

Najłżejszy metal

W środę 9 października 2019 roku Królewska Szwedzka Akademia Nauk po raz 111 przyznała wyróżnienie w dziedzinie chemii. Złote medale, dyplomy oraz 9 milionów koron szwedzkich do podziału otrzymali John Goodenough, Stanley Whittingham i Akira Yoshino. W przeciwieństwie do wielu innych werdyktów, ten nie wzbudził kontrowersji, a jego uzasadnienie było krótkie i zrozumiałe nawet dla laików: za prace nad rozwojem baterii litowo-jonowych (*for the development of lithium-ion batteries*). [1]

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Wartykule nie chcemy omawiać historii rozwoju ogniw opartych na litie (które bez wątpienia wniosły wielki wkład w to, jak obecnie wygląda nasza cywilizacja), lecz zająć się metalem, bez których one by nie powstały. Chemiczny Nobel 2019 to dobra okazja, aby wykonać kilka doświadczeń z litem i związkami tego metalu. Nie trzeba nawet kupować jego preparatów – lit w naszym otoczeniu jest wprost na wyciągnięcie ręki.



Odkrywca litu – Johann August Arfvedson (1792–1841).
Licencja Wikimedia Commons.

Ludzie dowiedzieli się o istnieniu litu dwa wieki temu, w roku 1817. **Johann August Arfvedson**, 25-letni uczeń sławnego Berzeliusa, badał w laboratorium swojego mistrza minerał petalit odkryty w roku 1800 na szwedzkiej wysepce niedaleko Sztokholmu. Student stwierdził, że petalit jest glinokrzemianem, czyli należy do szerokiej grupy minerałów składających się z glinu, krzemu i tlenu, którym zwykle towarzyszy lekki metal, np. sód, potas czy wapń. Analiza wskazywała na obecność sodu, ale nie zgadzała się masa atomowa pierwiastka. Była ona około trzy razy mniejsza niż powinna być, gdyby sód rzeczywiście wchodził w skład minerału (masa atomowa sodu wynosi 23 jednostki, litu –

Historia ...

Lit to jeden z najstarszych pierwiastków we Wszechświecie. Powstał krótko po Big Bangu wraz z wodorem, helem, berylem i borem, gdy temperatura spadła na tyle, że utworzonym jądom nie groził już rozpad (była to pierwotna nukleosynteza). Nadal jest też produkowany we wnętrzach gwiazd, ale ponieważ dość łatwo wchodzi w reakcje z protonami, w Kosmosie są tylko śladowe jego ilości. Litu jest znacznie mniej niż wielu cięższych pierwiastków, co stanowi ewenement (zwykle pierwiastki o większej liczbie atomowej są słabiej rozpowszechnione od posiadających mniej protonów w jądrze). [2]

Lit na Ziemi to z kolei pierwiastek o średnim rozpowszechnieniu. Powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej wraz z oceanami i atmosferą zawiera około 0,0065 % masowych tego metalu. Choć udział procentowy litu nie wydaje się duży, zapewnia mu to 26. miejsce na liście zawartości pierwiastków (jest go prawie tyle co azotu i więcej niż cynku czy cyny). [3]

Organizmy żywe również wbudowały lit w swoje struktury. Co prawda nie znamy jeszcze dokładnie jego roli w szlakach metabolicznych, ale uważa się, że jest on mikroelementem korzystnie wpływającym na układ nerwowy.

7 jednostek). Opierając się na wynikach analiz Arfvedsona, Berzelius stwierdził, że odkryto nowy pierwiastek i nadał mu nazwę **lit** (gr. *lithos* = kamień). Taki wybór podkreślał, że choć lit jest podobny do znanych już sodu i potasu, to wydzielono go z minerałów, nie zaś ze świata ożywionego. Arfvedson znalazł lit również w innych minerałach, co potwierdzało prawdziwość nazwy. Wydzielenie czystego, metalicznego litu (przez elektrolizę jego chlorku) udało się dopiero Robertowi Bunsenowi i Augustusowi Matthiesse-
nowi w roku 1855. [4]

... i współczesność litu.

Metaliczny lit, podobnie do sodu i potasu, jest otrzymywany wspomnianą wyżej metodą – przez elektrolizę stopionego chlorku. Ten zaś związek to efekt przerobu minerałów zawierających lit oraz wód niektórych źródeł solankowych. Światowa produkcja litu w roku 2018 wyniosła 85 tys. ton, a głównym dostawcą jest Australia. [5]

Najwięcej związków litu zużywa przemysł szklarski i ceramiczny, gdzie tlenek i węglan są składnikami szkielek żaroodpornych oraz powłok na ceramikę. Sole kwasów



Akumulator litowo-jonowy. Za prace nad jego konstrukcją przyznano Nagrodę Nobla z chemii w roku 2019.

tłuszczowych litu (np. stearynian litu, czyli mydło litowe) to składniki smarów pracujących w szerokim zakresie temperatur (w tym i ujemnych). Węglan litu jest zaś najstarszym stosowanym do dziś specyfikiem w leczeniu zaburzeń natury psychicznej, stabilizującym pracę układu nerwowego. Stąd też bierze się popularność niektórych wód mineralnych działających kojąco na system nerwowy, np. w słynnych czeskich Karlowych Warach.

Metaliczny lit po raz pierwszy znalazł zastosowanie jako dodatek podnoszący wytrzymałość stopów glinu, ołowiu i magnezu. Lit łatwo łączy się z wodorem tworząc wodorek LiH. Ponieważ w reakcji z wodą związek ten wydziela wodór, można go stosować do magazynowania najlżejszego gazu. Podczas II wojny światowej wodorek litu służył do szybkiego napełniania nim kamizelek ratunkowych marynarzy i lotników. [6]

Jeden z izotopów litu ${}^6\text{Li}$ bombardowany neutronami łatwo tworzy tryt ${}^3\text{H}$, niezbędny do przeprowadzenia syntezy termojądrowej. W temperaturze milionów stopni i pod wpływem ogromnego ciśnienia, tryt łączy się z deuterem ${}^2\text{H}$ wyzwalaając gigantyczne ilości energii. Dotychczas udało się przeprowadzić ten proces tylko w sposób niekontrolowany, podczas wybuchu bomby termojądrowej, a zapalnikiem, dostarczającym neutronów i zapewniającym odpowiednie warunki reakcji, był wybuch zwykłej bomby atomowej. Drugi z izotopów ${}^7\text{Li}$ z kolei bardzo słabo pochłania neutrony, co powoduje, że używa się go (jako metalu lub roztworu związków) w roli czynnika chłodzącego w reaktorach. Nuklid ${}^7\text{Li}$ jest produktem ubocznym procesu rozdzielania izotopów litu. [7]

Obecnie coraz więcej litu zużywane jest do produkcji ogniw litowych: począwszy od małych układów do zasilania zegarków czy elektroniki, poprzez ładowalne akumulatory do telefonów komórkowych i laptopów, a skończywszy na akumulatorach w samochodach elektrycznych, np. słynnej „kosmicznej” Tesli Roadster. Ogniwa litowe są znacznie trwalsze i – ze względu na niewielką masę litu – gromadzą więcej energii w jednostce masy niż w przypadku konstrukcji opartych na innych metalach. Nie będzie przesadą stwierdzenie, że to właśnie dzięki ogniwom litowym świat w dużej mierze uniezależnił się od kabli zasilających i stał bardziej mobilny, a trend ten będzie się tylko zwiększał. Zauważyło to również gremium przyznające Nagrodę Nobla, stąd jego ubiegłoroczny werdykt.

Portret litu

Lit jest pierwszym w układzie okresowym metalem o liczbie atomowej równej 3 i masie wynoszącej 6,94 u (w tablicach podaje się zakres wartości 6,938-6,997 [8]), co jest spowodowane wyodrębnieniem z naturalnego litu jego lżejszego izotopu, na skutek czego preparaty dostępne w sprzedaży mają zróżnicowane masy atomowe). Gęstość litu jest prawie dwukrotnie mniejsza niż gęstość wody

i wynosi $0,532 \text{ g/cm}^3$ (tyle, ile lekkie drewno). Lit pływa więc po wodzie (dopóki z nią nie przereaguje), ale też po powierzchni cieczy organicznych stosowanych do ochrony sodu i potasu przed utlenianiem, stąd też przechowuje się go w zalutowanych puszkach, pod warstwą wazeliny albo skrzepłej parafiny. Lit topi się w temperaturze około 180°C , a wrze w 1340°C (co umożliwia zastosowanie go jako cieczy chłodzącej; wartości te są najwyższe w całej grupie 1). Naturalny lit jest mieszaniną dwóch izotopów: ${}^6\text{Li}$ (zawartość wynosi 7,5 %) oraz ${}^7\text{Li}$ (92,5 %). Wygląd litu nie odbiega od wyglądu innych metali – jest srebrzystoszary. Lit jest miękki i daje się kroić nożem. [2]

Lit jest czołowym pierwiastkiem grupy litowców (należy pamiętać, że wodór został dosyć sztucznie włączony do grupy 1, a jego właściwości odbiegają od wykazywanych przez metale alkaliczne). Własności litu są podobne do



Deuterok litu w akcji – eksplozja bomby termojądrowej Castle Bravo na atolu Bikini (1954). Licencja Wikimedia Commons.

cięższych pierwiastków grupy: jego powierzchnia szybko ciemnieje na powietrzu, metal reaguje z wodą i wieloma niemetalami. Aktywność chemiczna jest jednak mniejsza niż u pozostałych litowców, np. reakcja z wodą przebiega spokojnie, bez zapalenia powstającego wodoru. Podczas spalania litu powstaje zwykły tlenek Li_2O ze śladową tylko domieszką nadtlenuku, co różni go od innych litowców, które w tych warunkach tworzą nadtlenki i ponadtlenki. Lit ma najmniejsze rozmiary atomu i jonu oraz największą elektroujemność wśród litowców (pomijając wodór). Kation litu jest mocną zasadą i jego sole nie hydrolizują w wodzie. Jon jest bezbarwny i tworzy bezbarwne sole (o ile anion nie jest zabarwiony). Ze względu na małe rozmiary kation litu wykazuje silne działanie polaryzujące na aniony, co powoduje, że jego sole mają najmniejszy udział wiązania jonowego wśród metali alkalicznych, a sam kation najchętniej wchodzi w skład kompleksów. W przeciwieństwie do większości soli pozostałych litowców, sole litu krystalizują w postaci uwodnionej, a kation tworzy nawet słabe kompleksy z EDTA. [6, 9]

Lit od cięższych litowców odróżnia także ograniczona rozpuszczalność niektórych soli, np. węglanu, fluorku czy fosforanu. Takie zachowanie zbliża go do magnezu z grupy 2. Nie jest to jednak ewenement, lecz fragment zależności powszechnej w układzie okresowym. Nosi ona nazwę

reguły diagonalnego podobieństwa i głosi, że własności czołowego pierwiastka grupy są zbliżone do własności pierwiastka leżącego w następnej grupie na drugim miejscu („po przekątnej”, o jedną „kratkę” w prawo i w dół w tabelicy układu). I tak: lit jest podobny do magnezu, beryl do glinu (rozpatrujemy podobieństwo w „dużych” grupach), a bor do krzemu. Podobieństwa własności kationów litu i magnezu dowiedziemy wykonując odpowiednie próby. Lit ponadto, tak jak magnez, dosyć łatwo tworzy azotek. Wiązanie metal-węgiel w związkach litoorganicznych nie jest jonowe (jak w przypadku analogicznych połączeń sodu i potasu), lecz kowalencyjne spolaryzowane (podobnie jest w związkach magnezoorganicznych). Dodajmy jeszcze, że własności i zastosowania połączeń litoorganicznych są zbliżone do związków Grignarda. [10]

Wracając zaś do reguły diagonalnego podobieństwa, zauważmy, że beryl jest amfoterycznym metalem reagującym z zasadami jak glin (takiego zachowania nie obserwuje się u pozostałych berylowców). Bor i krzem z kolei upodabnia do siebie skłonność do tworzenia słabych kwasów oraz szklistych substancji stosowanych w analizie chemicznej (perły boraksowe i krzemianowe). Pozostałe borowce nie tworzą szkielek. Analogiczne, choć nie tak już wyraźne, podobieństwa można znaleźć także i w innych grupach układu okresowego.

Doświadczenia z litem

Pan Stefan Sękowski w książce [11] opisał wydzielenie związków litu ze smarów litowych. My proponujemy inne źródło, które w ostatnich dekadach rozpowszechniło się w naszym otoczeniu: ogniwa litowe używane do zasilania drobnego sprzętu elektronicznego. Zawierają one wolny lit, dzięki czemu będzie możliwe również zbadanie właściwości samego metalu. Podczas pracy z metalicznym litem zachowajmy środki ostrożności, takie jak przy eksperymentowaniu z sodem, czyli musimy używać ochronnych rękawic i okularów. Właściwe źródło litu wskaże oznaczenie na obudowie ogniwa – powinno ono zaczynać się od litery C (ogniwo litowo-manganowe, najczęściej spotykany typ) lub B (ogniwo



Ogniwo CR2032 i wyniki jego demontażu (od lewej): ogniwo przed otwarciem; anoda z naniesionym litem; separator nasączony niewodnym roztworem elektrolitu; izolujący pierścień z tworzywa sztucznego; warstwa dwutlenku manganu (katoda); obudowa stanowiąca wyprowadzenie katody.

litowo-węglowe). Pod żadnym pozorem nie otwierajmy obudowy baterii litowo-jonowych (laptopy, telefony), ponieważ nie znajdziemy tam litu w postaci dla nas użytecznej, a sama czynność nie jest bezpieczna (grozi pożarem).

Doświadczenie 1. Analiza budowy ogniwa litowego.

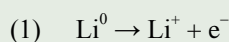
Często spotykanym typem ogniwa litowego jest CR2032 mające postać cienkiego krążka. Z oznaczenia literowego można się dowiedzieć, że jest to ogniwo litowo-manganowe (litera C) o kształcie (przekroju) okrągłym (R). Liczby wskazują na wymiary krążka: średnica wynosi 20 mm, a grubość 3,2 mm.

Przebieg doświadczenia: eksperyment wykonujemy na tacy w celu uniknięcia zabrudzenia stołu. Ogniwo ściskamy szczykami tak, aby się rozpadło. Fragmenty układamy na tacy.

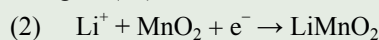
Obserwacje: po demontażu ogniwa widoczne są szczegóły jego konstrukcji: metalowe części tworzące obudowę, czarna sprasowana warstwa (dwutlenek man-

ganu stanowiący katodę – elektrodę dodatnią – ogniwa), porowaty separator nasączony niewodnym roztworem elektrolitu (zwykle LiClO_4) oraz izolujący pierścień z tworzywa sztucznego. Na mniejszym fragmencie obudowy znajduje się metaliczna warstwa, szybko ciemniejąca na powietrzu – jest to lit, czyli anoda ogniwa (elektroda ujemna). Ilość litu zależy od stopnia zużycia ogniwa.

Reakcją przebiegającą na anodzie podczas pracy ogniwa jest utlenianie litu:



Na katodzie zachodzi redukcja związku manganu(IV) do manganu(III):



Doświadczenie 2.

Badanie właściwości metalicznego litu.

Przebieg doświadczenia: posługując się nożem oczyszczamy powierzchnię metalicznego litu znajdującego się we fragmencie obudowy zdemontowanego ogniwa. Obserwujemy zmiany zachodzące na odsłoniętej powierzchni. W płomieniu palnika wyżarzamy drucik, aż płomień przestanie się barwić. Nabieramy na koniec drucika odrobinę metalu, a następnie próbkę wprowadzamy do płomienia.

Obserwacje: lit jest miękkim metalem i łatwo daje się kroić nożem. Srebrzystoszara powierzchnia ciemnieje na powietrzu w wyniku reakcji z jego składnikami i wilgocią. Lit oraz związki tego pierwiastka barwią płomień palnika na karminowo.



Odsłonięta powierzchnia metalicznego litu znajdującego się na fragmencie obudowy ogniwa.



Próbka litu w płomieniu palnika.

Doświadczenie 3. Reakcja litu z wodą.

Przebieg doświadczenia: fragment obudowy ze zdemontowanego ogniwa wrzucamy do zlewki z niewielką ilością wody. Po zakończeniu reakcji badamy odczyn roztworu w naczyniu.

Obserwacje: przebiega reakcja z wydzieleniem produktu gazowego (po zebraniu go do probówki możemy zidentyfikować obecność wodoru). Papierek uniwersalny zanurzony w otrzymanym roztworze barwi się na niebiesko, a dodatek roztworu fenoloftaleiny powoduje malinowe zabarwienie cieczy w zlewce.

Lit reaguje z wodą z utworzeniem wodorotlenku będącego mocną zasadą:



Ilość litu w ogniwie zależy od stopnia jego zużycia, w mało zużytym wynosi około 0,2 g (wynik z różnicy mas obudowy przed wrzuceniem do zlewki i po jej wyjęciu). Nie należy używać zbyt dużej ilości wody, wystarczy około 10 cm³. W takiej ilości można rozpuścić lit z kilku ogniw. Roztwór nie powinien być zbyt rozcieńczony, ponieważ w kolejnych próbach możemy nie otrzymać osadów słabo rozpuszczalnych soli (rozwiązaniem jest odparowanie części wody, ale lepiej oszczędzić sobie pracy). Roztwór otrzymany po rozpuszczeniu litu w wodzie może być żółtawo zabarwiony. To skutek zanieczyszczenia rozpuszczalnikiem organicznym zaadsorbowanym na powierzchni metalu, ale nie przeszkadza on w dalszych próbach.

Obserwacje poczynione podczas wykonywania doświadczeń 2 i 3 świadczą, że lit jest metalem alkalicznym: miękkim (twardszym od pozostałych litowców), łatwo reagującym ze składnikami powietrza i wodą (szybkość reakcji jest mniejsza niż w przypadku cięższych metali grupy). Barwienie płomienia to także cecha charakteryzująca wszystkie litowce. W kolejnym doświadczeniu przeprowadzimy reakcje, które różnią lit od niżej położonych pierwiastków grupy 1.

Do prób można użyć otrzymanego roztworu wodorotlenku litu. Jeśli jednak do stwierdzenia odczynu użyliśmy roztworu fenoloftaleiny, należy usunąć malinowe zabarwienie. W tym celu dodajmy do zlewki po kropli stężony kwas solny. Po zakończeniu reakcji zobojętnienia dysponujemy roztworem LiCl. Fenoloftaleina, nadal obecna w roztworze, nie będzie przeszkadzać w próbach.



Roztworzenie litu w wodzie (od lewej): reakcja przebiegająca z wydzieleniem wodoru; widok po reakcji; badanie odczynu otrzymanego roztworu.

Doświadczenie 4. Wytrącanie soli litu.

Przebieg doświadczenia: otrzymany roztwór (wodorotlenku lub chlorku litu) dzielimy na porcje. Do pierwszej z nich dodajemy roztwór fluorku sodu NaF, do drugiej – węglanu sodu Na_2CO_3 , do trzeciej – fosforanu(V) sodu Na_3PO_4 , wodorofosforanu(V) sodu Na_2HPO_4 lub kwasu fosforowego(V) H_3PO_4 (zwłaszcza w przypadku użycia wodorotlenku litu). Analogiczne próby wykonujemy z roztworem soli magnezu (siarczanu(VI) lub chlorku).

Obserwacje: w każdym przypadku dochodzi do wytrącenia białego osadu, zarówno dla litu, jak i magnezu, co dowodzi podobieństw w zachowaniu obu kationów oraz różnic właściwości litu i pozostałych litowców.

Należy pamiętać, że niektóre sole litu są określane jako słabo rozpuszczalne, ale jedynie na tle rozpuszczalności soli pozostałych litowców. Dlatego też roztwory nie mogą być zbyt rozcieńczone. Jeżeli zależy nam na udanym doświadczeniu, można odparować otrzymany roztwór wodorotlenku lub chlorku i sporządzić nowy, o większym stężeniu. W przypadku braku osadu w reakcji z węglanem sodu pomoże ogrzanie próbki. Węgiel litu stanowi nietypowy przypadek – jego rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury.

Lit na dobre zdomowił się w naszych domach, dodatkowo znajdując się w formie dostępnej do doświadczeń (w celu jego zdobycia wystarczy spojrzeć na otoczenie „okiem chemika”, do czego wszystkich gorąco zachęcamy). Analiza ogniwi litowych i eksperymenty z litem przyczynią się do zauważenia przez uczniów, że chemia to nie tylko pisanie równań na tablicy, ale nauka, dzięki której poznają oni swoje otoczenie. Oczywiście należy zwrócić uwagę na zachowanie przepisów BHP, co również zaprocentuje w dzisiejszym, nasyconym chemią (w potocznym tego słowa znaczeniu) świecie.



Po dodaniu roztworu kwasu fosforowego(V) do roztworu wodorotlenku litu wytrąca się obfity osad.

Literatura

- [1] Strona internetowa Nagrody Nobla z chemii w roku 2019. dostęp online: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
- [2] W. Mizerski, *Tablice chemiczne*, wyd. V zakt., Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2008.
- [3] R. Sołowiecz, *Pierwiastki chemiczne grup głównych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989, s. 56.
- [4] I. Eichstaedt, *Księga pierwiastków*, wyd. II, Państwowe Wydawnictwo Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, s. 83-87.
- [5] Mineral Commodity Summaries 2019, U.S. Geological Survey, 2019, s. 98-99. dostęp online: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>
- [6] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, wyd. VI zakt. i uzup., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 838-855.
- [7] A. Czerwiński, *Energia jądrowa i promieniotwórczość*, Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1998, s. 174.
- [8] Strona internetowa IUPAC Periodic Table of Elements. dostęp online: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>
- [9] J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna. 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001, s. 305-306.
- [10] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1984, s. 339-340.
- [11] S. Sękowski, *Pierwiastki w moim laboratorium – ciąg dalszy*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1992, s. 105-131.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych nr 3 w Końskich

Niedoceniany metan

Metan jest silnym gazem cieplarnianym i ma duży udział w globalnym ociepleniu. Emisje metanu do atmosfery wzrosły o około 150 procent w ciągu ostatnich trzech wieków, ale badaczom trudno było dokładnie ustalić, skąd pochodzą te emisje; gazy zatrzymujące ciepło, takie jak metan, mogą być emitowane naturalnie, a także z działalności człowieka.

Naukowcy z University of Rochester zmierzli poziomu metanu w starożytnych próbkach powietrza i odkryli, że naukowcy znacznie nie doceniają ilości metanu emitujących do atmosfery przez paliwa kopalne. W artykule opublikowanym w „Nature” badacze wskazują, że ograniczenie zużycia paliw kopalnych jest kluczowym celem w ograniczaniu zmian klimatu.

Metan jest drugim co do wielkości antropogenicznym – pochodzącym z działalności człowieka – przyczyniającym się do globalnego ocieplenia, po dwutlenku węgla. Ale w porównaniu z dwutlenkiem węgla, a także innymi gazami zatrzymującymi ciepło, metan ma stosunkowo krótki okres trwałości; w atmosferze trwa średnio tylko dziewięć lat, a na przykład dwutlenek węgla może utrzymywać się w atmosferze przez około sto lat.

To sprawia, że metan jest szczególnie odpowiednim celem do ograniczenia poziomów emisji w krótkim czasie.



Hodowla zwierząt odpowiada za znaczącą bo ok. – 40% – część całkowitych antropogenicznych emisji metanu