagrożenia	Dz.U. 2003 nr 6 poz. 69
Karty przekazania odpadów (KPO)	Potwierdzenie przekazania odpadów niebezpiecznych do utylizacji	Ustawa o odpadach z 14.12.2012 r.
(Dodatkowo zalecane) Rejestr incydentów i książka wejść do pracowni	Dokumentacja dobrej praktyki, ułatwia kontrolę i analizę pracy	Dobre praktyki PSSE i BHP

eprasa.pl f8d47e6031

Interpretacja przepisów BHP w szkołach wymaga nie tylko znajomości aktów prawnych, ale także bieżącej współpracy z organami nadzoru sanitarnego. Warto pamiętać, że Sanepid nie oczekuje idealnej dokumentacji, lecz realnego wdrożenia zasad bezpieczeństwa w praktyce.

Włączanie uczniów w proces dbałości o porządek i reagowanie na zagrożenia to element wychowania prozdrowotnego i zawodowego, który w szkolnej pracowni chemicznej nabiera szczególnego znaczenia.

5. Checklista – Arkusz kontroli bezpieczeństwa w laboratorium

Poniższy arkusz może być stosowany podczas wewnętrznego audytu bezpieczeństwa (np. raz w semestrze). Pozwala on szybko ocenić stan pracowni i wskazać obszary wymagające poprawy.

Zakończenie

Bezpieczne laboratorium chemiczne to nie jednorazowe działanie, lecz proces wymagający konsekwencji i współpracy całego zespołu szkolnego. Wdrożenie prostych procedur, właściwe prowadzenie dokumentacji i systematyczna edukacja uczniów budują kulturę bezpieczeństwa, która procentuje przez lata.

Rolą nauczyciela jest nie tylko nadzorowanie przestrzegania zasad, lecz także inspirowanie do ich zrozumienia i stosowania w praktyce. Dzięki temu laboratorium chemiczne staje się miejscem, gdzie nauka idzie w parze z odpowiedzialnością.

mgr Julia Jaguś
Akademickie Licem Ogólnokształcące i Technikum Weterynaryjne w Toruniu

Foto – Dreamstime

Obszar	Pytanie kontrolne	Tak/Nie	Uwagi
Oznakowanie	Czy przy wejściu umieszczono tablice z zasadami BHP i planem ewakuacji?		
Odczynniki	Czy wszystkie substancje mają etykiety z nazwą, numerem CAS i piktogramem CLP?		
Substancje przeterminowane	Czy są przechowywane oddzielnie i oznaczone jako „do celów dydaktycznych”?		
Dokumentacja	Czy rejestr substancji i instrukcje stanowiskowe są aktualne?		
Środki ochrony	Czy dostępne są fartuchy, rękawice, okulary i koc gaśniczy?		
Apteczka i sprzęt ppoż.	Czy apteczka jest wyposażona, a gaśnica ma aktualny przegląd?		
Wentylacja i czystość	Czy w laboratorium panuje ład i porządek, a wentylacja działa prawidłowo?		
Szkolenie uczniów	Czy uczniowie zostali zapoznani z zasadami BHP przed doświadczeniami?		
Odpady	Czy odpady chemiczne są segregowane i przekazywane firmie utylizacyjnej?		
Reagowanie na incydenty	Czy wypadki i incydenty są rejestrowane i analizowane?		

Literatura

[1] Rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej z dnia 31 grudnia 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny w publicznych i niepublicznych szkołach i placówkach (Dz.U. 2003 nr 6 poz. 69).
[2] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady (REACH).
[3] Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 (CLP).
[4] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2023 poz. 1587).
[5] Materiały szkoleniowe PSSE w Toruniu, 2024.

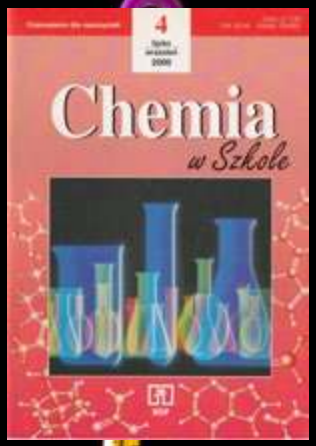
eprasa.pl f8d47e6031

Chemia w Szkole 1927–2025

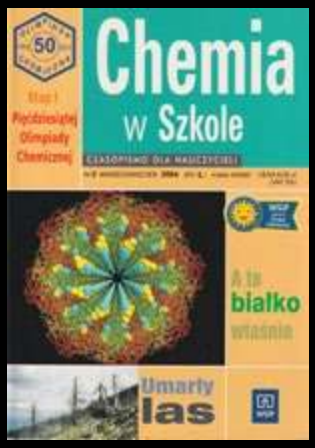
1927

1975

1981



2000



2004

2006

2012

2025

ROCZNIKI 2025

w promocyjnych cenach

WYDANIA SPECJALNE

12 tematycznych zbiorów

WYDANIA ARCHIWALNE

od 2009 do 2025 roku – pliki PDF

Wszystko znajdziecie na naszej stronie!

www.aspress.com.pl