

Kolorowy
cylinder

Chemia

w Szkole

Nr 4
lipiec/sierpień 2023
365 (LXV) indeks 354562
CENA 40,00 zł
(w tym 8% VAT)

LODY

– **smakowita emulsja**

Skład chemiczny
składniki, historia

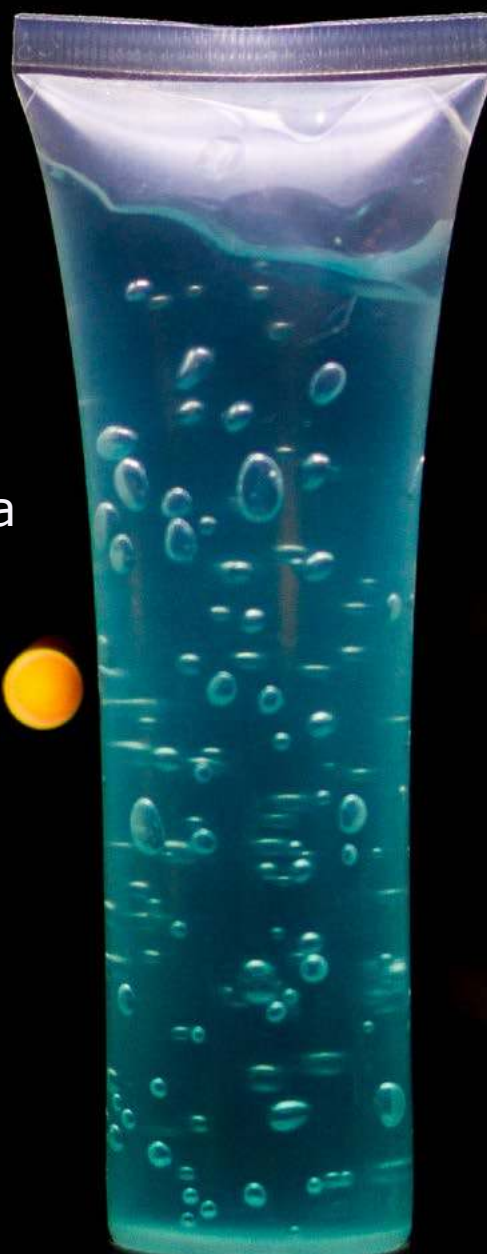
Cynowe przypadłości

Gdyby ekspedycja Scotta
znała chemię...

**55. Międzynarodowa
Olimpiada Chemiczna
Zadania laboratoryjne**

Równania reakcji połówkowych

Problematyczne
albo nieoczywiste
reakcje redoks

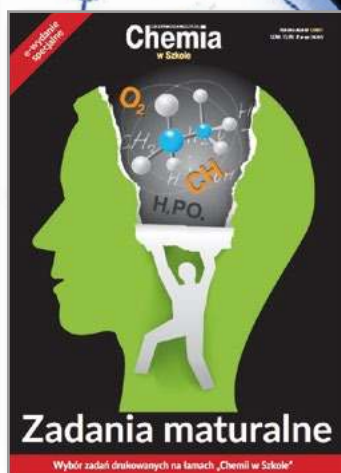
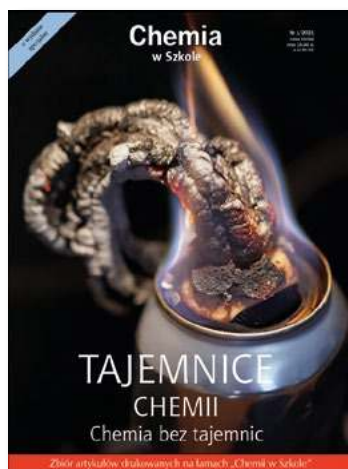
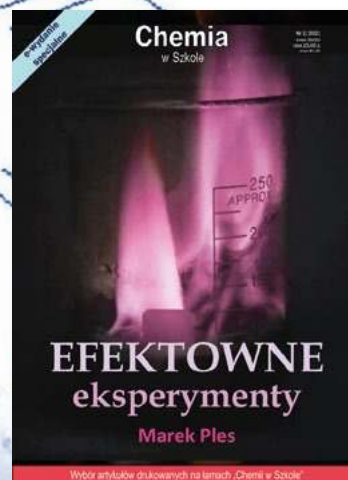
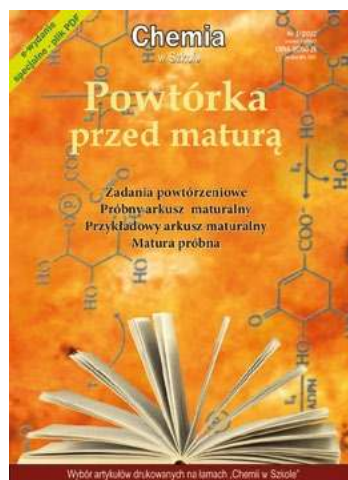


Innowacyjne hydrożele



Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF





Szanowni Państwo!

W czasach mojego dzieciństwa lato było jedyną porą roku, gdy można było delektować się lodami, których wybór był ponadto raczej skromny. Pamiętam, że pobliska lodziarnia, sprzedająca ekskluzywnie wtedy „lody włoskie” wraz z końcem lata zamykała swe podwoje, wywieszając zawsze ten sam napis „Remont”, który usprawiedliwiał zamknięcie przez większość roku na głucho drzwi, za którymi jednak najwyraźniej nic się nie działo. Casy jednak bardzo się zmieniły, lodami w niezliczonych wariantach cieszymy obecnie się przez okrągły rok i dlatego opracowanie Pani dr Joanny Kurek, opisujące lody z punktu widzenia chemika, także w aspekcie... preparatywnym, powinno zainteresować Państwa nawet w zimowe, mroźne (czy takie jeszcze wrócić?) wieczory... A ponieważ lody to w istocie emulsje, nic nie stoi na przeszkodzie, aby przy okazji zaprzyjaźnić się także z innym ich przykładem – kremem pielęgnacyjnym (wszystkie przepisy gwarantowane osobistym doświadczeniem Autorki!). W dziale „Nauka i Technika” chciałbym też zwrócić Państwa uwagę na kolejne opracowanie Pani dr inż. Anny-Marii Tryby o medycznych zastosowaniach hydrożeli, tym razem w leczeniu łuszczycy, pokazujące zarazem sukcesy naszych naukowców w badaniach nad tymi innowacyjnymi materiałami.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” publikujemy ostatnią już część fascynującej opowieści Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego o cynie i ołowiu, gorąco polecając lekturę tego opracowania, bogatego w pożyteczne eksperymenty oraz informacje nie tylko chemiczne, ale także historycznej natury. Z kolei Pan mgr Marek Ples pokazuje tym razem, jak w bardzo efektywny, a zarazem prosty i pouczający sposób wykorzystać w nauczaniu chemii zmiany barwy wskaźnika pH. W Dziale tym oddajemy też miejsce osobom dzielącym się swoim doświadczeniem dydaktycznym – Panu dr inż. Damianowi Mickiewiczowi, Panu mgr. Leonardowi Nowakowskiemu i Pani mgr Krystynie Bieniaszewicz, którzy dyskutują o zawsze „gorących” zagadnieniach w metodyce nauczania chemii – problemach z reakcjami redoks i (nie)jstnieniem wodorotlenku amonu. Czekamy na dalsze Państwa głosy w tej (i nie tylko) dyskusji...

Dział „Olimpiady Chemiczne” wypełniony jest tym razem sprawozdaniem z 69. Krajowej i 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej. Z satysfakcją należy podkreślić sukces naszych zawodników na 55. IChO w Szwajcarii, którzy zdobyli cztery medale, w tym 1 złoty, 2 srebrne i 1 brązowy. O tym, jak trudne były to zawody, niech świadczy zamieszczona także w tym numerze treść samych zadań laboratoryjnych, obejmujących syntezę organiczną z analizą chromatograficzną, ilościowe oznaczenia miareczkowe oraz analizę jakościową, do wykonania w ciągu (zaledwie) 5 godzin. Serdecznie gratulujemy naszym medalistom i ich nauczycielom!

Życzę Państwu miłej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- LK-99 – czy jesteśmy u progu wielkiej rewolucji? • Częsteczka życia w gwiazdozbiorze Oriona
- Sosna zamiast ropy naftowej? • Grawitacyjne magazynowanie energii

6 Lody – smakowita emulsja • Joanna Kurek

Mało kto zastanawia się czym są lody z chemicznego punktu widzenia, z jakich dokładnie składników zostały sporządzone, a także jaka jest ich historia.



14 Innowacyjne hydrożele wspierające leczenie łuszczycy

- Anna-Maria Tryba

Olimpiady i konkursy

18 Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej

z 69. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2022/2023

22 Sprawozdanie z 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Zurychu (16–25.07.2023 r.)

- Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

26 55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania laboratoryjne

- Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski, Piotr Guńka



Metodyka i praktyka szkolna

36 Równania reakcji połówkowych: problematyczne reakcje redoks ze związkami organicznymi • Damian Mickiewicz

40 Kolorowy cylinder – błękit bromotymolowy i dwutlenek węgla • Marek Ples

W dzisiejszych czasach, gdy nauka rozwija się w zastraszającym tempie, wciąż istnieje wyrażenie na potrzebę kładzenia nacisku na pozyskiwanie wiedzy w drodze doświadczeń.

42 Cyna i ołów – cz. 3. • Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

W ostatniej części artykułu bardziej szczegółowo omówimy różnice pomiędzy cyną a ołowiem i zilustrujemy je serią doświadczeń. Nie zabraknie również informacji o pewnej przypadłości trapiącej cynę oraz najcięższym z węglowców.



47 Wodorotlenek amonu? • Leonard Nowakowski

49 Kilka uwag do metodyki nauczania chemii • Krystyna Bieniaszewicz

LK-99 – czy jesteśmy u progu wielkiej rewolucji?

W dziale „Ciekawostek” naszego czasopisma nie może zabraknąć na pierwszym miejscu informacji, która w ostatnich dniach lipca zelektryzowała świat nauki, nie tylko społeczność chemików i fizyków. Koreańscy naukowcy ogłosili wtedy, w zdeponowanej w serwisie arXiv (a więc nie ocenionej jeszcze przez recenzentów) pracy [1], iż udało im się stworzyć nadprzewodnik zachowujący swoje niezwykle właściwości w temperaturze pokojowej, a nawet do 127°C!

Przypomnijmy, że nadprzewodnictwo oznacza praktycznie zerowy opór elektryczny materiału, który dzięki temu może przewodzić prąd elektryczny bez strat na wydzielanie ciepła. Każdy, nawet najlepszy przewodnik, którym w normalnych warunkach jest srebro (a zaraz po nim miedź i złoto, czyli pozostałe z trójki tzw. metali monetowych) wykazuje pewien skończony opór właściwy, przekładający się na opór wprost proporcjonalny do długości, a odwrotnie proporcjonalny do pola przekroju przewodu wykonanego z takiego materiału. Przesyłanie energii elektrycznej na duże odległości czy zasilanie elektromagnesów przez prąd płynący przez ich cewki opłatające ferromagnetyczne rdzenie wiąże się więc ze znacznymi stratami cieplnymi. W mikroelektronice zjawisko nadprzewodnictwa, wykorzystane w konstruowaniu diod czy tranzystorów, mogłoby znacznie zwiększyć wydajność komputerów.

Zjawisko nadprzewodnictwa zostało opisane po raz pierwszy w 1911 roku przez Heikego Kammerlinga Onnesa, który zaobserwował je dla rtęci zestalonej i schłodzonej ciekłym helem do temperatury ok. 4 K, za które to badania dwa lata później został wyróżniony Nagrodą Nobla z fizyki. Od tamtej pory uzyskano wiele innych materiałów nadprzewodzących (pierwiastków i związków chemicznych), ale podstawowy problem – iż jest to zjawisko wymagające niskich temperatur – pozostawał nierozwiązany. Do ważnych wydarzeń w tej dziedzinie należy otrzymanie w 1986 r. ceramicznego nadprzewodnika ($\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ o teoretycznie (wówczas) niemożliwej „wysokiej” temperaturze krytycznej 30 K, za co Georg Bednorz i Karl Müller zostali już w następnym roku (!) wyróżnieni Nagrodą Nobla z chemii.

Kolejnym ważnym wydarzeniem było wytworzenie przez Chu i współpracowników innych ceramicznych nadprzewodników z grupy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), o temperaturze krytycznej $T_c = 90 - 92$ K, dzięki czemu wystarczyło schłodzenie ich ciekłym azotem (o temperaturze wrzenia 77 K). Z tego powodu YBCO i pokrewne ceramiczne materiały, należące do pewnego rodzaju „miedzianów” metali, zalicza się do tzw. nadprzewodników wysokotemperaturowych. Od tamtej pory udało się zsyntetyzować inne nadprzewodniki ceramiczne o temperaturze krytycznej ok. 140 K, a nieco wyższe (ale jednak wciąż poniżej 200 K) temperatury wymagały jednak zastosowania zarazem wysokiego ciśnienia



Efekt Meissnera-Ochsenfelda – lewitacja magnesu nad schłodzonym ciekłym azotem nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym. https://pl.wikipedia.org/wiki/Efekt_Meissnera; Fot. Mai-Linh Doan, licencja Wikimedia Commons.

rzędu dziesiątek GPa. Marzeniem chemików i fizyków było znalezienie swobodnego „świętego Graala”, czyli stworzenie nadprzewodnika utrzymującego swoje niezwykle właściwości w temperaturze pokojowej, nie wymagającego przy tym wysokich ciśnień. Od czasu do czasu pojawiały się w literaturze naukowej doniesienia na temat syntezy takiej substancji, ale okazywały się wkrótce potem wynikiem albo nieprawidłowo przeprowadzonych badań, albo nawet przejawem nieuczciwości.

Jest więc oczywiste, że informacja zamieszczona w [1] wzbudziła żywe zainteresowanie w świecie naukowym [2–7] i podejmowane są obecnie kolejne próby odtworzenia syntezy LK-99, z chemicznego punktu widzenia będącym apatitem ołowiu (o przybliżonym wzorze: $\text{Pb}_9\text{Cu}(\text{PO}_4)_6\text{O}$), w którym część jonów Pb^{2+} została zastąpiona jonami Cu^{2+} . Niezależnie od prac eksperymentalnych, podejmowane są także próby teoretycznego potwierdzenia nadprzewodzących właściwości LK-99 na drodze odpowiednich obliczeń, odnoszących się do elektronowej struktury ciała stałego. Faktem jest, że LK-99 wykazuje lewitację w polu magnetycznym, czyli tzw. zjawisko Meissnera-Ochsenfelda, wynikające z tego, że każdy nadprzewodnik jest idealnym diamagnetykiem, którego odpowiedź na zewnętrzne pole magnetyczne, w przypadku odmian wysokotemperaturowych, może mieć charakter wewnętrznych prądów wirowych, tworzących układ sił utrzymujących nadprzewodnik nad magnesem (lub na odwrót).

Nie jest to jednak jednoznaczny dowód na nadprzewodnictwo, choćby biorąc pod uwagę, że w polu magnetycznym może także lewitować żaba [8], która nadprzewodnikiem nie jest. Dotychczasowe wyniki badań nie są jednoznaczne, choć daje się zauważyć nutkę optymizmu... Najbliższe tygodnie, a może miesiące powinny więc przynieść odpowiedź – czy stoimy u progu wielkiej rewolucji technologicznej, czy też po raz kolejny doświadczymy dickensowskich „straconych złudzeń”...

- [1] <https://arxiv.org/abs/2307.12008>
- [2] <https://forsal.pl/lifestyle/technologie/artykuly/8974675,rewolucyjne-nadprzewodniki-koreanscy-naukowcy-twierdza-ze-je-wynalez.html#wynalazek-oparty-na-olowiu-i-apatycie>
- [3] <https://www.focus.pl/artykul/koreanski-nadprzewodnik-lewitacja-nowe-dowody>
- [4] <https://www.nextbigfuture.com/2023/08/journal-science-reviews-the-lk99-room-temperature-superconductor-developments.html>
- [5] <https://arstechnica.com/science/2023/08/whats-going-on-with-the-reports-of-a-room-temperature-superconductor/>
- [6] <https://www.nextbigfuture.com/2023/07/lawrence-berkeley-lab-simulations-support-lk-99-superconductor.html>
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/LK-99>
- [8] <https://www.ru.nl/hfml/research/levitation-explained/diamagnetic-levitation/>

Cząsteczka życia w gwiazdozbiorze Oriona

Odrzuwając się na chwilę od obecnych relacji o rzekomych (?) kontaktach USA z kosmitami, zajmijmy się znacznie prostszą ich formą, a właściwie – cząsteczką życia, której istnienie w kosmosie w zostało właśnie potwierdzone przez NASA. Dzięki zdjęciom z Kosmicznego Teleskopu Jamesa Webba w Wielkiej Mgławicy Oriona współpracujący z NASA francuscy badacze z Narodowego Centrum Badań Naukowych w Tuluzie stwierdzili istnienie karbokationu metylowego, CH_3^+ . Jako reaktywna substancja, nawet w skrajnie niskich temperaturach przestrzeni międzygwiazdowej, uważany jest on za ważny prekursor bardziej złożonych związków organicznych, a co za tym idzie – także opartego na nich życia. Istotne jest to, że dotychczas karbokation ten nie został wykryty poza naszym Układem Słonecznym. Dokładniej, CH_3^+ odkryto w konstelacji Oriona, w dysku protoplanetarnym gwiazdy będącej czerwonym

karłem o masie ok. 1/10 masy naszego Słońca. Mimo że gwiazda ta jest bombardowana wysokoenergetycznym promieniowaniem UV z pobliskich młodych gwiazd, które powinno niszczyć związki organiczne, jest możliwe, iż to właśnie produktem ich rozkładu są karbokationy CH_3^+ , włączające się następnie w specyficzne dla swojego otoczenia reakcje chemiczne, także takie, które są istotnym etapem na drodze powstawania życia. Obszary istnienia CH_3^+ mogą więc być także przestrzeniami, w których mogłoby rozwinąć się życie oparte na materii organicznej. Tyle, że to ok. 1350 lat świetlnych od naszej Ziemi...

- [1] <https://wydarzenia.interia.pl/zagranica/news-przelomowe-odkrycie-nasa-odkryto-czastke-stanowiaca-podstawe,nld,6869343>
- [2] <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2023/webb-makes-first-detection-of-crucial-carbon-molecule>

Grawitacyjne magazynowanie energii

W dobie coraz bardziej popularnych ekologicznych źródeł energii, takich jak technologia wiatrowa czy fotowoltaika, narastającym problemem staje się elastyczne gromadzenie i odzyskiwanie nadwyżek tak pozyskiwanej energii. Imponującym swoją prostotą sposobem jest odwołanie się do elementarnej fizyki i pojęcia energii potencjalnej w polu grawitacyjnym. Energia elektryczna z „zielonych” nadwyżek jest wykorzystywana do podnoszenia ciężkich bloków, np. o wadze 35 ton każdy. W przypadku zapotrzebowania na energię, blok jest opuszczany, uwalniając zarazem, za pośrednictwem generatora, odpowiednią do zmiany wysokości ilość energii elektrycznej. Choć oczywiście energia nie jest odzyskiwana całkowicie (ze względu na straty ciepłe, wynikające z tarcia), sprawność takich urządzeń jest satysfakcjonująca, bowiem sięga 80%, przy jednoczesnej ich trwałości rzędu 30-35 lat. Pionierem w dziedzinie konstruowania takich urządzeń, nazywanych „akumulatorami grawitacyjnymi”, jest szwajcarska firma Vault, mająca partnerów na różnych kontynentach, w tym w Chinach czy USA. W taki oto prosty sposób „zielona” energia może być również w „zielony” sposób magazynowana...

Warto wiedzieć, że użycie bloków betonowych jest stosunkowo nowym pomysłem. Od początku XX wieku stosuje się technologię grawitacyjnego gromadzenia energii za pomocą pompowania wody na odpowiednią wysokość, z której energia elektryczna odzyskiwana jest za pomocą turbin wodnych. A pionierem wykorzystania grawitacji do



zasilania ruchu mechanicznego był Christian Huygens, który w 1656 r. wynalazł... zegar wahadłowy.

Dla chemika ciekawe może być także to, że w latach 1870-1930 termin „akumulator grawitacyjny” oznaczał urządzenie, w którym poszczególne składniki chemiczne pozostawały odizolowane od siebie z powodu różnic w ich gęstości [2]...

[1] <https://www.gramzielone.pl/magazynowanie-energii/2015075/magazynowanie-energii-dzieki-grawitacji-to-najwieksza-instalacja-na-swiecie>

[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Gravity_battery

Sosna zamiast ropy naftowej?



W jaki sposób sosna może wyręczyć ropy naftową? Na szczęście nie chodzi o trywialne palenie sosnowego drewna... Sosna może być alternatywnym źródłem surowca do produkcji tak popularnych środków przeciwbólowych, jak paracetamol i ibuprofen. Te (a także niektóre inne leki) są na ogół otrzymywane ze składników ropy naftowej. Jednak brytyjscy badacze z Uniwersytetu w Bath oraz z Instytutu Zrównoważonego Rozwoju (*Institute of Sustainability*) wykazali ostatnio, że powyższe dwa najbardziej popularne środki przeciwbólowe można otrzymać ze związku, który wchodzi w skład drzew sosnowych i jest dlatego składnikiem ścieków przemysłu papierniczego. Związkiem tym jest węglowodor β -pinen, składnik terpentyny, który przetwarzany jest do 4-izopropenylocykloheksanonu.



Synteza wykorzystuje dalej katalizowane przez Pd(0) reakcje aromatyzacji cykloheksenylowych pierścieni kluczowych produktów przejściowych w celu wytworzenia pierścieniowych układów aromatycznych cząsteczek obu leków. Co więcej, udało się także otrzymać z terpentyny prekursorów wielu innych substancji leczniczych, takich jak beta-blokery czy salbutamol. Nie bez znaczenia jest także możliwość otrzymania szeregu innych związków wykorzystywanych w przemyśle perfumeryjnym. Wykorzystanie ścieków przemysłu papierniczego ma szczególne znaczenie w dobie starań o ograniczenie emisji CO₂ i w konfrontacji z rosnącymi rynkowymi cenami ropy naftowej.

Opracowany system otrzymywania substancji z sosny autorzy wynalazku nazwali „Bio-rafinerią opartą na terpentynie”. Od strony czysto technicznej wykorzystuje ona układ reaktorów z ciągłym przepływem. Jest tylko jedno ale... Technologia ta, przynajmniej w obecnej wersji, może być droższa niż tradycyjna przeróbka ropy naftowej, ale wynalazcy mają nadzieję, że konsumenci będą skłonni zapłacić nieco więcej za leki wytworzone zrównoważoną środowiskowo metodą z czysto roślinnego źródła. Cóż, przyszłość pokaże, czym będą kierować się owi konsumenci...

[1] <https://www.bath.ac.uk/announcements/scientists-make-common-pain-killers-from-pine-trees-instead-of-crude-oil/>

[2] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.202300670>

Oprac. Marek Orlik, Fot. .energyvault.com, Dreamstime

Lody – smakowita emulsja

Foto – Dreamstime

Joanna Kurek

Letnie dni bywają bardzo upalne, a wtedy poszukuje się sposobów na choćby chwilowe osiągnięcie stanu ochłody. ‘Lody, lody dla ochłody’. Lody na patyku, kręcone z automatu, w wafelku, rożki, sorbety, desery lodowe... Chyba trudno wyobrazić sobie słoneczne lato bez rozkoszowania się lodami w ich różnych postaciach. Zapewne jednak mało kto zastanawia się wtedy, czym one są z chemicznego punktu widzenia, z jakich dokładnie składników zostały sporządzone, a także jaka jest ich historia.

Jednak zarówno ze względu na skład chemiczny, wymagający składników zarówno o charakterze hydrofilowym, jak i hydrofobowym (np. tłuszczy) oraz nadających odpowiednią konsystencję, lody są bardzo ciekawym obiektem rozważań dla chemika. Należy przy tym podkreślić, że skład typowych lodów „domowych” (czy tzw. rzemieślniczych bądź naturalnych) może znacząco różnić się od lodów wytwarzanych w skali przemysłowej.

W lodach wytwarzanych w domu lub małych lodziarniach bazą ich jest zaledwie kilka podstawowych składników: **mleko, śmietanka i cukier** oraz **emulgator** jakim są **lecytyny żółtek jaj kurzych** lub **lecytyny soi** oraz różnorodne dodatki, takie jak rodzynki, orzechy, owoce, pokruszone ciasteczka lub czekolada. Produkowane na masową skalę lody dla supermarketów zawierają znacznie więcej składników, w tym takich, które umożliwiają wielomiesięczne przechowywanie lodów w zamrażarkach.

Odrębnym typem lodów są, powstające w wyniku odpowiedniego zmieszania i zmrożenia **wody, rozdrobnionych owoców i cukru** oraz innych dodatków – **sorbety**.



Fot. 1 Kubełek lodów pistacjowych

Nieco historii lodów

Okazuje się, że lody były znane już 3000 lat temu w Chinach, a do Europy trafiły za sprawą Arabów, którzy z kolei w X wieku przekazali receptury ich sporządzania Sycylijczykom. Oczywiście, skoro w tamtych czasach nie było lodówek, a tym bardziej zamrażarek, były to lody inne niż dobrze nam znane, lecz jednak przypominające współczesne sorbety. W krajach o ciepłym klimacie sprowadzano z gór „zmrożoną wodę”, czyli lód/śnieg (dostępny jednak jedynie dla przedstawicieli wyższych warstw społecznych) i polewano ją sokami owocowymi, winem albo miodem. Przełom w tej materii miał miejsce we Włoszech, gdzie wytwarzano mieszaninę chłodzącą, powstającą poprzez zmieszanie skruszonego lodu z dużą ilością soli – po umieszczeniu w niej naczyń z masą lodową następowało schłodzenie jej i otrzymywano coś na kształt obecnych lodów. Zjawisko to opisał Marco Zimar w 1530 roku. Współcześnie znane nam lody wytworzył renesansowy florentyńczyk... architekt, a zarazem kucharz Bernardo Buontalenti, który na prośbę Medyceuszy, pragnących godnie podjąć hiszpańskich gości, zamroził mieszaninę mleka, miodu, żółtek i wina, czyli sporządził swoistego kogla-mogla wymieszanego z mlekiem. Najwcześniejsze polskojęzyczne informacje dotyczące lodów w Polsce, choć zapewne były to raczej sorbety, oparte na wodzie, cukrze, wodzie różanej, soku z cytryny oraz kandyzowanych cytrynach, fiołkach lub innych słodkich kwiatach, datowane są na XVII wiek i pochodzą ze wzmianek dyplomatów ówczesnie podróżujących do Turcji. Po raz pierwszy ich opis w książce kucharskiej pojawił się w dziele Wojciecha Wielądkiego

„Kucharz doskonały” w 1783 roku. Początkowo lody były jednak dostępne jedynie na dworze królewskim, a dopiero nieco później trafiły na stoły szlachty. W 1880 r., w książce kucharskiej „Doświadczone sekreta smażenia konfitur i soków oraz robienia konserw, galaret, marmolad, lodów, wódek, likierów, nalewek, ratafij najrozmaitszych konserw owocowych w spirytusie i occie, owoców suszonych w cukrze” autorstwa Florentyny Niewiarowskiej została opisana jedna z pierwszych polskich receptur przygotowywania lodów, podawanych w ówczesnych ekskluzywnych lokalach. Popularnym przysmakiem powszechnie dostępnym na świecie lody stały się dopiero wtedy, gdy opatentowano maszynę do ich domowego wyrobu. W Polsce lody stały się bardzo popularne w okresie międzywojennym, gdy sprzedawano je umieszczone w dwóch wafelkach ze specjalnych wózków na ulicach Lwowa, Warszawy, Krakowa i Poznania. Pierwszymi produkowanymi i pakowanymi fabrycznie lodami były lody Pingwin. W okresie PRL najbardziej popularne były natomiast (wspominane dziś niekiedy z nostalgią) lody Bambino i Calypso, a także lody ‘kręcone’ z automatów.

Lody jako emulsja, czyli trochę fizyki w chemii

Dla utrzymania smacznych lodów o odpowiedniej konsystencji należy mieszać ze sobą kilka różnych składników o tak dobranych właściwościach, aby powstała emulsja, należąca do układów dyspersyjnych, czyli takich, w których jedna faza jest rozproszona w drugiej – w ośrodku rozpraszającym. Emulsje są jednym z wariantów takich układów, gdy dochodzi do rozproszenia dwóch niemiesz-



Fot. 2. Lody różki i na patyku w zamrażarkach sklepowych

jących się ze sobą cieczy, np. hydrofobowych kropeł tłuszczu w wodzie. Emulsja taka uzyskuje stabilizację dzięki np. adsorpcji na powierzchni cząstek fazy rozproszonej substancji zapobiegającej ich agregacji (np. jonów nadających ładunek powierzchniowy powodujący wzajemne odpychanie kropelek). Substancje stabilizujące emulsje noszą nazwę emulgatorów. W konsekwencji emulsję można otrzymać np. z mleka (zawierającego wodę i m. in. tłuszcz) poprzez ubijanie mikserem w obecności emulgatora i jest to zasadniczy etap otrzymywania lodów.

Emulgatory

Emulgatorem jest zatem substancja gromadząca się na powierzchni cząstek fazy rozproszonej i w ten sposób ułatwiająca tworzenie i stabilizację emulsji. Emulgatorami są niektóre naturalne składniki żywności, ale stosuje się również półsyntetyczne lub syntetyczne substancje o takim działaniu. Do naturalnie występujących emulgatorów zaliczyć można: lecytynę (która w istocie jest mieszaniną związków o charakterze fosfolipidów), wosk pszczeły, steroidy, a także tłuszcz z weny owczej. Naturalna lecytyna znajduje się w żółtkach jajka kurzego, w soi oraz w słoneczniku. Z kolei półsyntetycznym emulgatorem jest np. polirycynooleinian poliglicerolu (E476, Rysunek 1). Jest on stosowany przede wszystkim w produkcji czekolad, słodczy z zawartością kakao czy słodkich past kakaowych do smarowania pieczywa ułatwiający mieszanie składników.

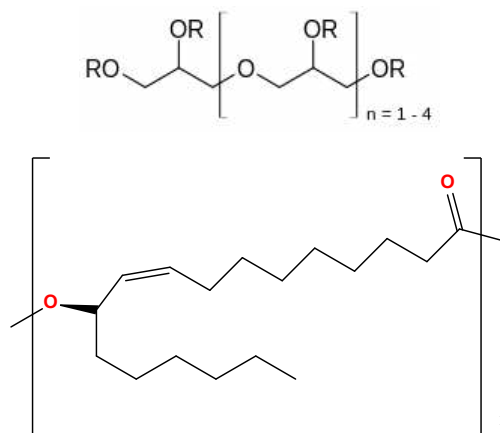
Polirycynooleinian poliglicerolu (PGPR, *polyglycerol polyricinooleate*) otrzymywany jest poprzez katalizowaną reakcję polimeryzacji glikolu i jednocześnie katalizowaną reakcję polimeryzacji kwasu rycynooleinowego, które to składniki są następnie łączone i powstaje polirycynooleinian poliglicerolu.

Lecytyny z uwagi na swoją szczególną budowę są szalenie ważnymi elementami szlaków metabolicznych i znajdują się w każdej żywej komórce ludzkiego organizmu będąc choćby składnikami błon komórkowych. Rozróżnia się α -lecytyny i β -lecytyny, w cząsteczkach których odpowiednio reszta choline (wodorotlenku trimetylohydroksyetyloamoniowego) zestryfikowana kwasem fosforowym przyłączona jest do skrajnej lub środkowej grupy hydroksylowej glicerolu (Rysunek 1).

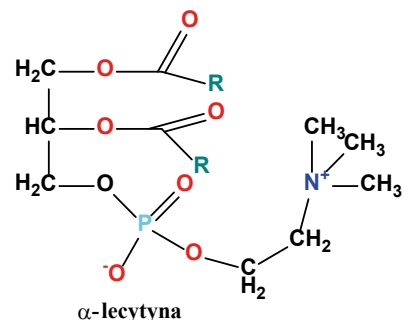
Lody „naturalne”

Mianem lodów „naturalnych” określane są te, które zawierają możliwie niewiele składników, będących zarazem substancjami pochodzenia naturalnego. Do przygotowania tego typu lodów potrzebne jest mleko bądź mleko zagęszczone, śmietana 30% czy nawet 36%, żółtka jaj kurzych lub lecytyny sojowe oraz składnik nadający lodom pożądany smak. Poniżej podanych jest kilka zestawów składników typowych lodów domowych:

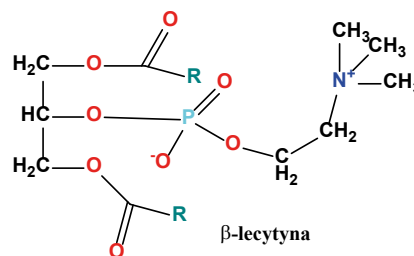
- 0,5 szklanki mleka skondensowanego słodzonego 180 g, 1 szklanka śmietanki 30 % 290 g, 6 łyżek soku z cytryny, 2 łyżki cukru pudru,



R = H lub reszta kwasu rycynolowego lub polirycynolowego



α -lecytyna



β -lecytyna

R - reszta wyższych kwasów tłuszczowych

Rysunek 1. Wzory różnych emulgatorów: polirycynooleinian poliglicerolu, α -lecytyna i β -lecytyna



Fot. 3. Etapy przygotowania lodów domowych o smaku białej czekolady: roztopienie czekolady w mleku skondensowanym, ubicie śmietany kremówki, dodawanie porcjami masy czekoladowej i ubijanie po każdym dodaniu oraz efekt końcowy – lody.

Tabela 1. Wartość odżywcza wybranych lodów w różnych formach: na patyku, w kubku, w pudełku, w rożku – różnych producentów w przeliczeniu na 100 g gotowego produktu

	Lody migdałowe o smaku figowym z kawałkami migdałów (w kubku)	Lody straciatella (w pudełku)	Lody czekoladowe (w pudełku)	Lody High Protein salted Carmel cake (w kubku)	Lody waniliowe z polewą czekoladową Protein Classic (na patyku)	Lody waniliowe z polewą czekoladową i migdałami Protein Almond (na patyku)	Lody Panna Cotta z sorbetem z czarnej porzeczki (rożek)
Wartość energetyczna	240 kcal 1003 kJ	240 kcal 1004 kJ	247 kcal 1034 kJ	132 kcal 554 kJ	253 kcal 1048 kJ	276 kcal 1141 kJ	60 kcal 676 kJ
Tłuszcze [g]	12,3	13,2	13,2	3,3	17,3	19,7	4,8
w tym kwasy tłuszczowe nasycone [g]	6,6	9,0	8,9	2,3	11,3	11,8	3,7
Węglowodany [g]	27,8	26,7	26,9	22,7	22,5	21,4	27,3
W tym cukry [g]	25,1	24,1	23,3	11,9	6,1	7,1	19,1
Błonnik [g]	4	0	0		7,1	6,4	0
Białko [g]	0	3,2	4,7	7,1	7,6	8,4	1,8
Sól [g]	0,04	0,07	0,07	0,43	0,15	0,18	0,07

- 4 żółtek jajek, 4 płaskie łyżki cukru, 250 g śmietanki 36% lub 30%,
- 1 litr mleka, 8 żółtek, 1 szklanka cukru, 32 g cukru waniliowego (2 opakowania) lub 1 łyżka esencji waniliowej, 300 g śmietanki 36%.
- mleko skondensowane puszką, czekolada gorzka 120 g i śmietanka 30%.

Należy mieć na uwadze fakt, że zastosowanie w lodowej formule śmietany (30%, to 293 kcal/100g, 30 g tłuszczu), jak i innych składników, takich jak czekolada (np. biała, 538 kcal, tłuszcz 30 g, węglowodany 65 g i białko 5 g) znacznie zwiększa kaloryczność tak przygotowanych lodów względem komercyjnych dostępnych w sklepach.

Na Fot. 3 zaprezentowano etapy przygotowania lodów z mleka skondensowanego, śmietany 30% i 2 tabliczek białej czekolady 200 g.

Z kolei w Tabeli 1 zestawiono główne składniki odżywcze kilku wybranych dostępnych w sklepach lodów komercyjnych. Warto wziąć pod uwagę, iż lody typu „rożek” (Fot. 4) będą zawsze odznaczały się szczególnie wysoką kalorycznością z uwagi na zawartość cukrów pochodzących z wafelkowego rożka, z polewy czekoladowej i dodatku czekolady czy bakalii, a w szczególności orzechów czy migdałów.

Lody w proszku

Jednym z możliwych sposobów wyprodukowania lodów zarówno w wersji domowej jak i w skali masowej (np. lody kręczone), jest wykorzystanie przygotowanej przez producenta mieszanki opartej na wieloskładnikowym proszku do zmiksowania z mlekiem. Składniki lodów w proszku o smaku karmelowym do wyrobu domowego to: cukier, syrop glukozowy (niestety), olej, jako emulgator: mono- i diglicerydy estryfikowane kwasem octowym (Rys. 2), mleko odtłuszczone w proszku, substancja zagęszczająca: guma guar, białka mleka, sól, aromat i karoteny jako barwniki.

Na Fot. 5 zestawione zostały poszczególne etapy produkcji takich lodów.

Kaloryczność tych lodów, w 100 g, w zależności od smaku, przedstawia się następująco: waniliowe i truskawkowe – 138 kcal, słony karmel – 137 kcal.

Lody proteinowe

Od kilku sezonów **nowością** na rynku spożywczym są **lody proteinowe**, które w porównaniu z tradycyjnymi odznaczają się niższą kalorycznością, a ponadto (i to tłumaczy ich nazwę) zawierają w swoim składzie znacznie wyż-

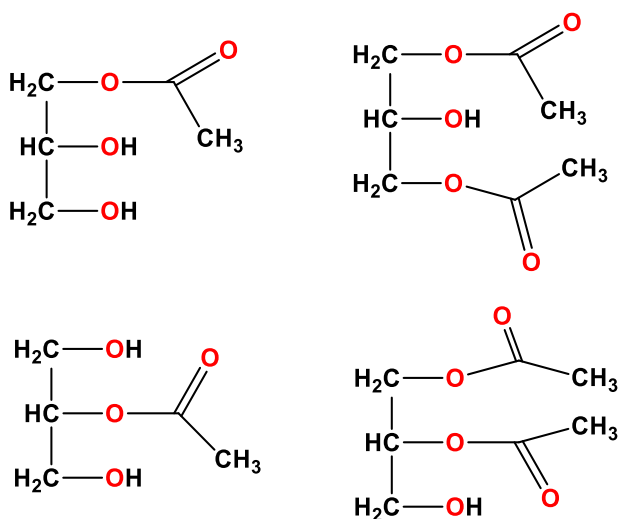


Fot. 4. Różnorodne lody w lodówkach sklepowych





Fot. 5. Etapy przygotowania lodów z proszku o smaku słonego karmelu: proszek, proszek po dodaniu mleka, masa po miksowaniu przez 1 minutę, masa po miksowaniu przez 5 minut i masa po zamrożeniu.



Rysunek 2. Emulgatory stosowane w lodach w proszku: mono- i diglicerydy estryfikowane kwasem octowym

sze ilości białka. Według skali Nutri-Score zostało im przypisane oznaczenie literowe C. Nutri-Score jest systemem oznaczania wartości odżywczej żywności, zobrazowanym pięciostopniową skalą liter (A-E), którym odpowiadają różne kolory, co pozwala na ocenę wartości odżywczej w przeliczeniu na 100 g czy 100 ml w celach porównawczych. Bazą w tych lodach jest zagęszczone mleko odtłuszczone, śmietanka oraz białka mleka. Poza tym nowością jest zastępowanie cukru, czyli sacharozy, substancjami słodzącymi takimi jak erytrytol, stewia i inulina, co ogranicza kaloryczność lodów, (jak zapewnia producent, mają jej o 30% mniej niż lody tradycyjne). Lody proteinowe w wersji *Salted Caramel Cake* oraz *Cookies & Cream* (Fot. 6), zawierają też w swoim składzie cukier, mąkę i olej kokosowy lub masło, czyli składniki ciasteczek.

Substancje słodzące w lodach proteinowych

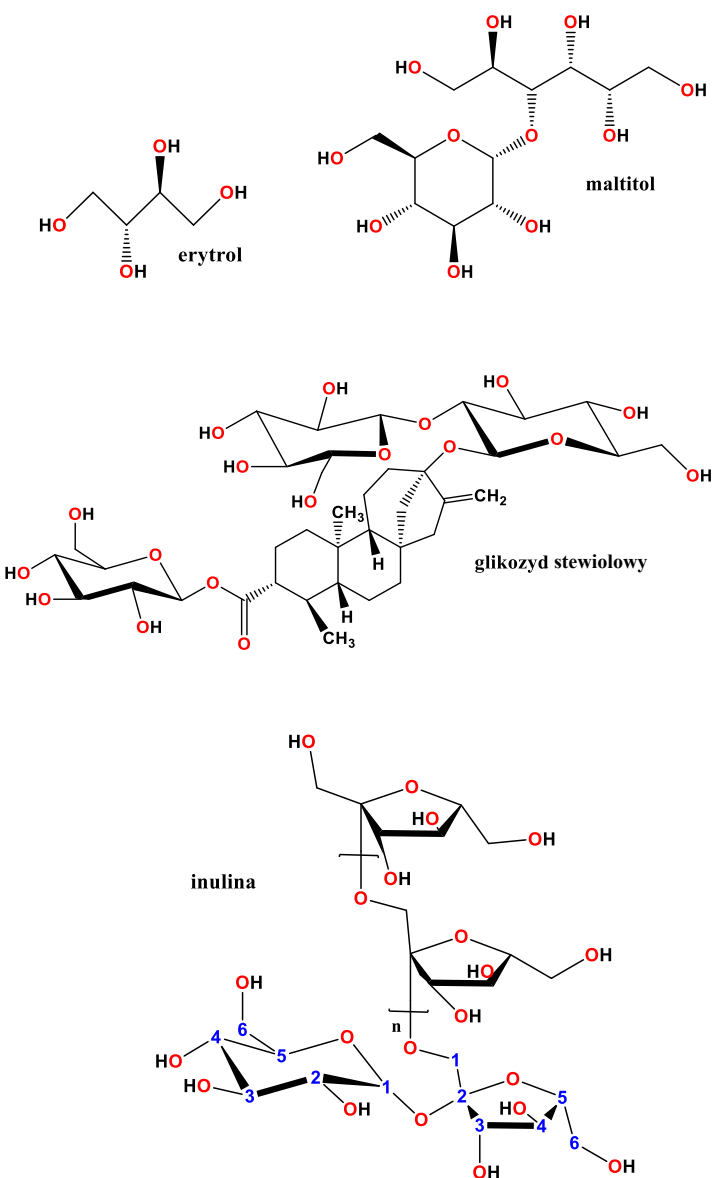
Rys. 3 przedstawia wzory wybranych substancji słodzących stosowanych w lodach proteinowych.

Glikozydy stewiolowe (stewiozydy) to związki chemiczne odpowiedzialne za słodki smak liści rośliny *Stevia rebaudiana*. Substancja ta jest stosowanym nie tylko w lodach naturalnym słodzikiem (dodatkiem do żywności), oznaczanym symbolem E960, mającym niski indeks glikemiczny – ok. 1. W liściach tej rośliny wyodrębniono 7 glikozydów, z których każdy odznacza się innym odczuciem słodkości; są to: stewiozyd (80%), rebaudiozyd A (8%) i rebaudiozyd C (0,6%), pozostałe występują w ilościach śladowych.

Erytrol jest poliolem o wzorze sumarycznym $C_4H_{10}O_4$ (butan-1,2,3,4-tetraol, E968), białym proszkiem odznaczającym się słodkim smakiem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie oraz praktycznie zerowym indeksem glikemicznym.



Fot. 6. Lody proteinowe o różnych smakach



Rysunek 3. Składki słodzące lodów proteinowych: erytrol, maltitol, glikozyd stewiolowy i inulina.

nym. Erytrol naturalnie występuje w owocach, porostach i wodorostach.

Maltitol jest disacharydem o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{24}O_{11}$ należącym także do polioli, najczęściej używanym jako zamiennik cukru w produkcji wyrobów czekoladowych.

Inulina z cykorii (występuje też w innych roślinach) jest polisacharydem zbudowanym z około 30–35 cząsteczek monosacharydów połączonych w nierozgałęziony łańcuch wiązaniami β -2,1-glikozydowymi. Łańcuch ten, zbudowany z reszt β -D-fruktofuranozy, zawiera jedną terminalnie umieszczoną cząsteczkę D-glukozy oraz drugą, w środku łańcucha, połączoną wiązaniem 1,3-glikozydowym. Indeks glikemiczny inuliny wynosi 14. Co ważne, związek ten jest także naturalnym prebiotykiem podnoszącym odporność organizmu, dostępnym w aptekach.

Lody „ciepłe”

Alternatywnym rozwiązaniem dla typowych lodów zimnych są tak zwane „ciepłe lody”, które są słodką masą umieszczoną w wafelku i polaną czekoladą. Podobnie jak zwykłe lody, są dostępne przez cały rok i cieszą podniebienia tych, którzy z różnych względów nie mogą spożywać lodów zimnych.

Sorbety

Sorbety (Fot. 7) to zniksowane zmrożone owoce. Dostępne w sklepach sorbety zawierają też dodatki w postaci: cukru, zagęszczonych soków, syropu glukozowo-fruktozowego oraz stabilizatorów: mączki chleba świętojańskiego, emulgatorów mono- i diglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych.



Fot. 7. Sorbety cytrynowe i truskawkowe

Część eksperymentalna – lody jako emulsje

Doświadczenie 1. Produkcja lodów z mrożeniem w starym stylu

Do tego doświadczenia potrzebna będzie masa lodowa, którą najprościej i najszybciej można przygotować dysponując torebkami z lodami w proszku oraz dużym naczyniem np. krystalizatorem, pokruszonym lodem oraz dużą ilością soli kuchennej.

Odczynniki:

- mleko
- lody w proszku
- woda
- sól kuchenna NaCl

Sprzęt:

- duży krystalizator albo duży garnek/miska
- mikser
- miska plastikowa
- łyżki
- jednorazowe kubeczki
- termometr laboratoryjny lub termometr zewnętrzny ze skalą na niskie temperatury

W dużym krystalizatorze umieścić kostki lodu lub pokruszony lód i dodać sól (może być zwykła kuchenna) oraz nieco wody. Tak otrzymana kilkufazowa i dwuskładnikowa mieszanina pozwala uzyskać temperaturę nawet do -23°C



Foto - Dreamstime

(przy użyciu chlorku sodu) albo nawet -55°C (przy użyciu chlorku wapnia), co można sprawdzić odpowiednim termometrem. Mleko (najlepiej 2%) ochłodzić w przygotowanej łaźni lodowej. Do plastikowej miski wsypać proszek lodowy, dodać 200 ml schłodzonego mleka i za pomocą miksera ubijać aż do osiągnięcia stanu gęstniejącej masy o jednolitej konsystencji. Miskę z uzyskaną masą lodową umieścić w krystalizatorze w łaźni lodowej i mieszając łyżką obserwować gęstnienie. Pozostawić na 5-10 minut, a w tym czasie przygotować bezpieczne miejsce do degustacji otrzymanych lodów. Następnie łyżką nałożyć do jednorazowych kubeczków stwardniałą masę lodową i przeprowadzić bezpośrednie badanie organoleptyczne. Smacznego!

Doświadczenie 2. Nie tylko lody... Krem pielęgnacyjny jako przykład emulsji

Nieco teorii przed wykonaniem doświadczenia. Produkcja kremów na własne potrzeby nie jest prosta. Jednak przy przestrzeganiu kilku istotnych podstawowych zasad zadanie to okaże się wykonalne. Najważniejsze jest, aby odpowiednio, we właściwych proporcjach i właściwej kolejności, połączyć fazę wodną z fazą tłuszczową, by powstała trwała emulsja, która nie rozdziela się na poszczególne składniki, tak jak zwyczajny krem pielęgnacyjny zakupiony w sklepie, jednak tu otrzymany własnoręcznie.

Faza wodna to w przypadku kremów tak zwany hydrolat – woda kwiatowa np. z aloesu, róży damasceńskiej, lawendy czy werbeny.

Faza tłuszczowa w kremach to oleje i masła pochodzenia naturalnego – roślinnego, a ich zadaniem jest nawilżanie, odżywanie, wygładzanie, ujędrnianie czy regeneracja skóry. Najczęściej do wyrobu kremów stosuje się: olej ze słodkich migdałów, olej kokosowy, olej z awokado i olej makadamia oraz masło Shea. W wersji rafinowanej oleje nie posiadają zapachu. Ciekawym wariantem jest też wyodrębnienie masła kakaowego z gorzkiej czekolady, na

potrzeby własnoręcznie przygotowywanego kremu. Masło kakaowe czy też kokosowe, będące mieszaniną lipidów, w ostatnich latach stało się popularnym, a co więcej naturalnym składnikiem preparatów kosmetycznych. Poniżej opisana została metoda pozyskania masła kakaowego z gorzkiej czekolady.

Izolacja masła kakaowego z gorzkiej czekolady lub kokosowego z wiórków kokosowych

Odczynniki:

- gorzka czekolada (70% i więcej) 20 g (rozdrobiona) lub wiórki kokosowe

- woda 100 ml

Aparatura:

- zlewka 200 ml
- płytka grzejna
- bagietka szklana

W zlewce o pojemności 200 ml umieścić rozdrobnioną czekoladę lub wiórki kokosowe i dolać około 100 ml wody, ustawić w łaźni wodnej na płytce grzejnej i podgrzewać mieszaninę aż do rozpuszczenia czekolady, zarówno w przypadku czekolady jak i wiórków kokosowych – do pojawienia się na powierzchni warstwy tłuszczowej. Następnie należy zaprzestać mieszania bagietką, mieszaninę ochłodzić, co spowoduje wydzielenie na powierzchni warstwy tłuszczowej w postaci fazy stałej. Należy ją zdjąć z powierzchni, odsączyć np. na ręczniku papierowym i zważyć. W kolejnym etapie produkt ten zostanie wykorzystany do przygotowania kremu pielęgnacyjnego.

Skoro faza wodna nie łączy się efektywnie i trwale z fazą tłuszczową, koniecznym składnikiem w takim układzie (podobnie jak w przypadku lodów) staje się emulgator, jednak inny niż stosowany w przypadku lodów. Ogólnie rozróżnia się emulgatory: jonowe anionowo czynne i kationowo

czynne oraz niejonowe. Poza wymienionymi wyżej w tekście emulgatorami stosowanymi w przemyśle spożywczym, w przemyśle kosmetycznym stosowane są także: guma ksantanowa, guma guar, alkohol cetylowy i Olivem 1000 (niejonowy, tworzony z pochodnych oliwy z oliwek) czy wosk pszczele – naturalny emulgator o właściwościach pielęgnujących, odżywiających, regenerujących i nawilżających, doskonale łączący pozostałe składniki kremu, a ponadto odznaczający się przyjemnym zapachem.

Z kolei olejki eteryczne, takie jak to naturalny olejek z drzewa herbacianego, cytrynowy czy grejpfrutowy, nadają kremowi, który można zastosować na skórę twarzy, subtelnego zapachu.

Dodatkiem do kremu mogą być też witaminy np. A lub E, przy czym witaminę A dodaje się wyłącznie do kremów na noc, gdyż pod wpływem słońca w jej obecności mogą powstawać na skórze podrażnienia i przebarwienia.

Przygotowanie kremu

Odczynniki:

- alkohol cetylowy lub wosk pszczele – 5 g
- olej kokosowy 30 ml lub masło kakaowe lub Shea
- gliceryna – kilka kropli
- hydrolat różany – 70 ml (lub inny zapach)
- olejek eteryczny – kilka kropli

Sprzęt:

- płytka grzejna
- krystalizator – 2 szt.
- mała plastikowa miseczka
- bagietka szklana lub trzepaczka
- szpatułka
- słoiczek/pojemnik do kremu

Wykonanie. Należy przygotować łaźnię wodną z płytka grzejną poprzez umieszczenie na niej krystalizatora wypełnionego wodą. W miseczce należy umieścić odważoną ilość składnika tłuszczowego, ustawić ją w rozgrzanej łaźni wodnej i poczekać aż do całkowitego rozpuszczenia. Wtedy należy dodać emulgator i całość mieszać np. trzepaczką lub bagietką szklaną, aż do uzyskania gładkiej konsystencji. Następnie należy przenieść mieszaninę znajdującą się w misce, ciągle mieszając, do drugiego krystalizatora z zimną wodą celem ochłodzenia, by móc dodawać kolejne składniki. Gdy temperatura fazy tłuszczowej będzie wynosiła ok. 40°C, można przystąpić do dodawania kolejnych składników do fazy wodnej. Najpierw dodajemy kilka kropli gliceryny, kilka kropli olejku eterycznego i hydrolatu, a następnie energicznie mieszamy, tak aby krem nabrał puszystości. Gotowy krem przekładamy czystą szpatułką do nowego lub wyparzonego słoiczka/pojemnika.

Poniższe zdjęcia (Fot. 8) prezentują otrzymanie kremu z tłuszczu kokosowego, wosku pszczelego, gliceryny, olejku lawendowego i wody kwiatowej.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza



Fot. 8. Poszczególne etapy otrzymywania kremu (od góry): składniki, stapianie wosku pszczelego w tłuszczu kokosowym, klarowna faza tłuszczowa i końcowy produkt – krem (u dołu po prawej)

Literatura:

- [1] J. Quinzio, Of Sugar and Snow. A History of Ice Cream Making, London 2009, s. 6.
- [2] I. Day, Ice Cream, Oxford 2011, s. 7.
- [3] L. B. Weiss, Ice Cream. A Global History, London 2011, Reaktion Books Ltd, s. 12. ISBN 978-186189-979-2.
- [4] L. Pajdowski, Chemia ogólna. Wyd. IX uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [5] R. Markiewiczowa, Praktyczne przepisy ciast drożdżowych, tortów, ciastek, cukierków, lodów i likierów, Łódź 1926, s. 163.
- [6] J.E. Brandle, P.G. Telmer, Steviol glycoside biosynthesis, Phytochemistry, 2007, 68, 14, 1855–1863.
- [7] J.E. Brandle, A.N. Starratt, M. Gijzen, *Stevia rebaudiana*: Its agricultural, biological, and chemical properties, Canadian Journal of Plant Science, 1998, 78, 4, 527–536.
- [8] J. Kopcewicz, S. Lewak, Fizjologia roślin, Warszawa 2002, Wydawnictwo Naukowe PWN
- [9] H. D. Goff, Richard W. Hartel, Ice Cream. seventh edition, Springer-Verlag New York Inc. 2013, ISBN-13: 9781461460954

Innowacyjne hydrożele wspierające leczenie łuszczycy

O hydrożelach jako materiałach leczniczych pisałam w „Chemii w Szkole” w numerze 4 z 2020 roku. Teraz powracam do tego tematu, gdyż zrealizowano bardzo ważny, innowacyjny pomysł otrzymywania biohybrydowych hydrożeli inkorporowanych systemem nanoonośnik-lek jako opatrunków wspierających leczenie miejscowe łuszczycy.

Anna-Maria Tryba

Luszczycza jest przewlekłą chorobą zapalną skóry o podłożu autoimmunologicznym. Wywołuje ona powstawanie zmian skórnych o charakterze rumianych grudek pokrytych srebrną łuską. U ich podłoża leżą nadmierne podziały komórek naskórka oraz zaburzenia w procesie ich złuszczenia. Choroba ta bardzo często współistnieje z szeregiem zaburzeń ogólnoustrojowych, m.in. cukrzycą, nadciśnieniem tętniczym, chorobą reumatoidalną i stłuszczeniem wątroby.

Z kolei hydrożele hybrydowe to nowoczesna forma dostarczania substancji aktywnych lub genów w kontekście zastosowań biomedycznych, m.in. w leczeniu długo gojących się ran, nowotworów czy choroby Parkinsona. Biohybrydowe materiały hydrożelowe są wielozadaniowymi systemami umożliwiającymi kontrolowane uwalnianie leku. Tego typu nośniki mogą się składać z fizycznie lub chemicznie usieciowanego szkieletu polimerowego zawierającego m.in. substancje czynne, takie jak: kwas salicylowy, ibuprofen, a także antybiotyki, m.in. chloramfenikol i klindamycynę.

W takich materiałach substancje czynne są sprzężone, unieruchomione lub zamknięte w matrycy polimerowej. Materiał taki może być wrażliwy na zmiany bodźców występujących w danym środowisku i można je podzielić ze względu na ich wrażliwość na specyficzne bodźce środowiskowe, takie jak temperatura, pH, czy światło. Istnieją

również tak zwane polimery bioczułe, czyli reagujące na obecność specyficznych enzymów trawiennych, przeciwciał, zmianę stężenia cukru lub inne reakcje biochemiczne.

Interesujące są tzw. termoczułe polimery, szczególnie w zastosowaniach medycznych, gdyż możliwe jest zaobserwowanie spontanicznych wahań temperatury w zależności od stanu zapalnego tkanek. Wodny termoczuły roztwór polimerowy wykazuje odwracalne przejścia żół-żel w temperaturze bliskiej temperaturze ciała, reguluje i utrzymuje szybkość uwalniania wprowadzonego leku, stabilność fizykochemiczną i aktywność biologiczną. Najczęściej stosowane termoczułe polimery to: poli(N-izopropylakrylamid), poli(N,N-dietyloakrylamid), poli(N-winyloakrylamid), poli(N-winylokaprolaktam), fosfazen i polisacharydy.

Bio-hybrydowe materiały hydrożelowe pozwalają na ochronę i zabezpieczenie miejsca objętego chorobą przed uszkodzeniami mechanicznymi, a dodatkowo substancja czynna stopniowo uwalniana z nośnika polimerowego zapewnia optymalne warunki do właściwej rekonwalescencji. Aktualnie materiały hydrożelowe są stosowane w leczeniu oparzeń, ran pooperacyjnych i trudno gojących się, typu odleżyny, owrzodzenia, zgorzel cukrzycowa.

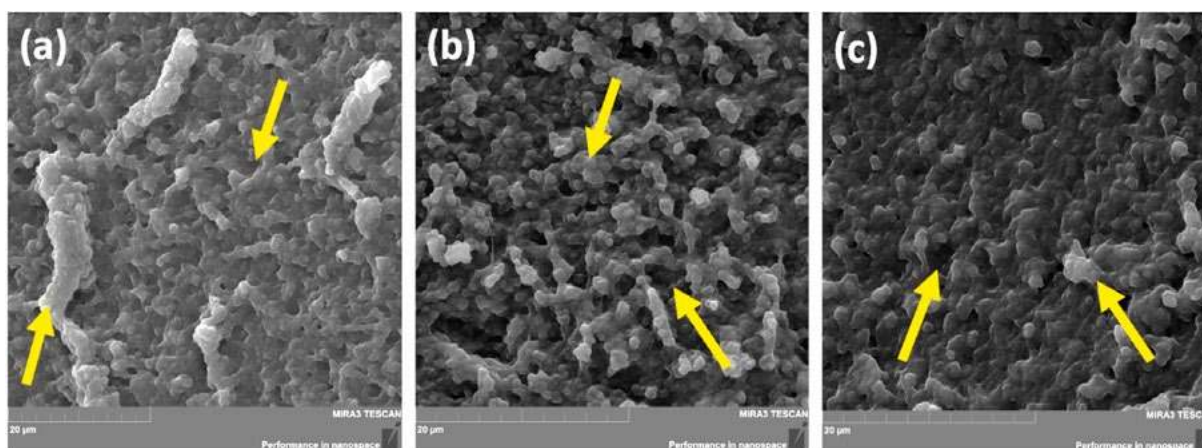
W badaniach przeprowadzonych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej zespół dr inż. Katarzyny Bialik-Wąs wprowadził kwas salicylowy do matrycy opartej na dwóch powszechnie stosowanych polimerach w opatrunkach polimerowo-hydrożelowych – alginianie sodu i alkoholu poliwinylowego (PVA). Polime-

ry pochodzenia naturalnego, takie jak alginiany anionowe i syntetyczne, takie jak PVA, stanowią ciekawe połączenie. Obecność alginianów zapewnia mniej odczuwalny ból podczas zmiany opatrunków i optymalne, trwale wilgotne środowisko w ranie, a PVA ma inne pożądane właściwości, takie jak biokompatybilność. Ponadto matryca bazowa została również wzbogacona o aloes. Korzyści zdrowotne metabolitów aloesu opierają się na ilości i różnorodności związków biologicznie czynnych o właściwościach antybiotycznych i przeciwdrobnoustrojowych, a także obecności specyficznych biostymulatorów, które działają synergistycznie z bioaktywnością składników obecnych w organizmie człowieka.

Przeprowadzone przez zespół badania umożliwiły opracowanie sposobu otrzymywania transparentnej i elastycznej

nej bio-hybrydowej matrycy hydrożelowej, która stanowi podwójny system uwalniający substancje czynne w sposób stopniowy i przedłużony. Natomiast substancje czynne pochodzenia naturalnego, które znajdują się w bazowej matrycy wykazują tendencje uwalniania, również przedłużonego w czasie. Ważnym aspektem jest również fakt, że obecność układu nanośnik-lek nie wpływa negatywnie na analizowane właściwości uzyskanych materiałów w odniesieniu do bazowej matrycy oraz nie zakłóca przebiegu reakcji sieciowania. Przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie właściwości otrzymanych materiałów. W przypadku materiałów do zastosowań medycznych szczególnie istotne są badania topografii powierzchni oraz badania biologiczne.

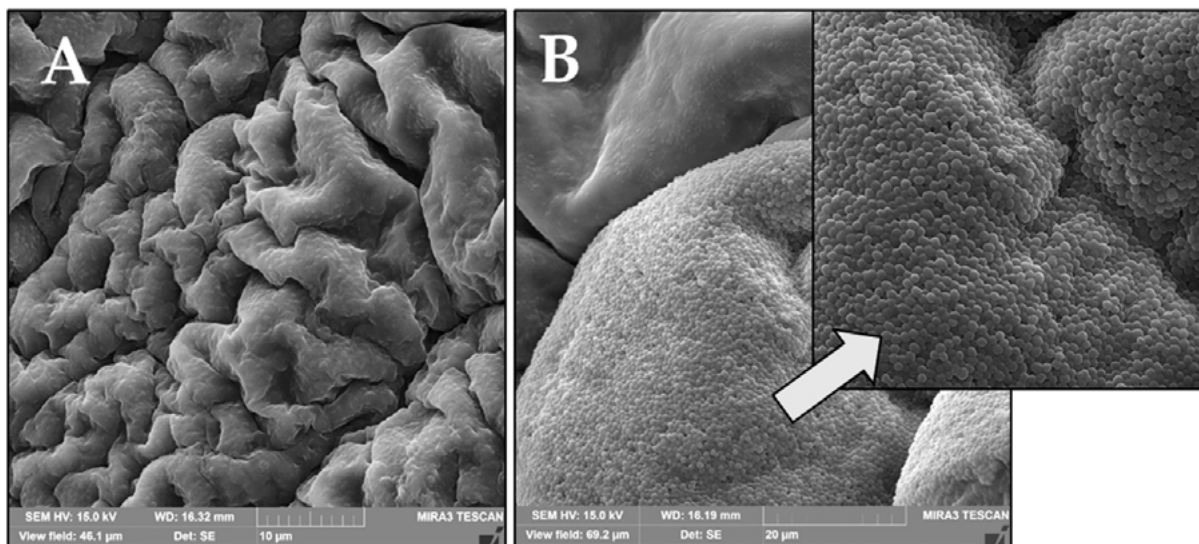
Technika skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) jest szeroko stosowana do badań topografii powierzchni



Rys. 1. Zdjęcia SEM matrycy (a), z nośnikiem termoczułym – układem z kwasem salicylowym (b) i wrażliwym na pH układem nośnik-kwas salicylowy (c). Rysunek pochodzi z artykułu Bio-Hybrid Hydrogels Incorporated into a System of Salicylic Acid pH/Thermosensitive Nanocarriers Intended for Cutaneous Wound-Healing Processes, *Pharmaceutics* **2022**, 14, 773. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14040773>. © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Rys. 2. Przykładowe zdjęcia materiałów po badaniach mikrobiologicznych. Rysunek pochodzi z artykułu Bio-Hybrid Hydrogels Incorporated into a System of Salicylic Acid pH/Thermosensitive Nanocarriers Intended for Cutaneous Wound-Healing Processes, *Pharmaceutics* **2022**, 14, 773. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14040773>. © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Rys. 3. Zdjęcia SEM biohybrydowych hydrożeli (A) i samej matrycy wzorcowej (B). Rysunek pochodzi z artykułu Bio-Hybrid Hydrogels Incorporated into a System of Salicylic Acid pH/Thermosensitive Nanocarriers Intended for Cutaneous Wound-Healing Processes, *Pharmaceutics* **2022**, 14, 773. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14040773>. © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

hydrożelu. Jak widać na rysunku 1, wprowadzenie do układu polimeru na bazie alginianu sodu i poli(alkoholu winylowego) z *Aloe vera*, substancji czynnej na termoczułym nośniku, nie spowodowała istotnych zmian w strukturze przekrojowej analizowanych próbek. Fotografie przedstawiają struktury o nieregularnych kształtach o porównywalnej wielkości i otwartych porach. Efekt ten może znacząco wpłynąć na właściwości sorpcyjne, wytrzymałość mechaniczną i profil uwalniania substancji czynnej z przygotowanych materiałów.

Celem oceny właściwości antybakteryjnych otrzymanych materiałów przeprowadzono inhibicję wzrostu *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* i *Aspergillus Niger*, czyli głównych mikroorganizmów odpowiedzialnych za infekcje u ludzi.

Z przeprowadzonych badań mikrobiologicznych przy użyciu szczepów komórek poddanych działaniu przygo-

towanych kompozycji stwierdzono, że wyselekcjonowane próbki wykazywały działanie antybakteryjne, natomiast w odniesieniu do komórek drożdży i grzybów wyniki nie wykazały widocznego wpływu na wzrost komórek. Ponadto wybrane próbki, po badaniach mikrobiologicznych na bakteriiach *S. aureus*, zostały zanalizowane za pomocą SEM.

Jak widać po prawej stronie rysunku 3, na obrazie SEM, powierzchnia podstawy matrycy jest całkowicie pokryta komórkami drożdży, co pokazuje, że bez dodatku leku nie wykazuje działania przeciwdrobnoustrojowego. Dodatkowo można zauważyć, że bakterie *S. aureus* wyglądają jak kuliste grona przypominające winogrona. Jednak powierzchnia biohybrydowego hydrożelu zawierający termoczuły nanonośnik jest klarowna bez dodatkowych kolonii bakteryjnych. To potwierdziło, że wprowadzony lek został uwolniony i zahamował wzrost kultury bakterii.

O szczegółach badań i ich istocie rozmawiałam z samą twórczynią materiałów **dr inż. Katarzyną Bialik-Wąs** z Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, która została laureatką Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju, przyznawanej przez Centrum Inteligentnego Rozwoju – spółki zajmujące się promocją polskiej nauki.

Anna-Maria Tryba: Twój projekt pt. „Opracowanie metody otrzymywania bio-hybrydowych materiałów hydrożelowych inkorporowanych systemem nanonośnik-lek jako wielokompartementowych opatrunków umożliwiających leczenie Psoriasis” został wyróżniony jako nowatorska metoda leczenia łuszczycy. Możesz nam przybliżyć na czym polegają Twoje badania?

Katarzyna Bialik-Wąs: Prowadzone badania skupiają się przede wszystkim na projektowaniu nowych hybrydowych (złożonych) materiałów do zastosowań medycznych i kosmetycznych. Projektowanie dotyczy dobrania nie tylko odpowiedniego składu

mieszaniny reakcyjnej (ilościowo i jakościowo), ale również metody otrzymywania, jak i selekcjonowania właściwych parametrów prowadzenia reakcji (temperatura, środowisko, czas). Najważniejsza kwestia związana jest z potencjalnym zastosowaniem produktu, ponieważ tylko wtedy można w pełni opracować technologię jego otrzymywania.

Innowacyjność rezultatów realizowanego projektu związana jest przede wszystkim z możliwością pojawienia się nowego produktu na rynku – bio-hybrydowego materiału hydrożelowego inkorporowanego systemem nanonośnik-lek (NanoLekGel), który może stanowić nowatorskie podejście w leczeniu miejscowym łuszczycy.

Pomysł dotyczący zastosowania bio-hybrydowych materiałów hydrożelowych wydaje się idealnym rozwiązaniem. Z jednej strony pozwolą one na ochronę i zabezpieczenie miejsca objętego chorobą przed uszkodzeniami mechanicznymi, a dodatkowo substancja czynna będzie stopniowo uwalniana z nośnika polimerowego, co zapewni optymalne warunki do właściwej rekonwalescencji. Zastosowanie wielokompartimentowej struktury opatrunku utworzy podwójny system uwalniania leku, co znacznie wydłuży efekt terapeutyczny, a to bezpośrednio zmniejsza również koszty leczenia.

Najważniejszym kolejnym krokiem w pracach badawczo-rozwojowych jest podjęcie próby komercjalizacji bio-hybrydowych materiałów hydrożelowych inkorporowanych systemem nanonośnik-lek (NanoLekGel). Prototyp NanoLekGel jest klasyfikowany jako wyrób medyczny klasy III lub nawet jako produkt leczniczy, dlatego też obecnie prowadzę badania nad doбором właściwej metody sterylizacji oraz próbuję nawiązać współpracę z firmami inwestycyjnymi, które wspomogą przeprowadzenie dalszych badań, co finalnie pozwoli na wprowadzanie produktu na rynek.

W ostatnich latach nawiązałam współpracę z Uniwersytetem Śląskim, gdzie są przeprowadzane testy cytotoxycywności na liniach komórkowych, co jest dla mnie bardzo ważnym aspektem z punktu widzenia aplikacyjnego oraz z Politechniką Poznańską. Bezpośrednio w odniesieniu do mojej pracy, przede wszystkim wychodzę z założenia, żeby nie traktować jej tylko jako pracę. Ciągłe poszukuję nowych wyzwań i rozwiązań z zakresu zaawansowanych modyfikowanych materiałów hydrożelowych do zastosowań biomedycznych, zwłaszcza dermatologicznych i kosmetycznych, żeby wspierać pacjentów z różnymi chorobami skórными i przyspieszyć ich rekonwalescencję.

Nie ukrywam, że bardzo chciałabym, aby prototyp produktu, nad którym ciągle pracuję razem z zespołem – bio-hybrydowe materiały hydrożelowe inkorporowane systemem nanonośnik-lek, został kiedyś udostępniony na rynku. Oczywiście jestem świadoma, że droga wprowadzenia produktu leczniczego lub wyrobu medycznego klasy III do sprzedaży jest bardzo długa. Jednak najważniejsze jest właściwe podejście i wyznaczenie celów, które chcemy osiągnąć. Jak powiedział William Feather: „Sukces wydaje się być w dużej mierze kwestią wytrwania, gdy inni rezygnują”.

Anna-Maria Tryba: *Jak w Twoim odczuciu, osoby już tyle lat związanej z chemią, z uczelnią zmienia się chemia jako dziedzina, w którym kierunku zmierza?*

Katarzyna Bialik-Wąs: Chemia odgrywa kluczową rolę we współczesnym rozwoju zróżnicowanych technologii na świecie, począwszy od przemysłu energetycznego, rolniczego, budowlanego a skończywszy na medycynie. Stale rosnący konsumpcjonizm oraz założenia zrównoważonego rozwoju podkreślają jak ważną rolę odrywa chemia, która powinna podążać przede wszystkim w kierunku ochrony środowiska naturalnego, nowych źródeł energii, rozwoju materiałów funkcjonalnych oraz nowoczesnych rozwiązań dla medycyny. Ponadto, można zauważyć, że od kilku lat wyraźnie ukształtowała się tendencja do łączenia wielu dyscyplin nauki – interdyscyplinarność, która umożliwia uzyskanie nowych zaawansowanych technologii i wielofunkcyjnych produktów. Osobiście również prowadzę interdyscyplinarne badania, w których łączę chemię organiczną i polimerów z nanotechnologią oraz inżynierią materiałową i chemiczną.

Dr inż. Anna-Maria Tryba
Poczuć naukę-Anna Maria Tryba

Obrączki z grafenem

Grafen płatkowy można zastosować w biżuterii – udowodnili badacze z Instytutu Mikroelektroniki i Fotoniki Sieci Badawczej Łukasiewicz, którzy zredukowany tlenek grafenu wykorzystali w artystycznych obrączkach ślubnych.

Pracownicy instytutu postanowili podarować koleżance nietypowy prezent z okazji jej ślubu. Zredukowany tlenek grafenu dodali do biżuterii z drewna orzecha amerykańskiego, stworzonej w warsztacie Oak'n'roll przez artystę – Jakuba Kromskiego-Chęćkę. Do obrączek dodany został również pirit.

„Jego złote, nieco miedziane odcienie doskonale komponują się z ciepłymi tonami drewna i efektownie kontrastują z grafenem. Dodatek grafenu i piritu nadaje tym obrączkom wyjątkowego charakteru, przyciągając uwagę swoją unikalnością i niepowtarzalnością” – podkreślają współtwórcy unikatowej biżuterii, cytowani w materiale prasowym.

Obrączki z grafenem płatkowym to już kolejny pomysł na zastosowanie tej odmiany węgla w jubilerstwie. Wcześniej naukowcy z Łukasiewicza – IMiF wraz z krakowskimi jubilerami stworzyli serduszką z grafenem, które powstały ze złota i srebra. Podarowali je na tegoroczną aukcję WOŚP. Oba serduszka wycytowano łącznie za kwotę 11525,99 zł. Tym razem postawili na oryginalną biżuterię z drewna.

Zredukowany tlenek grafenu nie tylko wzmacnia właściwości mechaniczne innych materiałów, ale także może przyczynić się do nada-



nia im innych unikatowych cech, takich jak przewodnictwo cieplne i elektryczne. W Grupie Badawczej Grafen Płatkowy badacze eksplorują biomedyczne zastosowania tego materiału. „Wykazaliśmy już, że może z powodzeniem być stosowany do regeneracji tkanki kostnej, a obecnie zastanawiamy się nad jego właściwościami antybakteryjnymi” – wylicza dr inż. Adrian Chlanda. (PAP – naukawpolsce.pl)



Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z 69. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2022/2023

W roku szkolnym 2022/2023 odbyła się 69. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do niej uczniowie mogli rozpocząć już od początku wakacji 2022 r., gdy na stronie Olimpiady zostały opublikowane foldery dla ucznia i nauczyciela oraz wzory kart odpowiedzi. W Internecie umieszczono tylko część informacyjną folderu dla nauczycieli, a część drugą, zawierającą przykładowe rozwiązania zadań wstępnych, mogli otrzymać drogą elektroniczną, od Sekretarzy Komitetów Okręgowych, jedynie zainteresowani nauczyciele. Wstępna rejestracja do zawodów 69. Olimpiady Chemicznej rozpoczęła się 12.09.2022, do 25.10. 2022 roku zarejestrowało się 1051 uczniów (w ubiegłym roku było ich 839, a w 2020 r. – 1056), z których ostatecznie do I etapu przystąpiło 825 zawodników (w 2021 r. – 748 zawodników) (Tabela 1).

W pierwszym etapie mógł wziąć udział uczeń, który rozwiązał poprawnie zadania z części A folderu wstępnego i nauczyciel przysłał je do odpowiedniego Komitetu Okręgowego elektronicznie lub sam uczeń po akceptacji swojego nauczyciela przesłał je pocztą tradycyjną.

Pierwszy etap odbył się w sobotę, 26 listopada 2022 r. w 13 uczelniach, które są siedzibami Komitetów Okręgowych. Wyniki I etapu zostały ogłoszone na stronie internetowej Olimpiady (www.olchem.edu.pl) 14 grudnia 2022 r. Na ich podstawie Komitet Główny zakwalifikował do II etapu 203 zawodników, którzy uzyskali co najmniej 50% średniej trzech najwyższych uzyskanych wyników. Po rozpatrzeniu odwołań, ostateczna lista 217 zawodników zakwalifikowanych do II etapu została opublikowana 29 grudnia.

Tabela 1. 69. Olimpiada Chemiczna – uczestnictwo w poszczególnych okręgach

Okręg	I etap	II etap	Final	Laureaci	Wyróżnieni
	uczniów	uczniów	uczniów		
Białostocki	24	7	1	0	0
Gdański	80	19	9	4	0
Katowicki	55	10	4	0	0
Kielecki	30	10	4	1	0
Krakowski	70	23	10	4	0
Lubelski	46	10	5	0	0
Łódzki	67	18	10	2	2
Poznański	59	15	7	3	0
Rzeszowski	48	11	1	0	0
Szczeciński	77	16	8	3	0
Toruński	54	18	8	2	1
Warszawski	147	49	25	9	3
Wrocławski	68	9	3	1	0
Łącznie	825	215	95	29	6

Drugi etap odbył się 27 i 28 stycznia 2023 roku, również w 13 uczelniach, a przystąpiło do niego ostatecznie 215 zawodników. Na podstawie ich wyników do finału (III etapu) Komitet Główny zakwalifikował 95 uczniów. Ostateczna lista osób zakwalifikowanych do finału została umieszczona na stronie internetowej Olimpiady Chemicznej 21 marca 2023 roku. Ten stosunkowo późny termin został spowodowany koniecznością powtórzonego sprawdzenia i przeanalizowania przez autorów fragmentów rozwiązań zadań 2 i 4 w pracach 70 zawodników, w celu ujednolicenia punktacji w różnych Okręgach. W wyniku tej weryfikacji do finału zakwalifikowano dodatkowo dwoje zawodników.

Zawody finałowe odbyły się tradycyjnie w pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz w salach wykładowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w przewidzianym harmonogramem terminie 24 i 25 marca 2023 r. Wstępne oceny finałowych prac zawodników zostały ogłoszone na internetowej stronie Olimpiady 13 kwietnia 2023 r., z jednoczesnym podaniem kryterium kwalifikacji do tytułu laureata (86 pkt/160 pkt) i wyróżnionego (80 pkt/160 pkt), uchwalonych przez Komitet Główny. Po rozpatrzeniu odwołań zawodników ostateczna lista 29 laureatów i 6 wyróżnionych została opublikowana na stronie www.olchem.edu.pl 28 kwietnia 2023 r (Tabela 2 i 3).

Kwalifikacja do zawodów 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

W związku z 55. Międzynarodową Olimpiadą Chemiczną (IChO) w Szwajcarii (16 – 25.07.2023 r.), na podstawie aktualnego Regulaminu kwalifikacji do IChO, 18 maja ustalone zostały nazwiska ośmiu najlepszych laureatów, którzy zostali zaproszeni do udziału w kursie przygotowawczym. Kurs ten został przeprowadzony stacjonarnie w dniach 29.05 – 7.06. i 14 – 16.06 br. w Warszawie przez pracowników Centrum Nauk Biologiczno – Chemicznych i Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Ze względu na powrót do tradycyjnej formuły IChO, nadesłane przez organizatorów zadania przygotowawcze zawierały również część eksperymentalną i z tego powodu kurs obejmował także zajęcia praktyczne w laboratoriach. Końcowy teoretyczny egzamin kwalifikacyjny, obejmujący rozwiązywanie w ciągu 5 godzin 8 zadań z różnych działów chemii, przeprowadzony 14 czerwca br. w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, wyłonił następującą czteroosobową reprezentację Polski na IChO:



Laureaci 69. Olimpiady Chemicznej, zakwalifikowani do finalnych eliminacji do 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej; od lewej: Szymon Różański, Jakub Krajnik, Wiktor Kępiński, Pola Ochocka, Karolina Dąbrowska, Piotr Olbryś, Mikołaj Warda. Ósmym zawodnikiem był laureat 1. miejsca, Michał Lipiec (p. Fot. na s. 23). Foto: Karolina Dudzińska, Wydział Chemii UW.

1. **Michał Lipiec**, uczeń trzeciej klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, którego nauczycielem jest dr Wojciech Przybylski,
2. **Piotr Olbryś**, uczeń trzeciej klasy XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowywany przez mgr Jakuba Narodowca i mgr inż. Agnieszkę Kuś,
3. **Szymon Różański**, uczeń czwartej klasy Akademickiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu, przygotowywany przez mgr Małgorzatę Augustynowicz-Kłyszewską i dr. Andrzeja Wolana,
4. **Mikołaj Warda**, uczeń trzeciej klasy XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowywany przez mgr Jakuba Narodowca i mgr inż. Agnieszkę Kuś,

Zawodnik, który uzyskał 5. lokatę, **Wiktor Kępiński**, uczeń trzeciej klasy II LO im. Mieszka II w Szczecinie, przygotowywany przez mgr Teresę Kołogrecką Bajek, został zawodnikiem rezerwowym.

Uroczyste zakończenie 69. Olimpiady Chemicznej

Uroczyste zakończenie 69. Olimpiady Chemicznej miało miejsce 17 czerwca 2023 roku w Auli AB Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego. Prowadził je Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady, prof. dr hab. Marek Orlik, z udziałem Prezydium KG: Wiceprzewodniczącej, prof. dr hab. Aleksandry Misickiej-Kęsik, Sekretarza Naukowego – dr hab. Ewy Poboży, prof. ucz. oraz Kierownika Organizacyjnego – mgr Wandy Szelańskiej. Łącznie uczestniczyło w tym spotkaniu ponad 120 osób, w tym: laureaci i wyróżnieni, ich nauczyciele, rodzice, członkowie Komitetu Głównego i Komitetów Okręgowych oraz zaproszeni znakomici goście, którzy wsparli Komitet Główny zarówno finansowo, jak i organizacyjnie. Swoją obecnością zaszczyli tę uroczystość reprezentanci następujących instytucji:

1. Polskiego Towarzystwa Chemicznego – reprezentowanego przez **prof. dr hab. Zbigniewa Galusa** – Prezesa

Honorowego PTChem, **prof. dr hab. Agnieszkę Nosal-Wiercińską** – Skarbnika oraz **prof. dr hab. Roberta Pietrzaka** – Wiceprezesa PTChem;

2. Polskiej Akademii Nauk – reprezentowanych przez: **prof. dr hab. Janusza Jurczaka** – Dziekana Wydziału III PAN; **prof. dr hab. Jacka Młynarskiego** – Dyrektora ds. naukowych IChO PAN oraz **prof. dr hab. Marcina Opallę** – Dyrektora IChF PAN;
3. Uniwersytetu Warszawskiego – reprezentowanego przez **dr Agnieszkę Janiak-Jasińską** – Pełnomocnika Rektora UW ds. Kształcenia Nauczycieli;
4. Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego – reprezentowanego przez Dziekana, **prof. dr hab. Andrzeja Kudelskiego**, a także przez **prof. dr hab. Zbigniewa Stojka**, wieloletniego Prodziekana i członka Komitetu Chemii PAN, **prof. dr hab. Grzegorza Chałasińskiego**, wieloletniego Dziekana i członka korespondenta PAN, **prof. dr hab. Marka Krygowskiego**, laureata pierwszej Olimpiady Chemicznej oraz **mgr Paulinę Matuszewską**, Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Warszawie;
5. Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w osobie Dziekana, **prof. dr hab. inż. Władysława Wieczorka**, członka Komitetu Chemii PAN oraz **prof. dr hab. inż. Adama Pronia**;
6. Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu – w osobie reprezentującej Dziekana **dr Agnieszki Tolińskiej**, Sekretarz Komitetu Okręgowego w Poznaniu.
7. Uniwersytetu Łódzkiego, w osobie reprezentującej Panią Dziekan Wydziału Chemii **dr hab. Anny Zawiszy**, **prof. ucz.**, pełniącej funkcję Prodziekana ds. studenckich
8. Wydziału Chemii Uniwersytetu w Białymstoku – w osobie **dr Marty Hryniewickiej**, nowej Sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Białymstoku, która zastąpi na tym stanowisku dr Annę Basę
9. Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w osobie **dr Mateusza Penkali** – Sekretarza Komitetu Okręgowego w Katowicach.

Członkowie Prezydium KG Olimpiady Chemicznej – Przewodniczący, prof. dr hab. Marek Orlik, Wiceprzewodnicząca – prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, Sekretarz Naukowy – dr hab. Ewa Poboży, prof. ucz. oraz dr Dagmara Tymecka wręczyli laureatom i wyróżnionym oraz ich nauczycielom dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego: laptopy, iPhony, bezprzewodowe słuchawki oraz aparaty fotograficzne.

Tradycyjnie wręczone zostały także nagrody specjalne, które otrzymali:

1. **Michał Lipiec** – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW – za zajęcie 1. miejsca
2. **Szymon Róžański** – od Dziekana Wydziału Chemii UW – za zajęcie 2. miejsca
3. **Piotr Olbryś** – od Dziekana Wydziału Chemii UŁ – za zajęcie 3. miejsca
4. **Michał Lipiec, Maciej Multan i Wiktor Wiśniewski** – od Dziekana Wydziału Chemii UJ – za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii nieorganicznej
5. **Michał Lipiec, Piotr Olbryś i Szymon Róžański** – od Dyrektora IChO PAN – za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii organicznej.
6. **Michał Lipiec, Szymon Róžański, Wojciech Reczek** – od Dyrektora IChF PAN – za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii fizycznej
7. **Karolina Dąbrowska, Szymon Róžański i Michał Lipiec** – od Wydawnictwa Naukowego PWN S.A. – za najlepiej wykonane i opisane finałowe zadania laboratoryjne

8. Dziekan Wydziału Chemii UAM tradycyjnie nagrodził dwoje najmłodszych laureatów: **Zuzannę Abramowską i Juliusza Szczeszka-Bistulę**.

Po raz pierwszy przyznana została także nagroda specjalna dla nauczyciela Zwycięzcy 69. Olimpiady Chemicznej – dr. Wojciecha Przybylskiego, ufundowana przez **Polskie Stowarzyszenie Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych**, którą w imieniu Przewodniczącego, dr. Karola Dudka-Różyckiego, wręczył mgr Łukasz Głaz, nauczyciel XXXIII LO im. M. Kopernika w Warszawie. Pozostali nauczyciele otrzymali upominki od Oficyny Edukacyjnej Krzysztofa Pazdro, które powinny służyć im pomocą w przygotowywaniu kolejnych uczniów do zawodów lub egzaminu maturalnego.

Na zakończenie uroczystości Wiceprezes ds. Badawczych Sieci Łukasiewicz, która od 13 marca br. wspiera organizację Olimpiady Chemicznej, dr Remigiusz Kopoczek przedstawił możliwości współpracy młodzieży z tą organizacją.

Zakończenie jednej Olimpiady to początek przygotowań do następnej, w roku szkolnym 2023/2024 będzie to już 70. Olimpiada Chemiczna. Zadania wstępne, wraz z harmonogramem przyszłorocznych zawodów, zostały udostępnione na stronie Olimpiady Chemicznej: <http://www.olchem.edu.pl>.

Na zakończenie z satysfakcją informujemy, że od 2022 roku Olimpiada Chemiczna objęta jest **Patronatem Honorowym Rectora Uniwersytetu Warszawskiego**.

Tabela 2. Lista laureatów 69. Olimpiady Chemicznej

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	Lipiec	Michał Piotr	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
2	Róžański	Szymon	4	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska dr Andrzej Wolan
3	Olbryś	Piotr	3	XIV Liceum Ogólnokształcące Im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Jakub Narodowicz
4	Warda	Mikołaj	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr Jakub Narodowicz mgr inż. Agnieszka Kuś
5	Dąbrowska	Karolina	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś dr Robert Ambroziak Adam Sukiennik
6	Kępiński	Wiktor	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek, prof. oświaty
7	Ochocka	Pola	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś Jakub Narodowicz
8	Krajnik	Jakub	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego	Gdańsk	dr Mateusz Kowalik dr Paweł Rudnicki-Velasquez
9	Wiśniewski	Wiktor	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Stefana Żeromskiego	Gdańsk	dr Mateusz Kowalik dr Paweł Rudnicki-Velasquez
10	Kręcicki	Tobiasz	3	III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP Z Oddz. Dwujęzycznymi	Gdynia	mgr Justyna Raulin mgr Wojciech Jankowski
11	Talaga	Łukasz	3	III Liceum Ogólnokształcące Nr im. Adama Mickiewicza	Wrocław	mgr Teresa Pikuta-Byrka

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
12	Żelewska	Zofia	4	IX Liceum Ogólnokształcące im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr Anna Kończyk mgr Agata Jagielska
13	Wróblewski	Mateusz	4	III Liceum Ogólnokształcące im. Marynarki Wojennej RP Z Oddz. Dwujęzycznymi	Gdynia	mgr Justyna Raulin mgr Wojciech Jankowski
14	Reczek	Wojciech	4	Katolickie Centrum Edukacyjne Caritas Archidiecezji Krakowskiej	Kraków	dr inż. Agnieszka Kowalewska lek. Patryk Wiśniewski
15	Rosa	Miłosz	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka mgr Jakub Narodowicz
16	Główka	Aleksandra	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	Hubert Bednarski
17	Abramowska	Zuzanna	2	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska dr Andrzej Wolan
18	Siedlecki	Michał	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa-Kołogrecka Bajek, prof. oświaty
19	Turkiewicz	Marta Weronika	4	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś mgr Jakub Narodowicz
20	Libura	Jan	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski mgr Joanna Niemiec
21	Konarska	Laura	4	Zespół Szkół Towarzystwa Salezjańskiego	Piła	mgr Marlena Sikora
22	Górny	Kacper	4	I Liceum Ogólnokształcące im. Edwarda Dembowskiego	Zielona Góra	mgr Agnieszka Murawska mgr inż. Barbara Jakubowska
23	Żukowski	Mateusz	3	II Liceum Ogólnokształcące im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek, prof. oświaty Roman Buksak
24	Bar	Piotr	3	V Liceum Ogólnokształcące im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Hubert Bednarski mgr Krzysztof Kuśmierczyk
25	Szczeszek-Bistula	Juliusz	2	Zespół Szkół im. Henryka Sienkiewicza	Pajęczno	mgr Krystyna Baryczka
26	Masternak	Jakub	4	Zespół Szkół Nr 2	Opatów	mgr Magdalena Duda mgr Barbara Szczechura
27	Dorna	Jan	3	Publiczne Liceum Ogólnokształcące im. Bł. Natalii Tułasiewicz	Poznań	mgr Barbara Guzek
28	Machejek	Patryk	4	II Liceum Ogólnokształcące im. Króla Jana III Sobieskiego	Kraków	mgr Agata Patriak
29	Szymczyk	Bartłomiej	3	I Liceum Ogólnokształcące im. Bolesława Chrobrego	Piotrków Tryb.	mgr Ewa Suska

Tabela 3. Lista wyróżnionych 69. Olimpiady Chemicznej

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Kl.	Szkoła	Miasto	Nauczyciel
1	Multan	Maciej	4	V Liceum Ogólnokształcące im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Śródmieście	mgr Hubert Bednarski mgr Krzysztof Kuśmierczyk
2	Tarnawski	Michał	2	Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz- Kłyszewska dr Andrzej Wolan
3	Wierzbicki	Bartosz	4	Publiczne Liceum Ogólnokształcące Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
4	Ośmiański	Mikołaj Jakub	2	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka mgr inż. Agnieszka Kuś
5	Ostrowski	Tomasz	3	XIV Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
6	Wójciak	Szymon	4	I Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika	Łódź	dr inż. Justyna Staluska mgr inż. Maciej Sienkiewicz



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

Sprawozdanie z 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Zurychu (16 – 25.07.2023 r.)

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik

55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 16-25 lipca 2023 roku w Zurychu. Jej głównym organizatorem była renomowana uczelnia – Federalna Politechnika w Zurychu (*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*, ETHZ), we współpracy z Uniwersytetem w Zurychu i licznymi zewnętrznymi sponsorami. Należy podkreślić, że były to pierwsze, po spowodowanej pandemią czteroletniej przerwie, zawody zorganizowane w tradycyjny sposób, uwzględniające ponownie część laboratoryjną.

Podobnie jak rok temu, w związku ze skomplikowaną sytuacją międzynarodową, spowodowaną wojną w Ukrainie, przygotowania do zawodów 55. IChO zostały poprzedzone jawnym głosowaniem wszystkich zgłaszających swój udział państw, stanowiących formalnie Międzynarodowe Jury, nad dopuszczeniem do udziału w zawodach reprezentacji Rosji i Białorusi. Większością głosów (jak w roku poprzednim) uchwalono, iż zawodnicy z tych krajów będą mogli wziąć udział jedynie jako osoby prywatne (*individual participants*), niereprezentujące oficjalnie swoich krajów. W konsekwencji do zmagania olimpijskich przystąpiło łącznie 348 uczniów, reprezentujących oficjalnie 87 krajów i dodatkowo w zawodach wzięły udział dwie czteroosobowe grupy „zawodników indywidualnych”.

Oficjalnie reprezentowane były następujące kraje: Arabia Saudyjska, Argentyna, Armenia, Australia, Austria, Azerbejdżan, Bangladesz, Belgia, Brazylia, Bułgaria, Chiny, Chorwacja, Cypr, Czarnogóra, Dania, Ekwador, Estonia, Filipiny, Finlandia, Francja, Grecja, Gruzja, Hiszpania, Holandia, Indie, Indonezja, Iran, Irlandia, Islandia, Izrael, Japonia, Kanada, Katar, Kazachstan, Kirgistan, Korea Płd., Kostaryka, Kuba, Kuwejt, Liechtenstein, Litwa, Luksemburg, Łotwa, Macedonia Północna, Malezja, Meksyk, Mołdawia, Mongolia, Nepal, Niemcy, Nigeria, Norwegia, Nowa Zelandia, Oman, Pakistan, Paragwaj, Peru, Polska, Portugalia, Republika Czeska, RPA, Rumunia, Salwador, Serbia, Singapur, Słowacja, Słowenia, Sri Lanka, Szwajcaria, Szwecja, Syria, Tadżykistan, Tajlandia, Tajwan, Trinidad i Tobago, Turcja, Turkmenistan, Ukraina, Urugwaj, USA, Uzbekistan, Wenezuela, Węgry, Wielka Brytania, Wietnam, Włochy i Zjednoczone Emiraty Arabskie.

Zgodnie z aktualnym Regulaminem Krajowej Olimpiady Chemicznej, opublikowanym na stronie internetowej www.olchem.edu.pl, kwalifikacja naszej reprezentacji na IChO została przeprowadzona dwustopniowo. W pierwszym etapie, na podstawie podanego w Regulaminie algorytmu, uwzględniającego osiągnięcia w tegorocznych i ewentualnie poprzednich zawodach krajowych i międzynarodowych, wyłonionych zostało 8 uczestników kursu przygotowawczego do IChO: Michał Lipiec z V Liceum Ogólnokształcącego im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, Szymon Różański z Uniwersyteckiego LO w Toruniu, Piotr Olbryś, Mikołaj Warda, Karolina Dąbrowska i Pola Ochocka z XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, Wiktor Kępiński z II LO im. Mieszka I w Szczecinie oraz Jakub Krajnik z V LO im. Stefana Żeromskiego w Gdańsku. Kurs ten został przeprowadzony w dniach 29.05-7.06 i 14-16.06.2023 r. przez pracowników Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej na podstawie przesłanych wcześniej zadań przygotowawczych na IChO. W końcowej części kursu, 14 czerwca br., na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr hab. Ewy Poboży, prof. ucz. odbył się egzamin kwalifikujący do udziału w zawodach międzynarodowych, polegający na rozwiązywaniu w ciągu pięciu godzin ośmiu zadań z różnych działów chemii, tematycznie nawiązujących do Olimpiady Krajowej na poziomie finału i zadań przygotowawczych do IChO. Na podstawie wyników uzyskanych w tym egzaminie do udziału w 55. IChO zostali zakwalifikowani:

1. Michał Lipiec, uczeń III klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, zwycięzca 69. Olimpiady Chemicznej, laureat 68. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), 67. Olimpiady Chemicznej (3. lokata), finalista¹ 66. Olimpiady Chemicznej (3. lokata), złoty medalista 54. IChO, srebrny medalista 53. IChO, brązowy medalista 52. IChO, nauczyciel: dr Wojciech Przybylski (p. także Sprawozdanie z 69. Krajowej Olimpiady Chemicznej, s. 18).
2. Piotr Olbryś, uczeń III klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 69. Olimpiady Chemicznej (3. lokata) i 68. Olimpiady Chemicznej (16. lokata); nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś i mgr Jakub Narodowicz.

¹ Ze względu na pandemię COVID-19 i wynikające z tego odwołanie zawodów finałowych, w tym roku szkolnym sporządzona została jedynie lista finalistów – zawodników zakwalifikowanych do odwołanego III etapu Olimpiad.



Zwycięzca 69. Olimpiady Chemicznej – Michał Lipiec z V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie. Foto: Facebook

Michał Lipiec, absolwent III klasy w V LO im. Witkowskiego w Krakowie, dokonał w tym roku rzeczy wprost niewiarygodnej – w ciągu trzech tygodni lipca zdobył trzy medale na międzynarodowych olimpiadach przedmiotowych: złoty (z chemii, w Zurychu), srebrny (z fizyki, w Tokio) i brązowy (z matematyki, w Chiba w Japonii). To pierwszy taki przypadek w historii ogólnopolskich olimpiad przedmiotowych z matematyki, fizyki i chemii...

Podczas Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (55. IChO) wyższą liczbę punktów od niego mieli tylko dwaj Chińczycy, Rosjanin i reprezentant Turcji.

Michał ma w tej chwili sześć międzynarodowych medali zdobytych dla Polski: trzy tegoroczne oraz trzy zdobyte na poprzednich edycjach Międzynarodowych Olimpiad Chemicznych. I duże szanse, by w przyszłym roku powiększyć jeszcze tę niezwykłą kolekcję.

<https://www.facebook.com/search/top?q=micha-%C5%82%20lipiec%20krak%C3%B3w>

3. Szymon Różański, uczeń IV klasy Uniwersyteckiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu, laureat 69. Olimpiady Chemicznej (2. lokata) i 68. Olimpiady Chemicznej (18. lokata); nauczyciele: mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
4. Mikołaj Warda, uczeń III klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, laureat 69. Olimpiady Chemicznej (4. lokata) i 68. Olimpiady Chemicznej (32. lokata), nauczyciele: mgr inż. Agnieszka Kuś i mgr Jakub Narodowicz.

Rolę opiekunów polskiej reprezentacji pełnili: prof. dr hab. Marek Orlik, przewodniczący i prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej. Istotną nowością organizacyjną było wprowadzenie „zewnętrznych tłumaczy”, oznaczających osoby, które pozostawały w kraju pochodzenia zawodników, lecz współuczestniczyły w tłumaczeniu zadań na języki narodowe za pomocą oprogramowania Oly-Exams, opracowanego w Szwajcarii w 2016 roku, a stosowanego już w ciągu ostatnich trzech lat w rozgrywanych wtedy zdalnie zawodach IChO. Oznacza to, że część organizacyjnej strony IChO wypracowana na potrzeby zawodów zdalnych, została zachowana po powrocie do ich tradycyjnej formy, jako znacznie usprawniająca proces tłumaczeń zadań i rejestracji wyników zawodników w celu ich ostatecznego uzgodnienia z organizatorami. Naszymi



Fot. 1. Panorama Zurychu

„zewnętrznymi translatorami” byli: dr hab. Piotr Kwiatkowski z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i dr hab. inż. Piotr Guńka z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Tematyka zadań konkursowych była następująca.

Zadania laboratoryjne

Zadanie 1 (synteza organiczna)	Środek bielący – odczynnik jak kameleon
Zadanie 2 (chemia analityczna ilościowa)	Miareczkowania, miareczkowania...
Zadanie 3 (chemia analityczna jakościowa)	Piękno w prostocie – wykrywanie kationów i anionów

Zadania teoretyczne

Zadanie 1 (radiochemia)	Obrazowanie molekularne
Zadanie 2 (elektrochemia)	Elektrochemiczna redukcja CO ₂
Zadanie 3 (termodynamika reakcji redoks)	Sztuczna fotosynteza
Zadanie 4 (chemia związków fluoru)	Związki fluorowane i hiperwalencyjne
Zadanie 5 (technologia chemiczna)	Hydroodsiarczanie
Zadanie 6 (kinetyka reakcji heterogenicznych)	Bezpośrednia konwersja metanu do metanolu
Zadanie 7 (kinetyka reakcji homogenicznych i kataliza)	Kinetyka enzymatyczna
Zadanie 8 (synteza organiczna)	Reakcja Nazarowa
Zadanie 9 (elektrochemiczna synteza organiczna)	Elektroliza w syntezie organicznej
Zadanie 10 (synteza peptydów)	Szwajcaria – kraj farmaceutyków

Według wielu członków Międzynarodowego Jury proponowane przez Szwajcarię zadania były trudne, a ich rozwiązywanie tak czasochłonne, że na wyniki zawodników mogły wpływać nie tylko ich umiejętności merytoryczne, ale w istotnym stopniu także 5-godzinny czas trwania zawodów, który w tym przypadku mógł być uważany za relatywnie krótki.

Ze względu na powrót do tradycyjnej formy zawodów IChO, przebiegały one zgodnie z przyjętym wiele lat temu harmonogramem. W ciągu pierwszego dnia pobytu (16.07) zawodnicy zostali zobligowani do złożenia w depozycie wszystkich urządzeń elektronicznych z łącznością bezprzewodową. Po ceremonii oficjalnego rozpoczęcia IChO (17.07) zawodnicy udali się na wycieczkę po Zurychu, a opiekunowie zwiedzili sale laboratoryjne na terenie ETH, sprawdzając stanowiska pracy swoich zawodników, po czym zajęli się analizą treści zadań laboratoryjnych, aby tego samego dnia w drodze dyskusji i głosowania zatwierdzić ich ostateczne anglojęzyczne wersje. Cały następny dzień (18.07) poświęcony był tłumaczeniu zadań na języki narodowe z wykorzystaniem oprogramowania Oly-Exams, podczas gdy zawodnicy poddani zostali obowiązkowemu szkoleniu z zasad BHP w laboratorium chemicznym.

19 lipca zawodnicy rozwiązywali zadania laboratoryjne, a opiekunowie w tym czasie zwiedzali uczelnię ETH i powiązane z nią instytuty badawcze: EMPA (*Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology*) oraz Eawag (*Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology*). Prezentacje pracowników tych instytucji oraz dyskusje panelowe z ich udziałem pokazały ogromną rolę, jaką szwajcarscy naukowcy przywiązują do innowacyjności i do ochrony środowiska, z jednoczesnym dostrzeganiem istotnej roli solidnej edukacji. Tego samego dnia opiekunowie uzyskali dostęp do treści zadań teoretycznych i po dyskusji zatwierdzili ich finalne, anglojęzyczne wersje.

20 lipca, kiedy zawodnicy spędzali czas na kolejnej wycieczce, opiekunowie zajmowali się tłumaczeniem zadań na języki narodowe, uwiecznionym kolacją w trakcie wycieczki statkiem po Jeziorze Zuryskim. Następnego dnia zawodnicy rozwiązywali zadania teoretyczne, a opiekunowie podziwiali w tym czasie uroki góry Säntis (2500 m) i zwiedzali siedzibę firmy Metrohm. Uwiecznieniem tego dnia stała się tradycyjna „*Reunion party*”, czyli wieczorne spotkanie zawodników z niewidzianymi od oficjalnej ceremonii otwarcia opiekunami.

Dwa kolejne dni upłynęły zawodnikom na wycieczkach do Valais, Bazylei, Berna i Lucerny, podczas gdy opiekunowie sprawdzali ich prace, porównywali swoje oceny z wystawionymi przez organizatorów za pomocą oprogramowania Oly-Exams, po czym ostatecznie uzgadniali je w osobistych dyskusjach. Na podstawie zatwierdzonych w ten sposób wyników, zgodnie z przyjętymi na 50. IChO regulacjami, podziału medali dokonywało automatycznie odpowiednie komputerowe oprogramowanie, przygotowane tak, aby ok. 10% najlepszych zawodników otrzymywało medale złote, ok. 20% – srebrne i ok. 30% – brązowe,

z wyborem granicy między tymi grupami odpowiadającej największej lokalnej różnicy punktów w pobliżu podanych wyżej zakresów.

Oficjalna uroczystość zakończenia 55. IChO, połączona z ogłoszeniem wyników, odbyła się 24 lipca w renomowanej sali koncertowej *Tonhalle Zürich*. Proporcjonalnie do liczby zawodników przyznano 39 złotych medali, 71 srebrnych i 107 brązowych. Kolejnych 27 zawodników otrzymało wyróżnienia (*Honorable Mentions*). Wszyscy zawodnicy i ich opiekunowie otrzymali pisemne certyfikaty uczestnictwa i zdobytych medali.

Zwycięzcą 55. IChO został reprezentant Chin: Weijie Mao. Drugie miejsce przypadło także Chińczykowi, Haozhe Sun, a trzecie – „zawodnikowi indywidualnemu”, Nikicie Perovovi. Czwarte miejsce zajął reprezentant Turcji, Berkan Tarak, a piąte – zawodnik z Singapuru, Leemen Chee Yong Chan. **Z ogromną satysfakcją należy podkreślić, że szóste miejsce zajął nasz reprezentant, Michał Lipiec.** Pełne wyniki naszej reprezentacji są następujące:

1. Michał Lipiec – złoty medal (6. miejsce)
2. Piotr Olbryś – srebrny medal (65. miejsce)
3. Szymon Różański – srebrny medal (76. miejsce)
4. Mikołaj Warda – brązowy medal (118. miejsce).

Rezultat ten należy ocenić jako bardzo dobry, szczególnie na tle coraz silniejszej konkurencji. W klasyfikacji medalowej jest on taki sam, jak w ubiegłym roku, ale należy podkreślić bardzo wysoką tym razem lokatę Michała Lipca, który uplasował się w pierwszej dziesiątce laureatów. Nie sposób nie dodać, że w ciągu dwóch tygodni poprzedzających 55. IChO Michał Lipiec zdobył także brązowy medal na Międzynarodowej Olimpiadzie Matematycznej i srebrny medal na Międzynarodowej Olimpiadzie Fizycznej w Japonii. Fantastyczne sukcesy naszego reprezentanta pokazują zarazem, jak nieprzeciętnymi zdolnościami intelektualnymi, wspartymi ogromną pracowitością, trzeba się wykazać, aby zdobyć wysokie lokaty w Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych, dystansując m.in. odnoszących zwykle największe sukcesy zawodników azjatyckiego pochodzenia. Istotne znaczenie w rozwijaniu młodych talentów ma też pełna poświęcenia praca ich **nauczycieli**, którym należą się gorące gratulacje i podziękowania. **Michałowi Lipcowi i wszystkim naszym znakomitym zawodnikom serdecznie gratulujemy zdobytych medali i będziemy kibicować ich dalszym sukcesom.**

W nieoficjalnej obecnie klasyfikacji medalowej krajów reprezentowanych w IChO zwycięzcami 55. IChO zostały Chiny i Singapur. Po trzy złote i jeden srebrny medal sięgnęli reprezentanci Wietnamu, Iranu i Tajwanu. Po dwa złote i dwa srebrne medale zdobyli zawodnicy z Japonii, USA i Bułgarii. Dwa złote medale, jeden srebrny i jeden brązowy zdobyła ekipa Uzbekistanu. Wśród państw, które zdobyły istotne miejsca medalowe, znajdują się jeszcze: Turcja, Węgry i Wlk. Brytania (1 złoty, 3 srebrne), Tajlandia, Kazachstan, Korea Płd. i **Polska** (1 złoty, 2 srebrne,



Fot. 2. Polska reprezentacja na 55. IChO. Od lewej: prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, Michał Lipiec (złoty medal), Szymon Różański (srebrny medal), Mikołaj Warda (brązowy medal), Piotr Olbryś (srebrny medal), prof. dr hab. Marek Orlik.

1 brązowy) oraz Niemcy (1 złoty, 1 srebrny, 2 brązowe). Różnorodność krajów pochodzenia tych reprezentacji dowodzi, że w każdym miejscu na Ziemi rodzą się osoby wybitnie utalentowane, którym tegoroczna IChO pozwoliła wykazać się nieprzeciętnymi umiejętnościami.

Trzeba podkreślić, podobnie jak we wcześniejszych sprawozdaniach, że o ile kilkanaście lat temu specjalizacja w niektórych działach chemii mogła jeszcze zapewnić nawet wysokie medalowe miejsce, o tyle obecnie konkurencja jest tak silna, że tylko zawodnicy swobodnie poruszający się w różnych działach chemii są w stanie zająć wysoką lokatę. Każde medalowe miejsce oznacza zatem wielki indywidualny sukces zawodnika, potwierdzający jego ponadprzeciętne kompetencje merytoryczne, a także osobowościowe, ponieważ zawody rozgrywane są pod silną presją stosunkowo krótkiego czasu przeznaczanego na rozwiązywanie zwykle co najmniej 9 trudnych zadań z różnych działów chemii.

Podsumowując przebieg 55. Olimpiady Chemicznej należy stwierdzić, iż została ona przez stronę szwajcarską starannie przygotowana zarówno merytorycznie, jak i organizacyjnie. Tradycyjnie wydawana była też – w wersji papierowej i internetowej – okolicznościowa gazetka „Catalyzer”. Warto też podkreślić, że samo osobiste spotkanie

po 4 latach opiekunów grup narodowych było dla nich niezwykłym przeżyciem, jako dla osób z reguły emocjonalnie zaangażowanych w ruch olimpijski. Dała się jednak także zauważyć pewna zmiana generacyjna, polegająca na pojawieniu się w roli opiekunów młodych osób, nierzadko byłych olimpijczyków. Przed międzynarodowym Komitetem Sterującym IChO staje teraz zadanie przemyślenia na nowo organizacji IChO po pandemii, w warunkach stale rosnącej liczby krajów uczestniczących i zmiany formuły prac nad zadaniami z powodu przejścia na oprogramowanie Oly-Exams.

Więcej informacji o 55. IChO, wraz z pełną listą wyników, można znaleźć na stronie internetowej:

<https://www.icho2023.ch/>

Organizacji kolejnej, 56. IChO podjęła się Arabia Saudyjska.

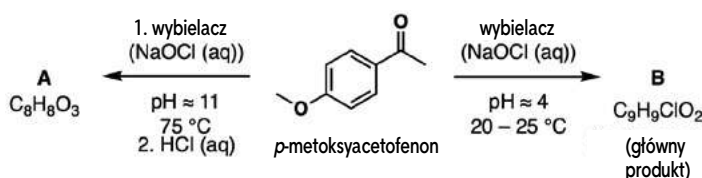
Prof. dr hab. Marek Orlik
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego



Zadania laboratoryjne

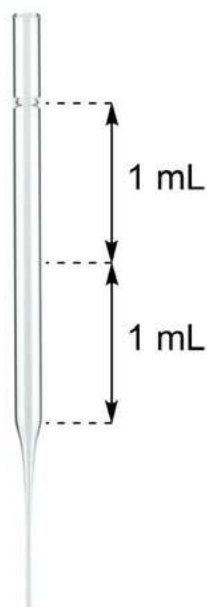
Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Kwiatkowski
Piotr Guńka

Procedura eksperymentalna



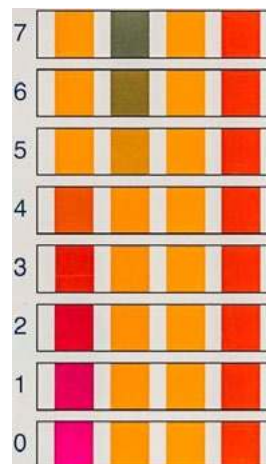
9. **Poproś** asystenta laboratoryjnego o pokruszony lód i **schłódź** kolbę reakcyjną w łaźni lodowowodnej, mieszając jej zawartość (ok. 5 minut).

10. Trzymając kolbę nadal w łaźni lodowo-wodnej, powoli **dodawaj** roztwór NaHSO_3 (aq, 40%) (ok. 5 ml z fiolki „ NaHSO_3 (aq)”; 1 ml odpowiada $\frac{1}{2}$ pipety Pasteura, patrz rysunek 2) za pomocą pipety Pasteura. **Kontynuuj** mieszanie. Utworzy się biały osad (produkt A).



Rysunek 2. Pipeta Pasteura z przybliżonymi wskazaniami objętości (skala 1:2)

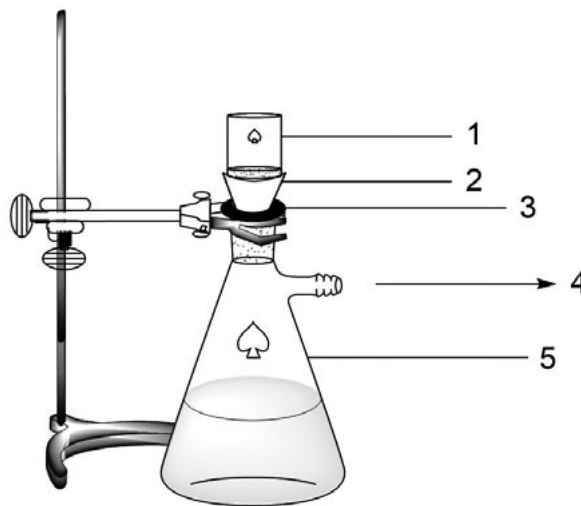
11. **Doprowadź** pH do wartości 1-2, dodając 2 M HCl (aq) (ok. 6-8 ml, ze szklanej butelki z zakrętką oznaczonej „2 M HCl (aq)”) za pomocą pipety Pasteura. **Sprawdź** pH mieszaniny reakcyjnej za pomocą pasków wskaźnikowych pH (zestawienia kolorów wzorcowych przedstawiono na rysunku 3). W tym celu **pobierz** małą porcję mieszaniny reakcyjnej czystą pipetą Pasteura i **opuść** kroplę na pasek wskaźnika pH, **nie zanurzaj** pasków w mieszaninie reakcyjnej. **Kontynuuj** dodawanie HCl do osiągnięcia pH $\approx$ 1-2 i **zakończ** ten proces.



Rysunek 3: Kolorowa skala do oznaczania pH poprzez wizualne porównanie ze strefami reakcji na paskach wskaźnikowych. Wszystkie cztery strefy reakcji na papierowym pasku pH muszą odpowiadać skali kolorów dla danej wartości pH. Wartości pH to liczby wskazane po lewej stronie. Możesz poprosić swojego asystenta laboratoryjnego, aby pokazał Ci produkt handlowy z wydrukowaną na nim skalą kolorów.

12. **Poproś** asystenta laboratoryjnego o pręt magnetyczny do wyjmowania elementów mieszających, **wyłącz** mieszadło i **wyjmij** element mieszający z kolby. **Wyczyść** element mieszający, spłukując najpierw wodą, następnie acetonem i **osusz** ręcznikiem papierowym. Zostanie on później ponownie wykorzystany.

13. **Zestaw** aparaturę do filtracji próżniowej: **Przymocuj** kolbę ssawkową do statywu laboratoryjnego i **upewnij się**, że stożkowa gumowa uszczelka jest osadzona na gumowej tulei ochronnej (Rysunek 4).



Rysunek 4. 1 – szklany tygiel filtracyjny, 2 – stożkowa uszczelka gumowa, 3 – gumowa tuleja ochronna, 4 – do próżni, 5 – kolba ssawkowa

14. **Umieść** szklany tygiel filtracyjny na stożkowej gumowej uszczelce. **Upewnij się**, że jest ciasno dopasowany.

15. **Podłącz** próżnię i **wlej** zawieszinę ciała stałego do odsączenia do szklanego tygla z filtrem. W zależności od ilości płynu należy to robić odpowiednimi porcjami.

16. Ciało stałe dokładnie **przemyj** wodą (2 x 10 ml; można użyć cylindra miarowego).

17. **Pozwól** powietrzu być zasysanym poprzez osad, aby usunąć większość wody (nie dłużej niż 10 minut), a następnie **wyłącz** próżnię i **odłącz** źródło próżni.

18. **Odlóż** na bok małą próbkę (1 końcówka małej szpatułki) produktu A w szklanej fiolce oznaczonej „TLC-A” do analizy metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) (do wykonania później).

19. **Przenieś** produkt ze szklanego tygla filtracyjnego do fiolki oznaczonej „Product A + [kod zawodnika]” za pomocą szpatułki.

20. **Zamknij** fiolkę z napisem „Product A + [kod zawodnika]”. Po zakończeniu egzaminu zostanie odebrana przez asystenta laboratoryjnego.

21. **Wylej** przesącz (z kolby ssawkowej) do butelki „**Waste (aq)**” („**Odpady wodne**”).

Otrzymywanie produktu B

1. **Weź** nową kolbę okrągłodenną o pojemności 50 mL, umieść w niej mieszadło magnetyczne (w kształcie oliwki) i **zamocuj** kolbę na statywie.

2. Do kolby **dodaj** p-metoksyacetofenon (500 mg, cała zawartość fiołki „**SM-B**”, do przeniesienia można użyć papierka wagowego) i lodowaty kwas octowy (4 mL, cała zawartość fiołki „**AcOH**”).

3. Mieszając, **dodawaj kroplami** wybielacz (4,0 mL, cała zawartość fiołki „**Bleach-B**”) w ciągu 1-2 minut, używając pipety Pasteura.

4. **Podłącz** kolumnę Vigreux do kolby.

5. Szybko **mieszaj** układ reakcyjny (750 obrotów na minutę) w temperaturze pokojowej przez 45 minut.

6. **Usuń** kolumnę Vigreux i **dodawaj** kroplami wodny roztwór wodorosiarczyny sodu (40 %) (ok. 3 mL, pozostała zawartość fiołki „**NaHSO₃ (aq)**”) do mieszaniny w ciągu 1 minuty za pomocą pipety Pasteura. Zwróć uwagę, że mieszanina nagrzewa się podczas tego dodawania.

7. **Poproś** asystenta laboratoryjnego o pręt magnetyczny do wyjmowania elementów mieszających, **wyłącz** mieszadło i **wyjmij** element mieszający z kolby.

8. **Zamocuj** rozdzielacz o pojemności 50 mL na statywie. **Dodaj** 10 mL wody (można użyć cylindra miarowego).

9. **Wlej** mieszaninę reakcyjną z kolby okrągłodennej przez szklany lejek do rozdzielacza.

10. **Dodaj** toluen (ok. 10 mL, z zakręcaniej butelki „**Toluene**”; można użyć cylindra miarowego), a następnie **wyjmij** lejek.

11. **Zamknij** rozdzielacz korkiem i energicznie **wstrząsaj** przez chwilę. **Pamiętaj**, aby od czasu do czasu przerywać potrząsanie i odpowietrzać rozdzielacz, przy czym jego nóżka nie może być skierowana w Twoją lub innych osób stronę.

12. **Zakończ** wytrząsanie, jeszcze raz **odpowietrz** rozdzielacz, a następnie **przymocuj** go do statywu. **Usuń** korek i pozwól warstwom się rozdzielić.

13. **Oddziel** dolną (wodną) warstwę do używanej kolby reakcyjnej (kolby okrągłodennej). **Wlej** górną (organiczną) warstwę zawierającą produkt B do kolby Erlenmeyera o pojemności 50 mL.

14. Fazę wodną **ekstrahuj** jeszcze dwa razy toluenem, dwukrotnie powtarzając kroki od 9 do 13. **Zbierz** ekstrakty organiczne do tej samej kolby Erlenmeyera.

15. **Przemyj** szklany lejek acetonem i **pozostaw** do wyschnięcia.

16. **Dodaj** siarczan sodu (całą zawartość fiołki „**Na₂SO₄**”) do kolby Erlenmeyera z połączonymi ekstraktami organicznymi. **Umieść** w niej mieszadło magnetyczne (w kształcie pręta) i **mieszaj** zawiesinę przez 3 minuty na mieszadle magnetycznym, następnie **wyłącz** mieszadło.

17. **Umieść** szklany lejek (luźno) w łapie, tak aby jego koniec **wystawał** do kolby miarowej oznaczonej „**Product B + [kod zawodnika]**”. **Umieść** bibułę filtracyjną w szklanym lejku i **zwilż** ją niewielką ilością toluenu za pomocą pipety Pasteura.

18. **Przefiltruj** zawartość kolby Erlenmeyera do kolby miarowej „**Product B + [kod zawodnika]**” (roztwór nie sięga kreski). **Przeplucz** kolbę Erlenmeyera toluenem (ok. 5 mL), używając tej samej pipety Pasteura i **wlej** rozpuszczalnik do sączka.

19. Za pomocą pipety Pasteura **przenieś** 4 krople twojego roztworu „**Product B**” do fiołki „**TLC-B**”.

20. Kolbę miarową **zatka**j korkiem. Po zakończeniu egzaminu zostanie odebrana przez asystenta laboratoryjnego.

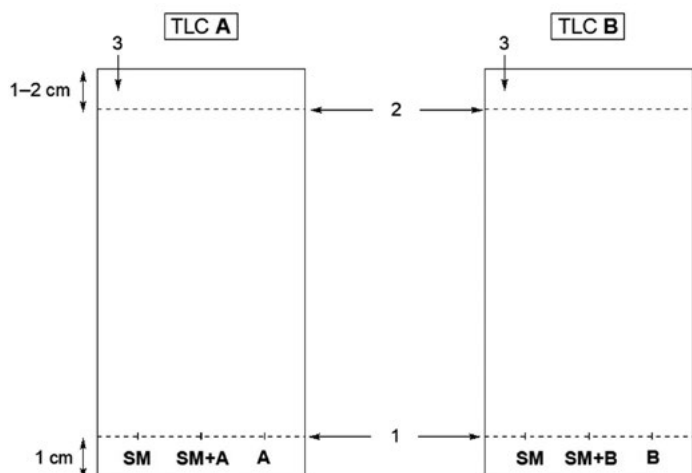
21. **Wylej** fazę wodną zebraną w kolbie reakcyjnej do pojemnika „**Waste (aq)**” = „**Odpady wodne**”.

Analiza metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC).

1. **Przygotuj** komorę elucyjną (chromatograficzną): **Napełnij** ją do poziomu ok. 0,5 cm eluentem (mieszaniną heksanu/EtOAc w stosunku 80:20, zakręć pokrywkę butelki „**Eluent**”) i **przykryj** komorę pokrywką. Jeśli to konieczne, możesz uzyskać dodatkowy eluent od swojego asystenta laboratoryjnego bez punktów karnych.

2. **Przygotuj** swoje próbki: za pomocą pipety Pasteura **dodaj** ok. 0,5 mL eluentu do każdej z fiołek „**TLC-SM**”, „**TLC-A**” i „**TLC-B**” w celu rozpuszczenia/rozcieńczenia odpowiednich próbek. **Zakręć** fiołkę „**TLC-A**” i **potrząsaj** nią (przez ok. 0,5 minuty) w celu szybszego rozpuszczenia.

3. **Przygotuj** płytkę TLC (faza stacjonarna: SiO₂ na aluminium) do analizy produktu A (Rysunek 5, po lewej). Ołówkiem i linijką delikatnie **narysuj** linię początkową ok. 1 cm od dolnego brzegu płytki i **zaznacz** pozycje, w których będą naniesione 3 próbki. **Oznacz** je „**SM**” = materiał wyjściowy = p-metoksyacetofenon, „**A**” = produkt A i „**SM+A**” = wspólne miejsce SM i produktu A (oba związki są nanoszone w tym samym punkcie płytki TLC). W lewym górnym rogu tabliczki **zapisz** swój **kod zawodnika**.



Rysunek 5: SM = materiał wyjściowy = p-metoksycetofenon, A – produkt A, SM+A – wspólne miejsce materiału wyjściowego i produktu A, B – produkt B, SM+B – wspólne miejsce materiału wyjściowego i produktu B. 1 – linia startu, 2 – linia frontu, 3 – pozycja do wpisania kodu zawodnika.

4. W podobny sposób **przygotuj** kolejną płytkę TLC do analizy produktu B (Rysunek 5 po prawej).

5. Za pomocą kapilar, **nanieś próbki w postaci plamek** na dwie płytki TLC na linii startowej zgodnie z właśnie wykonanymi oznaczeniami (Rysunek 5). **Użyj** innej kapilary dla każdej próbki. **Poczekaj**, aż rozpuszczalniki odparują, a plamki wyschną.

6. **Rozwiń** płytki TLC (równocześnie lub jedną po drugiej): Za pomocą pęsety **włóż** płytkę/-ki TLC do komory elucyjnej (chromatograficznej) i **przykryj** ją pokrywką. **Pozwól** eluentowi **osiągnąć** poziom 1-2 cm poniżej górnej krawędzi każdej płytki. **Zdejmij** pokrywkę i za pomocą pęsety **wyjmij** płytkę/-ki z komory. Delikatnie **zaznacz** ołówkiem front eluentu i **pozostaw** płytkę (płytki) do wyschnięcia na powietrzu

7. **Obejrzyj** suche płytki TLC pod lampą UV umieszczoną na wspólnym stanowisku. Ołówkiem delikatnie **zakreśl wszystkie** widoczne plamki.

8. **Uzupełnij** szablon na **arkuszu odpowiedzi**, szkicując plamki zaobserwowane w świetle UV. **Użyj** tych szkiców, aby odpowiedzieć na pytania związane z TLC na arkuszu odpowiedzi.

9. Ostrożnie **umieść** swoje suche płytki TLC w woreczku strunowym z Twoim kodem zawodnika. **Unikaj** wzajemnego zarysowywania się płytek.

10. **Przygotuj** następujące elementy do odebrania przez asystenta laboratoryjnego:

- **Szklana fiolka i kolba miarowa z Twoimi produktami.** Są one opatrzone kodem zawodnika i oznaczeniem odpowiedniego produktu („Product A + [kod zawodnika]” i „Product B + [kod zawodnika]”).

- **Woreczek strunowy** oznaczony Twoim kodem zawodnika i **zawierający dwie płytki TLC** (analiza TLC produktów A i B).

Odpowiedz na każde z poniższych pytań, zaznaczając odpowiednie pole wyboru (1 poprawna odpowiedź na pytanie; niejednoznaczne odpowiedzi będą uznawane za błędne).

Pytania

1.1 Odpowiedz na pytania a-d na podstawie powyższego **szkicu** Twoich płytek TLC (faza stacjonarna: SiO₂ na aluminium; eluent: heksane/EtOAc w stosunku 80:20).

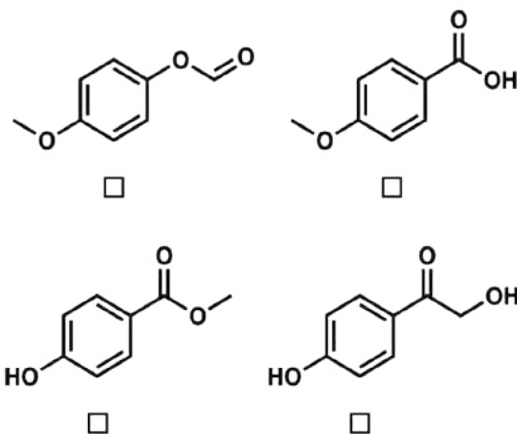
a. Który z dwóch produktów jest bardziej polarny, A czy B?
☐ Produkt A ☐ Produkt B

b. Który z poniższych dwóch związków jest bardziej polarny, produkt A czy wyjściowy materiał (SM)?
☐ Produkt A ☐ Wyjściowy materiał

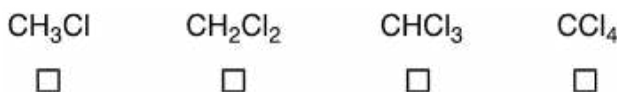
c. Czy Twój produkt A zawiera nieco pozostałego materiału wyjściowego? **Wybierz** poprawną odpowiedź
☐ Tak ☐ Nie

d. Czy Twój produkt B zawiera nieco pozostałego materiału wyjściowego? **Wybierz** poprawną odpowiedź
☐ Tak ☐ Nie

1.2 Zidentyfikuj strukturę produktu A (wzór empiryczny C₈H₈O₃):



1.3 Jak wynika ze wzoru empirycznego produktu A (C₈H₈O₃), fragment C₁ (= zawierający jeden atom węgla) jest odczepiany od cząsteczki wyjściowej (C₉H₁₀O₂) w trakcie tworzenia A. Po reakcji fragment C₁ ostatecznie zawiera chlor. **Zidentyfikuj** jego strukturę:



1.4 Tworzenie produktu A jest reakcją redoks.

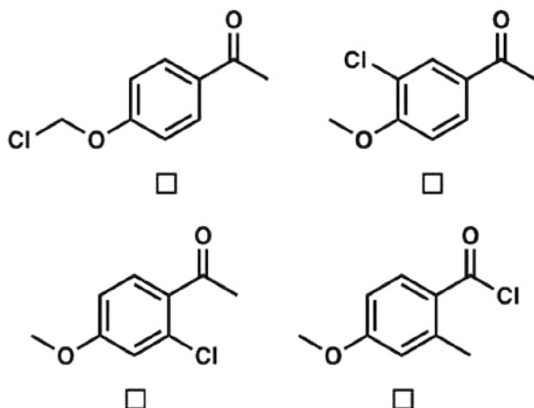
a. W tej reakcji, jakiego typu atomu (pierwiastka) dotyczy wzrost stopnia utlenienia? **Wybierz** poprawną odpowiedź:

- C H O Cl
☐ ☐ ☐ ☐

b. W tej reakcji, jakiego typu atomu (pierwiastka) dotyczy zmniejszenie stopnia utlenienia? **Wybierz** poprawną odpowiedź:

- C H O Cl
☐ ☐ ☐ ☐

1.5 Zidentyfikuj strukturę produktu B (wzór empiryczny $C_9H_9ClO_2$):



1.6 W pewnym etapie syntezy produktu B dodaje się do mieszaniny reakcyjnej $NaHSO_3$ (aq). Pełniąc swoje zadanie, wodorosiarczyn (HSO_3^-) ulega reakcji chemicznej. **Zidentyfikuj** powstający związek zawierający siarkę. **Zwróć uwagę**, że to pytanie **nie** dotyczy stanu sprotonowania powstałego związku zawierającego siarkę (równowagi kwasowo-zasadowe są tutaj ignorowane). Wybierz prawidłową odpowiedź:

- HS^- S_8 $HS_2O_3^-$ HSO_4^-
☐ ☐ ☐ ☐

Zadanie 2. Miareczkowania, miareczkowania...

W perspektywie historycznej żelazo wydobywano i przetwarzano w 19 szwajcarskich kantonach, odpowiadając na lokalne i regionalne potrzeby. Dla wydajnej produkcji żelaza i stali kluczowa jest znajomość składu rudy żelaza. Pionierskie osiągnięcie Prof. Gerolda Schwarzenbacha z ETH, dokonane w latach 40-tych, polegało na opracowaniu uniwersalnej metody oznaczania dowolnego metalu w roztworze za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego.

Masz do dyspozycji próbkę zawierającą tylko hydraty $FeCl_3$ i $CaCl_2$, rozpuszczone w wodnym roztworze HCl . Taki roztwór udaje próbkę rudy żelaznej, roztworzonej w kwasie chlorowodorowym. **Twoim zadaniem jest oznaczenia stężenia żelaza i całkowitego składu próbki metodą miareczkowań kompleksometrycznych.**

W tym zadaniu, każdy wodny odpad jest uważany za układ zawierający metale ciężkie i z tego powodu powinien być umieszczany w zlewce oznaczonej jako „Waste P2”.

Sposób postępowania

Część 1. Rozcieńczanie nieznannej próbki rudy żelaza

1. Otrzymałeś próbkę ok. 1200 mg pozornej rudy żelaza. Jej dokładna masa jest zapisana na etykiecie Twojej fiołki. **Zapisz** ją w swoim **Arkuszu Odpowiedzi**. Próbkę ta została już rozpuszczona w wodnym roztworze HCl o pH 1.

2. **Przygotuj** 100 ml roztworu próbki w kolbie miarowej o poj. 100 ml, używając całej ilości próbki zawartej w fiołce oznaczonej jako „Sample + [Kod zawodnika]” oraz wody destylowanej. Możesz w tym celu użyć lejka. Sporządzony roztwór ma nazwę **A**. Będzie on potrzebny do wykonania części II i IV tego zadania.

Część II. Bezpośrednie miareczkowanie roztworu rudy żelaza

3. **Napełnij** biuretę roztworem EDTA o stężeniu 10,0 mM, oznaczonym jako „EDTA”. Możesz użyć lejka i zlewki.

4. Do kolby Erlenmeyera o poj. 300 ml:

- **dodaj** 5,00 ml roztworu **A** za pomocą pipety miarowej;
- **dodaj** 10 kropli 0,1 M roztworu kwasu chlorowodorowego za pomocą szklanej pipety Pasteura;
- **dopelnij** kolbę Erlenmeyera wodą destylowaną do kreski oznaczającej 100 ml;
- **dodaj** za pomocą szpatułki niewielką ilość błękitu wariaminowego

5. **Miareczkuj** zawartość kolby Erlenmeyera do zmiany barwy roztworu na żółtą. **Zapisz** wyznaczoną objętość V_1 w swoim **Arkuszu Odpowiedzi**.

6. **Usuń** zmiareczkowaną zawartość kolby Erlenmeyera do zlewki oznaczonej jako „Waste P2”

7. W miarę potrzeby **powtórz** procedurę (etapy 3-6)

8. **Zapisz** swój końcowy wynik w ostatnim wierszu w **Arkuszu odpowiedzi**

Przygotowanie mianowanego roztworu

9. Otrzymałeś próbkę ok. 550 mg czystego dihydratu chlorku wapnia ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Dokładna masa jest zapi-

sana na etykiecie Twojej fiołki. **Zapisz** ją w Tabeli w **Arkuszu Odpowiedzi**.

10. **Przygotuj** 250 ml roztworu chlorku wapnia w kolbie miarowej o poj. 250 ml, zużywając całą ilość próbki stałego $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (masa molowa = 147,0 g/mol) i używając wody destylowanej. Do przeniesienia soli możesz potrzebować lejka. Ten roztwór ma nazwę **B**. Będzie on potrzebny do wykonania części IV.

Pośrednie miareczkowanie roztworu rudy żelaza

11. **Opróżnij** biuretę. **Przemyj** biuretę dokładnie wodą destylowaną, a następnie roztworem **B**. Możesz użyć zlewki. **Pozbądź** się roztworu użytego do przemywania biurety, przenosząc go do zlewki oznaczonej jako „**Waste P2**”.

12. **Napełnij** biuretę roztworem **B**. Możesz użyć lejka i zlewki

13. Do kolby Erlenmeyera o poj. 300 ml **dodaj**:

- 5,00 ml roztworu **A** za pomocą pipety miarowej;
- 40,0 ml roztworu EDTA o stężeniu 10,0 mM, oznaczonego jako „**EDTA**”, za pomocą pipety miarowej;
- 10 kropli roztworu buforowego, za pomocą szklanej pipety Pasteura (**zachowaj ostrożność** przy otwieraniu naczynia z roztworem buforowym za względu na możliwe wydzielanie amoniaku);
- 25 ml wody destylowanej – za pomocą cylindra miarowego;
- 30 ml etanolu – za pomocą cylindra miarowego.

Twoja próbka może wykazywać zmętnienie.

14. Do kolbki Erlenmeyera o poj. 300 ml **dodaj**:

- niewielką ilość czerni eriochromowej® T z fiołki oznaczonej jako „**Erio T**”. Twoja próbka powinna teraz przybrać intensywnie niebiesko-zielone zabarwienie. **Natychmiast** po dodaniu wskaźnika **wykonaj** miareczkowanie.

Uwaga: Po dodaniu wskaźnika barwa roztworu po kilku minutach zmieni się na czerwoną, niezależnie od postępu miareczkowania. W takiej sytuacji nie można już wykryć punktu końcowego tego miareczkowania.

15. **Miareczkuj** zawartość kolby Erlenmeyera do chwili, gdy roztwór przybierze szare zabarwienie. **Zapisz** objętość V_2 . Oczekiwana w tym przypadku wartość objętości wynosi mniej niż 15 ml.

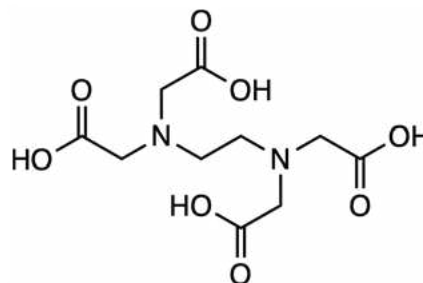
16. **Pozbądź** się zmiareczkowanej zawartości kolby Erlenmeyera, przenosząc ją do zlewki oznaczonej jako „**Waste P2**”.

17. W miarę potrzeby **powtórz** procedurę (etapy 12 – 16).

18. **Zapisz** swój końcowy wynik w ostatnim wierszu **Arkusza Odpowiedzi**.

Pytania

2.1 **Podaj** wzór chemiczny powstającego kompleksu EDTA, tworzącego się w trakcie bezpośredniego miareczkowania do osiągnięcia punktu równoważności. Struktura EDTA podana jest niżej. W swoim wzorze chemicznym użyj „ H_4Y ” jako skrótu EDTA, a sprzężone zasady zapisz jako „ H_3Y^- ”, „ H_2Y^{2-} ” itd. *Wskazówka: W tych warunkach jony jednego z metali w roztworze tworzą preferencyjnie kompleks z EDTA.*



Struktura EDTA (równoważna H_4Y).

2.2 **Oblicz** zawartość (w procentach masowych (%_{mas.}) chlorku żelaza(III) (bez wody krystalizacyjnej) w dostarczonej próbce. Masa molowa FeCl_3 wynosi 162,2 g/mol.

2.3 **Oblicz** zawartość (w procentach masowych, %_{mas.}) chlorku wapnia (bez wody krystalizacyjnej) w dostarczonej próbce. Masa molowa CaCl_2 wynosi 111,0 g/mol.

2.4 **Oblicz** zawartość wody krystalizacyjnej w procentach masowych (%_{mas.}) w dostarczonej próbce.

2.5 Dlaczego konieczne jest utrzymywanie roztworu próbki **A** przy $\text{pH} < 2$? **Wybierz** prawidłową odpowiedź wśród czterech zestawionych niżej możliwości:

- ☐ aby ustabilizować chemicznie Ca^{2+} w roztworze
- ☐ aby ustabilizować chemicznie Fe^{3+} w roztworze
- ☐ aby zredukować Ca^{2+} w roztworze
- ☐ aby zredukować Fe^{3+} w roztworze

2.6 Roztwór, który otrzymałeś, udaje trawienie rudy żelaza za pomocą stężonego HCl . Która z następujących mieszanin mogłaby być analizowana za pomocą takiej samej procedury? Wybierz właściwą odpowiedź spośród zestawionych poniżej czterech możliwości:

- ☐ hematyt (Fe_2O_3) + wapień (CaCO_3)
- ☐ magnetyt (Fe_3O_4) + chalkopiryt (CuFeS_2)
- ☐ ilmenit (FeTiO_3) + getyt ($\text{FeO}(\text{OH})$)
- ☐ syderyt (FeCO_3) + dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

2.7 Dlaczego próbka przeznaczona do pośredniego miareczkowania wykazuje zmianę barwy z niebieskiej na czerwoną niezależnie od postępu miareczkowania? **Wybierz**

właściwą odpowiedź spośród zestawionych poniżej czterech możliwości:

- ☐ Redukcja kompleksu Fe^{3+} – EDTA etanolem
- ☐ Hydroliza czerni eriochromowej® T w środowisku zasadowym
- ☐ Nieodwracalna wymiana ligandu w kompleksie Fe^{3+} – EDTA przez czerń eriochromową® T
- ☐ Adsorpcja czerni eriochromowej® T na strąconym CaCO_3

Zadanie 3. Piękno w prostocie – analiza jakościowa kationów i anionów

Wprowadzenie

Otrzymałeś 6 roztworów S1–S6 (po ok. 10 ml każdego) o nieznanym składzie. Roztwór Sx jest oznaczony symbolem: “[kod zawodnika] + Sx”, gdzie x zmienia się od 1 do 6. Twoim zadaniem jest identyfikacja wszystkich kationów i anionów znajdujących się w tych roztworach.

Wskazówki:

- W roztworach wodnych S1–S6 znajduje się 7 kationów i 7 anionów z poniższej listy:
 - Kationy: Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ ;
 - Aniony: CH_3COO^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_4^{2-}
- do każdego roztworu wprowadzono w sumie 2 lub 3 jony;
- każdy z jonów został wprowadzony tylko do jednego roztworu;
- kationy Na^+ i K^+ znajdują się w tym samym roztworze;
- w pewnych przypadkach widoczna zmiana następuje dopiero po 15 minutach; zapisz w tabeli w poleceniu 3.1 swoje ostateczne obserwacje;
- niektóre roztwory mogą ulec zabarwieniu lub może się z nich wytrącić osad na skutek utleniania na powietrzu.

Polecenia

3.1 Wykonaj reakcje krzyżowe między roztworami S1–S6. **Wypełnij** pierwszą tabelę w swoim **arkuszu odpowiedzi** swoimi obserwacjami używając następujących symboli:

- „↓” na wytrącenie osadu;
- „↑” na wydzielanie się gazu;
- „S” na zmianę koloru roztworu;
- „–” gdy nie ma widocznych zmian.

Opisuj barwy osadów używając następujących liter:

- „W” na biały/bezbarwny;
- „B” na czarny;
- „C” na kolorowy.

Roztwory	S2	S3	S4	S5	S6
S1					
S2	X				
S3	X	X			
S4	X	X	X		
S5	X	X	X	X	

3.2 Na podstawie swoich obserwacji i powyższych wskazań **zidentyfikuj** jony obecne w roztworach S1–S6 i **wypełnij** drugą tabelę w swoim **arkuszu odpowiedzi**.

Roztwór	Kation(y)	Anion(y)
S1		
S2		
S3		
S4		
S5		
S6		

3.3 Zapisz w postaci jonowej równania wykonanych reakcji, które wyjaśniają Twoje obserwacje, w tabeli, w której lewa kolumna odpowiada połączeniom: S1+S2, S1+S3, S1+S4, S1+S5, S1+S6, S2+S3, S2+S4, S2+S5, S2+S6, S3+S4, S3+S5, S3+S6, S4+S5, S4+S6, S5+S6, a prawa zawiera równania reakcji w zapisie jonowym. Zaznacz osady za pomocą „↓” a gazy „↑”.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Aktynowce a lantanowce
- Metody zapisu reakcji redoks
- Zadania teoretyczne z 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

Rozwiązanie zadania 1

Ocena produktu A

Oceniane były następujące cechy płytek TLC: prawidłowe oznaczenia, prawidłowe rozwinięcie chromatogramu i zaznaczenie plamek. Karne punkty można było otrzymać za zbyt mokry produkt lub przekazanie go w niewłaściwym pojemniku.

Wydajność produktu A (x) oceniana była według następującej skali:

$x > 110\%$	0 pkt
$100\% < x \leq 110\%$	– traktowane jako 100% wydajność (25 pkt)
$80\% \leq x \leq 100\%$	25 pkt (100%)
$40\% \leq x \leq 80\%$	$(3x-40)/8$ pkt
$x = 40\%$	10 pkt (40% pkt)
$0\% \leq x \leq 40\%$	$x/4$ pkt
$x = 0\%$	0 pkt



Ocena produktu B

Oceniane były następujące cechy płytek TLC: prawidłowe oznaczenia, prawidłowe rozwinięcie chromatogramu i zaznaczenie plamek. Karne punkty można było otrzymać za kropelki wody w fazie toluenowej, otrzymanie mieszaniny dwufazowej, powstanie emulsji po dodaniu toluenu (dla celów wykonania chromatografii gazowej), niekompletne wykonanie zadania (brak przeprowadzenia ekstrakcji), przekazanie do oceny fazy wodnej zamiast organicznej.

Wydajność produktu A (x) oceniana była według następującej skali:

$x > 110\%$	0 pkt
$100\% < x \leq 110\%$	– traktowane jako 100% wydajność (25 pkt)
$70\% \leq x \leq 100\%$	25 pkt (100%)
$35\% \leq x \leq 70\%$	$(3x-35)/7$ pkt
$x = 35\%$	10 pkt (40% pkt)
$0\% \leq x \leq 35\%$	$2x/7$ pkt
$x = 0\%$	0 pkt

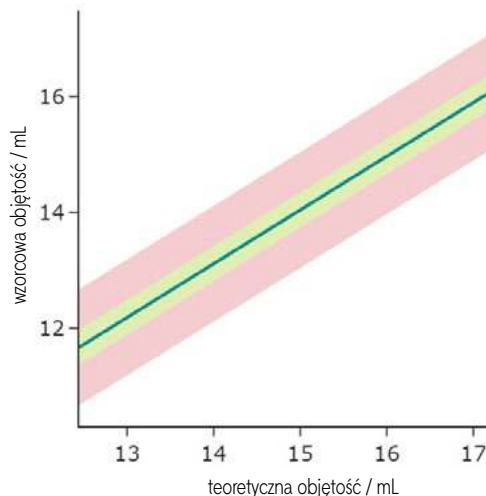


Odpowiedzi na pytania:

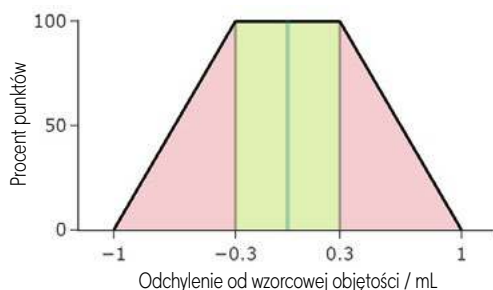
- 1.1 a. Produkt A jest bardziej polarny
b. Produkt A jest bardziej polarny
c. Zależy od obrazu TLC
d. Zależy od obrazu TLC
- 1.2 Struktura 2 (kwas p-metoksybenzoesowy)
- 1.3 Struktura 3 (CHCl_3)
- 1.4 a. Odp. 1 (C); b. Odp. 4 (Cl)
- 1.5 Struktura 2 (1-(3-chloro-4-metoksyfenylo)etan-1-on)
- 1.6 Struktura 4 (HSO_4^-)

Rozwiązanie zadania 2

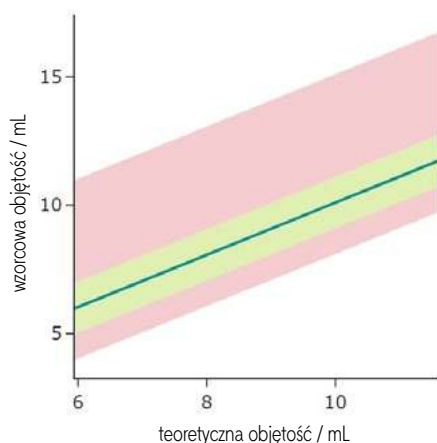
8. Dla (przykładowej) próbki zawierającej 800 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz 375 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wzorcowa objętość (Master Value, MV) roztworu EDTA wynosiła $V_1 = 14,8$ mL.



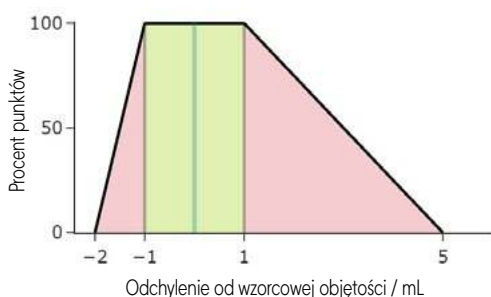
Maksymalną liczbę punktów zawodnik otrzymywał za $\text{MV} \pm 0,3$ mL (zielona strefa na wykresie), a zero punktów za wartość przekraczającą $\text{MV} \pm 1,0$ mL – pomiędzy tymi wartościami przyjmowaną liniowe skalowanie punktacji.



18. Dla powyższej przykładowej próbki wzorcowa objętość (MV) wynosiła 8,3 mL.



Maksymalną liczbę punktów przyznawano za $MV \pm 1,0$ mL (zielona strefa na rysunku poniżej), a zero punktów za wartość niższą od $(MV - 2,0$ mL) i wyższą od $(MV + 5,0$ mL). Większa tolerancja błędu dodatniego wynikała z trudności w uchwyceniu punktu końcowego, co mogło spowodować przemiareczkowanie próbki – pomiędzy tymi wartościami przyjmowano liniowe skalowanie punktacji.



Odpowiedzi na pytania:

2.1 FeY^-

2.2

$$C_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_1}{V_{\text{próbka, porcja}}(\text{Fe}^{3+})} c(\text{EDTA}) = 29,6 \text{ mM}$$

$$n_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) = C_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) = 2,96 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{próbka}}(\text{FeCl}_3) = n_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) M(\text{FeCl}_3) = 480 \text{ mg}$$

$$\%_{\text{mas}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m_{\text{próbka}}(\text{FeCl}_3)}{m_{\text{próbka}}} 100\% = 40,9\%$$

2.3.

$$C_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{V_{\text{próbka, porcja}}}$$

$$\left[c(\text{EDTA}) V_{\text{ex}}(\text{EDTA}) - C_{\text{próbka}}(\text{Fe}^{3+}) V_{\text{próbka, porcja}}(\text{Fe}^{3+}) - c_{\text{mian}}(\text{Ca}^{2+}) V_2 \right] = 25,5 \text{ mM}$$

lub

$$C_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+})$$

$$= \frac{1}{V_{\text{próbka, porcja}}} \left[c(\text{EDTA}) [V_{\text{ex}}(\text{EDTA}) - V_1] - c_{\text{mian}}(\text{Ca}^{2+}) V_2 \right] = 25,5 \text{ mM}$$

$$n_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+}) = C_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+}) V_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+}) = 2,55 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{próbka}}(\text{CaCl}_2) = n_{\text{próbka}}(\text{Ca}^{2+}) M(\text{CaCl}_2) = 283 \text{ mg}$$

$$\%_{\text{mas}}(\text{CaCl}_2) = \frac{m_{\text{próbka}}(\text{CaCl}_2)}{m_{\text{próbka}}} 100\% = 24,1\%$$

2.4

$$m_{\text{próbka}}(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{próbka}} - m_{\text{próbka}}(\text{FeCl}_3) - m_{\text{próbka}}(\text{CaCl}_2) = 412 \text{ mg}$$

$$\%_{\text{mas}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{próbka}}(\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{próbka}}} 100\% = 35,1\%$$

lub

$$\%_{\text{mas}}(\text{H}_2\text{O}) = 100\% - \%_{\text{mas}}(\text{FeCl}_3) - \%_{\text{mas}}(\text{CaCl}_2) = 35,1\%$$

2.5. Odp. 2. $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{3+}$ jest słabym kwasem, który oddaje proton z wytworzeniem $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH})]^{2+}$. Kompleks ten jest nietrwały, w rezultacie czego dochodzi w końcu do wytrącenia FeOOH .

2.6. Zarówno magnetyt, jak i syderyt zawierają żelazo(II), które najpierw musi być całkowicie utlenione do żelaza(III), aby można je było oznaczyć opisaną w zadaniu metodą. Stosując pośrednie miareczkowanie dla oznaczenia kationów dwuwartościowych, można oznaczyć dowolne kationy, które tworzą z EDTA kompleksy silniejsze niż Ca^{2+} . Ma to miejsce dla Cu^{2+} , TiO^{2+} i Zn^{2+} , ale nie dla Mg^{2+} . Składnik tytanowy nie ulegnie rozpuszczeniu. Zatem prawidłowa odpowiedź to: hematyt + wapień.

2.7. Można wykluczyć redukcję kompleksu Fe^{3+} z EDTA etanolem, ponieważ nie jest łatwo utlenić etanol. Można wykluczyć hydrolizę czerni eriochromowej® T w środowisku zasadowym na podstawie obserwacji dokonanych w trakcie procedury nastawiania miana. Adsorpcję czerni eriochromowej® T na wytrącającym się CaCO_3 także można wykluczyć, ponieważ próbki nie zawierają CO_2 , a jego pochłanianie z powietrza jest powolne. Pozostawia to tylko jedną możliwość. W istocie, czern eriochromowa® T tworzy z Fe^{3+} kompleks dostatecznie silny, aby współzawodniczyć z EDTA. Dodanie rozpuszczalnika organicznego spowodowania przebieg tej konkurencji ze względów kinetycznych.

Rozwiązanie zadania 3

Skład roztworów S1-S6 był następujący:

Roztwór	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Kation(-y)	Na ⁺ , K ⁺	Ag ⁺	Fe ³⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺
Anion(-y)	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	CH ₃ COO ⁻ SO ₄ ²⁻	I ⁻

Zawodnicy powinni zatem zapisać w tabeli następujący zestaw obserwacji i zinterpretować je podając wzory chemiczne soli:

Roztwory	S2	S3	S4	S5	S6
S1	C↓ żółtawy Ag ₃ PO ₄ ↓	C↓ lub W↓ bladożółty FePO ₄ ↓	W↓ biały Ba ₃ (PO ₄) ₂ ↓	C↓ lub W↓ beżowy Mn ₃ (PO ₄) ₂ ↓	W↓ biały Ca ₃ (PO ₄) ₂ ↓
S2	X	W↓ biały AgCl↓	B↓ czarny Ag ₂ S↓	B↓ metaliczny czarny = metaliczne Ag + czarny MnO ₂ ↓	C↓ bladożółty AgI↓
S3	X	X	C↓ lub B↓ ciemnobrązowy, czarny Fe(OH) ₃ ↓ czarny FeS	S czerwono-brązowy roztwór Fe ₃ O(AcO) ₆	S brązowy roztwór I ₂
S4	X	X	X	C↓ lub W↓ beżowy = biały BaSO ₄ ↓ + beżowy MnS↓	W↓ biały Ca(OH) ₂
S5	X	X	X	X	W↓ biały CaSO ₄ ↓

Równania reakcji zestawione są w poniższej Tabeli:

Kombinacja roztworów	Reakcja w zapisie jonowym
S1+S2	3Ag ⁺ + PO ₄ ³⁻ = Ag ₃ PO ₄ ↓
S1+S3	Fe ³⁺ + PO ₄ ³⁻ = FePO ₄ ↓
S1+S4	3Ba ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ = Ba ₃ (PO ₄) ₂ ↓
S1+S5	3Mn ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ = Mn ₃ (PO ₄) ₂ ↓
S1+S6	3Ca ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻ = Ca ₃ (PO ₄) ₂ ↓
S2+S3	Ag ⁺ + Cl ⁻ = AgCl↓
S2+S4	2Ag ⁺ + S ²⁻ = Ag ₂ S↓
S2+S5	Mn ²⁺ + 2Ag ⁺ + 2H ₂ O = MnO ₂ ↓ + 2Ag↓ + 4H ⁺ (uznawano także Mn(III))
S2+S6	Ag ⁺ + I ⁻ = AgI↓
S3+S4	2Fe ³⁺ + 3S ²⁻ = 2FeS↓ + S↓ 2Fe ³⁺ + 3S ²⁻ + 6H ₂ O = 2Fe(OH) ₃ ↓ + 3H ₂ S↑ (uznawano także tworzenie HS ⁻)
S3+S5	3Fe ³⁺ + 6AcO ⁻ + H ₂ O = [Fe ₃ O(AcO) ₆] ⁺ + 2H ⁺ (uznawano wszystkie realne związki kompleksowe)
S3+S6	2Fe ³⁺ + 3I ⁻ = 2Fe ²⁺ + I ₃ ⁻ (uznawano także tworzenie I ₂)
S4+S5	Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = BaSO ₄ ↓ Mn ²⁺ + S ²⁻ = MnS↓
S4+S6	Ca ²⁺ + S ²⁻ + 2H ₂ O = Ca(OH) ₂ ↓ + H ₂ S↑ (uznawano także tworzenie HS ⁻)
S5+S6	Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ = CaSO ₄ ↓ (uznawano także krystaliczne hydraty CaSO ₄)

Powyższe polskojęzyczne tłumaczenie zadań i opracowanie ich treści zostało dokonane na podstawie oryginalnych angielskich materiałów 55. IChO.

Prof. dr hab. Marek Orlik
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
Dr hab. Piotr Kwiatkowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dr hab. inż. Piotr Guńka
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

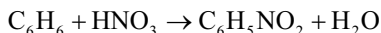
Równania reakcji połówkowych: problematiczne reakcje redoks ze związkami organicznymi

Damian Mickiewicz

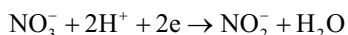
Zanim zaczniemy, wspomnę tylko, że niektórzy nie potrafią zbilansować równania redukcji nitrobenzenu do aniliny, bo dochodzą do sprzeczności. Dlaczego dochodzą do sprzeczności? To sobie wyjaśnimy na samym końcu.

Choć w tym artykule skupimy się na związkach organicznych i pewnych problematycznych albo nieoczywistych reakcjach redoks, to rzecz jasna podział na związki organiczne i nieorganiczne jest sztuczny i stanowi przejaw wstecznicstwa. Poruszone zagadnienia dotyczą tak samo związków organicznych, jak i nieorganicznych.

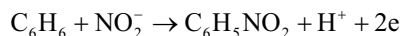
Pierwszą nieoczywistą reakcją redoks, którą rozpatrzmy, jest nitrowanie arenów. Sumaryczne równanie reakcji nitrowania benzenu wygląda tak:



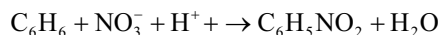
Choć często nie zdajemy sobie z tego sprawy, to ta reakcja jest reakcją redoks. A jak reakcja redoks, to i równania połówkowe... Jak zapisać równania reakcji utleniania i redukcji? Musimy wprowadzić grupę NO_2 do cząsteczki benzenu jednocześnie usuwając atom wodoru. Jak zacząć zapisywanie równań połówkowych? Zaczniemy od wygenerowania indywiduum, które przyłączy się do cząsteczki benzenu w miejsce atomu wodoru:



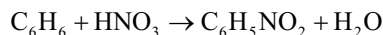
Otrzymaliśmy równanie reakcji redukcji i mamy już grupę atomów o składzie NO_2 . Następnie podstawiamy ją za jeden z atomów wodoru:



i otrzymujemy równanie reakcji utleniania! Po połączeniu tych reakcji połówkowych otrzymujemy:



Czyli w zapisie cząsteczkowym:



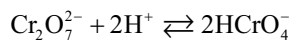
I teraz się zacznie: „Co ten Mickiewicz znowu wymyślił! Innych poucza, a sam nie wie, że w reakcji nitrowania benzenu bierze udział jon nitroniowy NO_2^+ , a nie azotanowy(III)! Tak, zgadzam się z tym, napisałem nieprawdę. I wiem o tym. A jednak ją napisałem.

Pójdźmy dalej. Jeśli napiszę równanie reakcji redukcji podczas utleniania alkoholi zakwaszonym roztworem dichromianu potasu:



to napiszę tak samo prawdziwą, czyli nieprawdziwą informację o tej reakcji, jak w przypadku nitrowania. „Jak to! Przecież każdy powinien wiedzieć, że aniony dichromianowe są silnymi utleniaczami i redukują się do kationów Cr^{3+} !”

Tak, to prawda, redukują się, a jednak napisałem nieprawdę. I to w obu przypadkach. Wynika to stąd, że to nie aniony dichromianowe(VI) działają utleniająco na alkohole, tylko aniony wodorochromianowe(VI), które powstają w układzie reakcyjnym. Po silnym zakwaszeniu wodnego roztworu dichromianu(VI) potasu ustala się równowaga:



O tym, że taka równowaga ustala się w zakwaszonym roztworze dichromianu potasu świadczy kolor mieszaniny. Po dodaniu silnego kwasu do wodnego roztworu dichromianu potasu obserwujemy zmianę barwy z pomarańczowej na niemal czerwopomarańczową. I to ten anion atakuje cząsteczkę alkoholu. Czyli właściwym utleniaczem nie jest anion dichromianowy!

Równania półkowe to fikcja

Dlaczego zatem w równaniu półkowym tego nie uwzględniamy? **Bo równania półkowe to fikcja.** One nie odzwierciedlają w żaden sposób ścieżki procesu. Są tylko informacją o jego stechiometrii. O stanie początkowym i o stanie końcowym, a nie o mechanizmie reakcji. Zatem tak samo, jak w reakcji nitrowania benzenu nie bierze udziału anion azotanowy(III), tylko nitroniowy, anion dichromianowy również nie bierze udziału w reakcji utleniania alkoholi. Korzystając z tego samego prawa, według którego zapisujemy równanie reakcji półkowej z anionem dichromianowym, w ten sam sposób możemy zapisać równanie redukcji anionu azotanowego(V) do azotanowego(III) w przypadku nitrowania arenów.

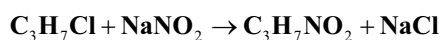
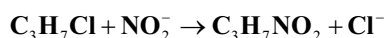
Co więcej, jeśli wiemy, że równania półkowe są fikcją, to w części przypadków równanie jednej reakcji półkowej możemy zapisać na więcej niż jeden sposób. I jest to logiczne. Ale o tym za chwilę. Teraz wyjaśnijmy sobie raz na zawsze, że związki nitrowe nie są pochodnymi kwasu azotowego(V). Nie są. Gdyby były pochodnymi kwasu azotowego(V), to byśmy je nazywali azotanami(V), a nie związkami nitrowymi. Błędne jest myślenie, że nitrobenzen jest pochodną kwasu azotowego(V), bo w reakcji jego otrzymywania użyto kwasu azotowego(V). To jest tylko metoda, którą go otrzymano. Ale związki nitrowe otrzymuje się także w innych reakcjach. Nitrowanie węglowodorów aromatycznych przebiega według mechanizmu substytucji elektrofilowej, stąd w reakcji potrzebny jest kwas azotowy(V), bo jest on źródłem kationu nitroniowego - właściwego elektrofila.

W innych przypadkach związki te można otrzymać albo według mechanizmu rodnikowego lub nukleofilowego. Nitrowanie alkanów prowadzi się w fazie parowej. Pary kwasu azotowego(V) i odpowiedniego alkanu reagują ze sobą, tworząc nitroalkany. W podwyższonej temperaturze cząsteczki kwasu azotowego ulegają rozkładowi na rodniki:

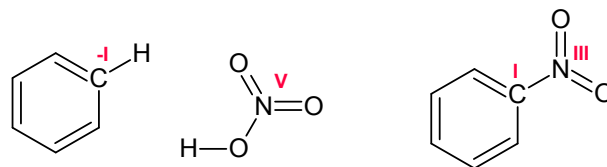


Nitrowanie alkanów przebiega więc według mechanizmu rodnikowego.

To jeszcze nie wszystko, ponieważ związki nitrowe możemy otrzymać w reakcji substytucji nukleofilowej. Klasycznej substytucji nukleofilowej. Chlorowcopochodne węglowodorów reagują z azotanami(III) i tworzą nitrozwiązki.

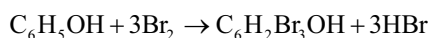


Zwróćmy uwagę na to, że w reakcji tej bierze udział azotan(III), a nie kwas azotowy(V), czy jego sole, czyli azotany(V). Bo, jak powtórzę: związki nitrowe nie są pochodnymi kwasu azotowego(V). Pochodne HNO_3 nazywamy azotanami(V), a należą do nich estry i sole. Jak wspomniałem, nitrowanie benzenu często jest nieoczywistą reakcją redoks. Wiele osób, nawet nauczycieli, w pierwszej chwili odpowiada, że stopień utlenienia atomu azotu w nitrobenzenie wynosi V, no bo ten atom pochodzi od kwasu azotowego(V)... Kwas azotowy(V) był użyty tylko w reakcji – bo to jest metoda otrzymywania nitrozwiązków aromatycznych. Ale już taki nitroetan możemy otrzymać zarówno według mechanizmu rodnikowego, jak i nukleofilowego. Do otrzymywania nitroetanu możemy użyć zarówno kwasu azotowego(V) w fazie parowej, albo NaNO_2 . Jeśli kogoś to jeszcze nie przekonuje, przyjrzyjmy się stopniom utlenienia atomów węgla, wodoru, tlenu i azotu w benzenie, kwasie azotowym(V) i w nitrobenzenie.

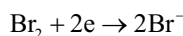


Tak, nitrowanie arenów jest reakcją redoks. Ale wiele osób w pierwszej chwili odpowie, że to nie jest reakcja redoks. To właśnie z tego powodu, iż stopień utlenienia atomu azotu w grupie nitrowej wynosi III, związki nitrowe można otrzymać w reakcji z azotanami(III). A czy reakcja chloroetanu z roztworem NaNO_2 jest też reakcją redoks czy nie?

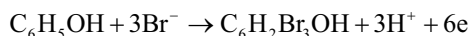
Rozpatrzmy jeszcze reakcję bromowania fenolu. W wodnym roztworze brom reaguje z fenolem tworząc 2,4,6-tribromofenol:



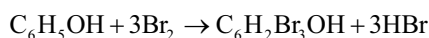
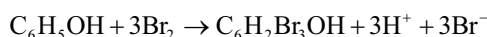
Jak zapisać równania półkowe? Zaczniemy od redukcji...



A co z równaniem reakcji utleniania? Możemy w tym równaniu użyć części anionów bromkowych, które wcześniej wygenerowaliśmy w równaniu redukcji.



Po wymnożeniu równań półkowych w celu zbilansowania liczby elektronów i ich dodaniu do siebie otrzymujemy równanie sumaryczne:

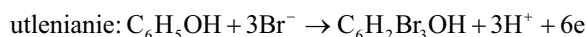
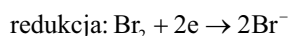


Taka praktyka jest często spotykana i w dalszej części ponownie się do niej odwołamy.

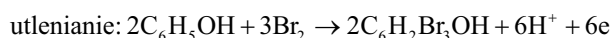
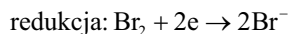
Skąd pochodzą elektrony w równaniu redukcji?

Najpierw jednak pokażę, iż dokonując takich operacji dotykamy pewnego paradoksu. Zastanówmy się: skąd pochodzą elektrony w równaniu redukcji? „Wyciągamy” je z cząsteczki fenolu. Ale w równaniu utleniania pojawiają się aniony bromkowe – te, które wcześniej wygenerowaliśmy używając elektronów zabranych wcześniej od cząsteczki fenolu. Czyli wraz z tymi anionami bromkowymi do cząsteczki fenolu wracają wcześniej zabrane elektrony! Nie wszystkie co prawda, ale część zabranych „wkładamy” z powrotem. Ze względu na to, że równania półkowe to tylko matematyka, a nie rzeczywistość, to pomyślimy teraz wspólnie. Odpowiedzmy sobie na pytanie: czy ma znaczenie, czy ja najpierw zabiorę elektrony cząsteczce fenolu i przekażę je atomom bromu, a następnie użyję tych atomów bromu wzbogaconych w elektrony w równaniu utleniania i zwrócę część zabranych elektronów, czy też mogę w równaniu utleniania użyć obojętnych atomów bromu i po prostu zabrać mniej elektronów?

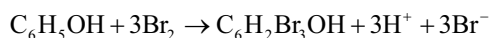
Czyli tak:



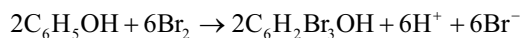
Czy tak:



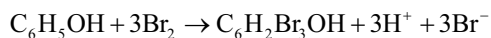
Czy to coś zmienia? Sprawdźmy. W pierwszym przypadku doszliśmy do takiego równania reakcji:



A co otrzymamy w 2 przypadku? Pomnożmy równania dla zbilansowania liczby elektronów i zsumujmy je:

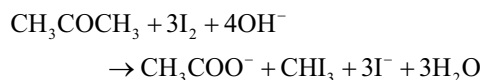


a po uproszczeniu postaci o najmniejszych liczbach całkowitych:



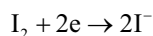
I pomimo tego, że równania reakcji półkowej utleniania się różnią, dochodzimy do tego samego równania reakcji redoks. Dlaczego? Z tego samego powodu, o którym wspominałem wcześniej: równania półkowe nie mówią nam nic o ścieżce reakcji. Służą tylko do bilansowania. To tylko matematyka - otrzymaliśmy równoważne układy równań półkowych, więc muszą prowadzić do tego samego rozwiązania.

Taki zabieg z przenoszeniem anionów halogenkowych jest stosowany na przykład w reakcji haloformowej, tak jak w reakcji acetonu z jodem w środowisku zasadowym:

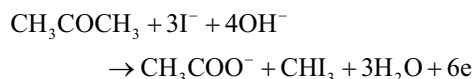


Równania półkowe:

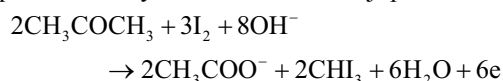
• redukcji:



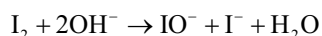
• utleniania:



Jest to bardziej tradycyjna forma. Jednak i tutaj równania półkowe to tylko matematyka. Możemy logicznie zapisać alternatywne równania reakcji półkowych:



W reakcji jodoformowej utleniaczem wcale nie jest jod. A jednak zapisujemy go w równaniach półkowych... Utleniaczem jest anion IO^- powstający w wyniku dysproporcjonowania jodu w zasadowym środowisku:

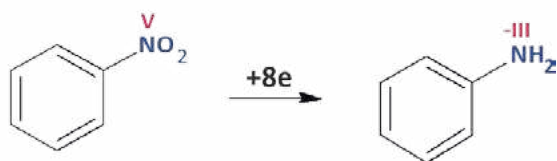


Gdy wrzucimy jod do zasady, to otrzymujemy bezbarwny roztwór, właśnie wskutek reakcji dysproporcjonowania. Jeśli do tego roztworu dodać metyloketonu, to powstaje osad jodoformu, a przecież jodu, tradycyjnie zapisywanego jako substrat – w układzie nie było... A mechanizm reakcji jodoformowej jest znacznie bardziej skomplikowany... I jeśli prześledzimy, to w osobnym artykule poświęconym reakcji haloformowej, to sami zauważymy, że rzeczywista ścieżka reakcji nie ma nic wspólnego z tym, co zapisujemy w równaniach półkowych...

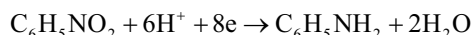
Problem, którego nie ma

Na koniec moja prośba do nauczycieli. Zarówno tych szkolnych, jak i akademickich: nie traktujmy równań reakcji półkowych (elektrodowych) jak świętość. To jest tylko narzędzie do bilansowania. Nic za to nie mówi o ścieżce reakcji. Mówimy, że utleniamy alkohole dichromianem potasu w zakwaszonym środowisku. Ale jak się przyjrzymy bliżej, to wcale nie aniony dichromianowe działają utleniająco itd. Dichromianu potasu użyliśmy tylko po to, aby przygotować odczynnik utleniający. Bo każda reakcja ma jakiś swój mechanizm, a reakcje półkowe (elektrodowe) o nim nic nie mówią. Nawet ta wymiana elektronów w wielu przypadkach jest fikcyjnym założeniem, ale o tym to napiszę już innym razem. I mam nadzieję, że niedługo. Jestem znowu w formie!

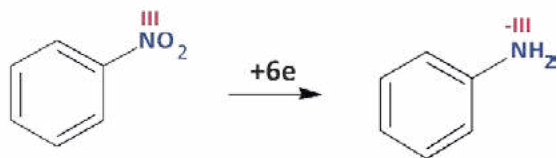
A! Jeszcze muszę wyjaśnić, dlaczego niektórzy nie potrafią zbilansować tej redukcji nitrobenzenu. Ta trudność występuje tylko wtedy, gdy używa się pachnącej wstecznością metody ze stopniami utlenienia. Niekiedy z góry błędnie zakładają, że stopień utlenienia azotu w nitrobenzenie jest równy V.



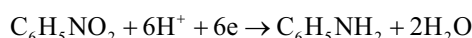
i dochodzą do sprzeczności:



bo przecież zgadzają się liczby atomów, ale **ładunek elektryczny nie zgadza się po obu stronach**... A tymczasem w wyniku nitrowania azot obniżył swój stopień utlenienia z V na III...



I teraz dopiero wszystko się zgodzi:



Problem mają jednak tylko ci, którzy nie wiedzą, że to w istocie problem, którego nie ma, bo jest to pozorny problem stworzony przez samą edukację szkolną. Bo ci, którzy do bilansu jonowo-elektronowego podchodzą jak należy – tego problemu nie mają. Z bilansowania reakcji redoks w ogóle zrobiono potwora edukacyjnego: z prostej rzeczy zrobiono problem. A tak chyba być nie powinno. Po prostu pora skończyć z wstecznictwem i skupić się na tym, co ma być. Czyli na bilansie jonowo-elektronowym, w którym nie używa się stopni utlenienia. A stworzenie potwora edukacyjnego polega na wstępnym stosowaniu stopni utlenienia i jednoczesnej próbie zastosowania ich do metody jonowo-elektronowej, która z natury ma ich nie używać. I tak metoda, która została wprowadzona po to, by ułatwić bilansowanie - w praktyce szkolnej skomplikowała prostą rzecz.

A przypominam, że stopnie utlenienia to jest pojęcie jeszcze bardziej fikcyjne, a przede wszystkim zazwyczaj niepotrzebne. Stopnie utlenienia nie istnieją. A skoro coś nie istnieje, to jaki jest sens nad nim gdybać: ile wynosi stopień utlenienia atomu X – no ile może wynosić coś, co nie istnieje? Przypisujemy je, ale ich nie ma, ponadto nawet obliczając wymyślone ładunki elektryczne - czę-

sto są dyskusyjne, bo który atom powinien zabrać elektrony? Przede wszystkim nie odnoszą się do rzeczywistości, a ponadto wynik zależy od skali elektroujemności. Prawie zawsze stosuje się Paulinga, której miejsce jest w lamusie, ale jak użyć innej skali, to atom, którego stopień utlenienia wyznaczamy na podstawie skali Paulinga może mieć zupełnie inny stopień utlenienia w tym samym związku, gdy użyć innej skali... Spójrzmy na definicję stopnia utlenienia: taki ładunek, jaki istniałby – no nie! Jaki istniałby, a nie jaki jest! Ponadto, jak wspomniałem, często są trudne do ustalenia. Dlatego zrezygnowano ze stopni utlenienia przy bilansowaniu reakcji redoks, bo często są zawodne i nie zawsze pozwalają rozwiązać problem.

A czy bilans reakcji w próbówce zależy od stopni utlenienia? Jak bilans reakcji mógłby zależeć od czegoś, co nie istnieje? Więc nie zależy. Utrudniamy sobie (lub utrudniamy innym) życie czymś takim. Stosujemy metodę jonowo-elektronową, w której do zbilansowania równania reakcji redoks wystarczy wykonać bilans masy i bilans elektronowy. Albo raczej: stosujemy, bo z tym stosowaniem to jest w praktyce źle, a przeważnie: bardzo źle. A tak wiele osób nie jest w stanie ruszyć bilansowania reakcji redoks, jeśli najpierw nie ustali stopni utlenienia, albo nie jest w stanie ich ustalić. Bo nikt im nie powiedział, że w ogóle nie trzeba wiedzieć, co to jest stopień utlenienia, żeby zacząć bilansować reakcję redoks. Aby określić, co się utlenia, a co redukuje. Tę kwestię wyjaśniam w artykule: „Bilans jonowo-elektronowy” na portalu Biomist.pl.

PS. Jeszcze w kwestii stopni utlenienia. Można same-mu się przekonać i policzyć elektrony: gdyby atom azotu miał V stopień utlenienia w nitrobenzenie, to nitrobenzen nie byłby związkiem, tylko kationem o ładunku 2+. A to oznacza, że występowałby tylko w solach, np. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]^+ \text{SO}_4^{2-}$ albo $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]^+ \text{Cl}_2^-$, a nie jako samodzielny związek.

PPS. Jeszcze w kwestii mechanizmu reakcji jodoformowej – czy dostrzegamy etap, w którym odbieralibyśmy elektrony cząsteczce acetonu i przekazywali je atomom jodu? Niby tak, ale przyjrzyjmy się – czy atom jodu rzeczywiście na tym zyskuje elektrony, a cząsteczka organiczna traci? Tę kwestię szerzej omówimy następnym razem...

Dr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomist.pl

Artykuł przedrukowany z portalu www.biomist.pl
za zgodą Autora.



Kolorowy cylinder

– błękit bromotymolowy i dwutlenek węgla

Marek Ples

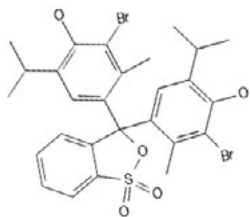
Nauka przez doświadczenie od wieków była podstawową metodą poznawczą, dzięki której ludzkość zdobywała wiedzę o świecie. Obserwacje, próby, błędy i odkrycia stanowiły kluczowe elementy tego fascynującego procesu. W dzisiejszych czasach, gdy nauka rozwija się w zastraszającym tempie, wciąż istnieje wyraźna potrzeba kładzenia nacisku na pozyskiwanie wiedzy w drodze doświadczeń. Pokazowe eksperymenty, zaprojektowane w celu demonstracji konkretnych zjawisk, mogą nie tylko zainteresować potencjalnych poszukiwaczy wiedzy, ale również ukazać głębsze prawidłowości tkwiące w badanych zjawiskach.

Wraz z postępem technologicznym i możliwościami zaawansowanych narzędzi naukowych, wiele badań przesunęło się w stronę skomplikowanych symulacji i eksperymentów, które są poza zasięgiem większości ludzi. Jednak pokazowe eksperymenty pozostają kluczowym narzędziem, pozwalającym na przekazanie wiedzy i wyjaśnienie złożonych zjawisk w zrozumiały sposób. Ich prostota, a zarazem efektywność, sprawia, że są one doskonałym narzędziem edukacyjnym, wzbudzającym zainteresowanie i ciekawość.

Nauka przez doświadczenie jest jednym z najbardziej wartościowych i naturalnych sposobów zdobywania wiedzy. Doświadczenia i eksperymenty (warto sobie uświadomić jakie różnice występują między tymi dwoma terminami) stanowią cenny element procesu edukacyjnego, umożliwiając zrozumienie skomplikowanych zjawisk w przystępny sposób. Kluczem do maksymalnego wykorzystania tego podejścia jest zdolność dostrzegania nie tylko samych efektów, ale także głębszych prawidłowości, które sprawiają, że nauka staje się fascynującą podróżą, w której możemy poznawać otaczający nas świat.

Prezentowane w tym artykule doświadczenie jest proste do przeprowadzenia, zapewnia niesamowity efekt wizualny, a jednocześnie w ciekawy sposób wprowadza w zagadnienia odczynu środowiska.

Czego potrzebujemy?



Rys. 1 – Wzór strukturalny błękitu bromotymolowego

Potrzebujemy dibromotymolosulfonaleiny $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ (Rys. 1). Związek ten jest inaczej nazywany błękitem bromotymolowym [1].

W warunkach normalnych ma on zwykle postać czerwono-pomarańczowego proszku (Fot. 1), bardzo słabo rozpuszczalnego w wodzie, natomiast całkiem dobrze w alkoholu etylowym



Fot. 1 – Błękit bromotymolowy

C_2H_5OH . Alkoholowy roztwór tej substancji jest czerwony. W środowisku kwaśnym roztwór przybiera barwę żółtą, w zasadowym błękitną, a w środowisku obojętnym zieloną [2] [3].

Kolejną potrzebną substancją jest zestalony dwutlenek węgla CO_2 , czyli tzw. suchy lód. W zwykłych warunkach CO_2 zestala się w temperaturze $-78,5^\circ C$, a w temperaturze pokojowej nieustannie sublimuje.

Przydatny będzie także wodorotlenek sodu $NaOH$, w postaci stałej lub w rozcieńczonym roztworze.

Pamiętajmy, że błękit bromotymolowy jest toksyczny i rakotwórczy, a na skórze pozostawia trudne do usunięcia plamy. Zestalony dwutlenek węgla CO_2 zachowuje bardzo niską temperaturę – należy zachować bezwzględną ostrożność! Dłuższy kontakt ze skórą może spowodować dotkliwe odmrożenia. Wodorotlenek sodu $NaOH$ jest żrący.

Pokaz

Przygotowanie doświadczenia nie jest skomplikowane. Do cylindra miarowego, na przykład o pojemności 100 cm^3 , należy wlać wodę destylowaną do około $3/4$ objętości i bardzo delikatnie zalkalizować ją niewielkim dodatkiem wodorotlenku sodu - wystarczy kilka miligramów lub kilka kropli roztworu. Po dodaniu kilku kropli alkoholowego roztworu błękitu bromotymolowego ciecz przyjmuje barwę ciemnoniebieską (Fot. 2).

Następnie do roztworu należy wrzucić niewielki fragment suchego lodu. Woda ma temperaturę równą około $20^\circ C$, jest więc o prawie sto stopni cieplejsza niż suchy lód! Nic więc dziwnego, że w kontakcie z nią ten ostatni intensywnie sublimuje. Niska temperatura powoduje skroplenie pary wodnej z powietrza, co objawia się powstaniem mgły.

Po chwili roztwór przyjmuje kolor zielony (Fot. 3), a następnie żółty (Fot. 4), co w połączeniu z odgłosem bulgo-



Fot. 2 – Zasadowy roztwór błękitu bromotymolowego



Fot. 3 – Zielony roztwór



Fot. 4 – Żółty roztwór

tania, widocznymi pęcherzykami gazu i powstającą mgłą daje niesamowity efekt.

Niektórzy eksperymetatorzy mogą mieć problem ze zdobyciem suchego lodu. Mimo jego braku nie musimy jednak rezygnować z doświadczenia! Przez roztwór można przepuszczać strumień gazowego dwutlenku węgla CO_2 , co da ten sam efekt barwny (oczywiście oprócz powstania mgły). Skąd wziąć ten gaz? Możliwości jest wiele, ale doświadczenie możemy wykorzystać choćby do udowodnienia, że w wydychanym przez nas powietrzu jest obecna stosunkowo duża ilość tej substancji, ponieważ niebieski roztwór (bardzo delikatnie zalkalizowany, zbyt duża ilość zasady uniemożliwi obserwację efektu) widoczny na Fot. 5, zmienia barwę podczas wdmuchiwanie do niego powietrza z naszych płuc przy pomocy słomki (Fot. 6).

Wyjaśnienie

Błękit bromotymolowy $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ jest barwnikiem chemicznym, wskaźnikiem pH. Jego barwa zależy od odczynu środowiska, w którym się znajduje.

Roztwór użyty w doświadczeniu ma początkowo odczyn lekko zasadowy, co objawia się niebieskim zabarwieniem wskaźnika.

Podczas sublimacji CO_2 jego część rozpuszcza się w wodzie. Powstają wtedy jony węglanowe CO_3^{2-} , wodorowęglanowe HCO_3^- i oczywiście wodorowe H^+ . Z tego powodu pH roztworu obniża się, dzięki czemu wskaźnik przybiera najpierw barwę zieloną w środowisku obojętnym, a następnie żółtą w kwasowym.

W doświadczeniu można wykorzystać także inne wskaźniki kwasowo-zasadowe, uzyskując inne przejścia barwne.

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora

Mgr Marek Ples
Katedra Biomechaniki,
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu



Fot. 5 – Niebieski roztwór barwnika



Fot. 6 – Zmiana barwy w wyniku kontaktu z wydychanym powietrzem

Literatura:

- [1] Hassa R., Mrzigod J., Nowakowski J., *Podręczny słownik chemiczny*, Wyd. I, Videograf II, Katowice, 2004, str. 384
- [2] Lide D. R. (red.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, wyd. 88, CRC Press, 2007, str. 8-16
- [3] De Meyer T., *Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes*, Dyes and Pigments, 2014, 102, str. 241-250

Cyna i ołów

– część 3

Foto – Dreamstime

W ostatniej części artykułu bardziej szczegółowo omówimy różnice pomiędzy cyną a ołowiem i zilustrujemy je serią doświadczeń. Nie zabraknie również informacji o pewnej przypadłości trapiącej cynę oraz o najcięższym z węglowców.

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Zagłada ekspedycji Scotta

Biegun północny zdobyto w roku 1909. Wieść o osiągnięciu wyprawy Roberta Peary'ego pokrzyżowała plany norweskiego polarnika Roalda Amundsena, który także chciał dotrzeć do północnego szczytu naszego globu. Pozostał mu przeciwny punkt Ziemi i w tym właśnie kierunku skierował swój statek. Do bieguna południowego zmierzał również Robert Scott, który postanowił dokonać tego, co właśnie nie udało się jego rodakowi – Ernestowi Shackletonowi (wyprawa musiała zawrócić zaledwie 180 km od celu). Rozpoczął się pasjonujący wyścig po sławę.

Ekipa pod dowództwem Amundsena okazała się lepiej przygotowana do zmagania z surową naturą i w połowie grudnia 1911 roku jako pierwsza zdobyła biegun południowy. Anglicy dotarli tam miesiąc później i z rozczarowaniem ujrzeli norweską flagę. Załamana porażką grupa musiała jednak jeszcze wrócić na wybrzeże Antarktydy. Trapieni przez choroby i zmęczenie, szli przez lodowe pustkowia w coraz gorszej pogodzie. Dodatkowo w zakładanych na szlaku magazynach żywności i paliwa czekała ich przykra niespodzianka: bańki z naftą okazały się puste, zalutowane spoiny nie wytrzymały i paliwo wyciekło. Nie mogąc się ogrzać ani stopić śniegu na wodę do picia, polarnicy ulegli „białemu piekłu”.

Do tragedii angielskich polarników przyczyniła się pewna specyficzna właściwość cyny, o której jednak wiadano już wcześniej i nieszczęścia można było uniknąć. Wydarzenia z początku roku 1912 to jeden z najbardziej spektakularnych dowodów na to, do czego prowadzi nieznanostwo chemii. [11]

Cynowe przypadłości

Przyczyną była oczywiście **zaraza cynowa**, której objawy obserwowano już w średniowieczu. Cynowe przedmioty pokrywały się dziwnymi naroślami, które po dotknięciu, a także samoistnie z biegiem czasu, rozsypywały się w szary proszek. Choroba działała początkowo wolno, coraz szybciej jednak rozprzestrzeniając się na cały przedmiot. Co więcej, gdy dotknięto „zarażonym” przedmiotem do „zdrowego” i ten ostatni zapadał na **trąd cynowy** (objawy były podobne jak w przypadku tej nieuleczalnej wtedy choroby). W ciepłym klimacie cynowym przedmiotom nic nie groziło, ale północ Europy trapiąca była przez zarazę.

Oprócz zniszczeń w zastawie stołowej, chorowały także cynowe piszczałki organów w nieogrzewanych kościołach, to zaś mogło skończyć się oskarżeniem o czary i konszachty z wysłannikiem piekieł. Przytaczana jest historia pewnego kwatermistrza, któremu cynowe guziki do żołnierskich mundurów zamieniły się w szary proszek. Carskiego urzędnika uratowała dopiero interwencja samego Mendelejewa: anali-

za chemiczną dowiodła, że szary proszek to cyna, ponadto po jego stopnieniu ponownie otrzymano lśniący metal.

W wieku XX wraz z rentgenografią pojawiła się możliwość ustalenia struktur krystalicznych, co okazało się kluczem do wyjaśnienia zagadki. Cyna, podobnie jak wiele innych pierwiastków, występuje w kilku odmianach alotropowych. Postać o właściwościach metalicznych to srebrzysta i kowalna **cyna-β** (inaczej **cyna biała**) o nietypowej jednak dla metali silnie zdeformowanej strukturze diamentu. W temperaturze poniżej 13°C rozpoczyna się przemiana w **cynę-α**, od barwy zwanej **cyną szarą**. Ma ona strukturę diamentu (podobnie jak wyżej leżące węglowce) o luźniejszym upakowaniu atomów. Fakt ten powoduje spadek gęstości (cyna biała – 7,3 g/cm³, cyna szara – 5,8 g/cm³), co pociąga za sobą wzrost objętości widoczny jako wykwit na cynowych przedmiotach.

Cyna szara jest krucha i ma właściwości półprzewodnikowe. Szybkość przemiany rośnie wraz ze spadkiem temperatury (osiąga maksimum około –33°C), ponadto już powstała cyna szara autokatalitycznie przyspiesza przemianę, co wyjaśnia „infekowanie” przedmiotów. Cynę można „uodpornić” na zarazę, a rolę „szczepionek” hamujących szybkość przemiany pełni dodatek np. ołowiu, antymonu czy też bizmutu. Szkoda, że nie pomyślano o tym podczas przygotowań do wyprawy Scotta.

Trąd cynowy dotyka również i współczesne przedmioty. Luty cynowe, powszechnie stosowane do łączenia elementów elektronicznych, coraz częściej pozbawione są domieszki ołowiu. Najczęściej używany lut miękki o temperaturze topnienia około 185°C składa się w 60% z cyny i w 40% z ołowiu (skład zbliżony do mieszaniny eutektycznej o minimum temperatury topnienia), luty bezołowiowe zawierają domieszkę srebra, miedzi oraz innych metali.

Nowe lutownia mają jednak nie tylko zalety. Wyższa temperatura topnienia może uszkodzić elementy elektroniczne, większe napięcie powierzchniowe utrudnia łączenie (zimne luty, czyli nieprzyleganie spoiny do łączonych elementów, powodują przerwy w obwodzie), na prawie czystej cynie

powstają wyrostki zwane whiskersami („wasy cynowe”), które są przyczyną zwarć, a w niskich temperaturach rozpoczyna się przemiana w cynę szarą. Efektem jest przyspieszone zużycie sprzętu i rosnąca ilość elektrośmieci.

Alchemicy zauważyli jeszcze jedną właściwość cyny. Zginany pręt z czystego metalu wydaje słyszalny dźwięk, co opisywano jako **krzyk cyny** (lub też „płacz”). Powodem jest ocieranie się o siebie kryształów metalu.

Reduktorka ...

Cyna, podobnie jak lżejsze od niej węglowce, tworzy trwalsze związki na czwartym niż na drugim stopniu utlenienia. Związki cyny(II) będą zatem dążyły do oddania elektronów (przynajmniej formalnie), czyli wykażą właściwości redukujące. Poniższe doświadczenia pozwolą dowiedzieć tych przewidywań. [6, 7, 8]

Doświadczenie 11. Redukujące właściwości związków cyny(II) wobec związków bizmutu(III).

Przygotowujemy roztwory chlorku cyny(II) SnCl₂, azotanu(V) bizmutu(III) Bi(NO₃)₃ oraz wodorotlenku sodu NaOH. Do probówki z roztworem soli cyny dodajemy kroplami roztwór zasady, cały czas mieszając zawartość naczynia. Powstający biały osad rozpuszcza się, co potwierdza amfoteryczność tego związku. Po uzyskaniu klarownego roztworu (należy unikać nadmiaru zasady), do probówki dodajemy porcję roztworu soli bizmutu(III). W naczyniu wytrąca się szary lub nawet czarny osad subtelnie rozdrobnionego metalicznego bizmutu (można sprawdzić, że sam wodorotlenek bizmutu jest biały). Bizmut powstał w wyniku utlenienia związku cyny(II) do cyny(IV), a ponieważ utlenieniu musi towarzyszyć redukcja – kationy Bi³⁺ przeszły w metal na zerowym stopniu utlenienia. Wykonany eksperyment jest jedną z charakterystycznych prób pozwalających wykryć obecność połączeń cyny(II).



Doświadczenie 11. Z lewej roztwór soli cyny(II), z prawej zawartość probówki po dodaniu roztworu soli bizmutu(III) – widoczny wytrącony osad metalicznego bizmutu.



Cynowa moneta pokryta wykwitami trądu cynowego. Licencja Wikimedia Commons, (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PSM_V83_D034_Two_hundred_year_old_medal_affected_by_tin_disease.png)

Doświadczenie 12. Redukujące właściwości związków cyny(II) wobec związków żelaza(III).

Przygotowujemy roztwory chlorku cyny(II) oraz chlorku żelaza(III) FeCl_3 . Do probówki z solą żelaza dodajemy kroplami roztwór soli cyny. Obserwujemy, że początkowo żółta zawartość naczynia wyraźnie pojaśniała, przybierając lekko zielonkawą barwę. Aby mieć pewność, że przemiana zaszła do końca dodajemy jeszcze niewielką porcję SnCl_2 . Barwa roztworu po reakcji sugeruje obecność związku żelaza(II), ale należy sprawdzić to przypuszczenie. Sami uczniowie mogą zaproponować reakcje charakterystyczne tylko dla jonu Fe^{2+} . Dla przykładu:

- roztwór wodorotlenku sodu wytrąci zielonkawy osad $\text{Fe}(\text{OH})_2$, łatwo utleniający się do brunatnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$, np. przy pomocy wody utlenionej.
- po dodaniu roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pojawi się ciemnoniebieskie zabarwienie pochodzące od błękitu pruskiego. Związki żelaza(III) dają z tym odczynnikiem zabarwienie brunatne (polecamy oddzielnie wykonać i tę próbę). Nie pomyłmy czerwonych kryształów $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (potocznie żelazocyjanek potasu) z bładożółtymi kryształami $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (potocznie żelazocyjanek potasu), który również tworzy błękit pruski, ale z jonami Fe^{3+} .
- reakcja z roztworem rodanku potasu KNCs nie spowoduje powstania w probówce czerwonego zabarwienia („chemiczna krew”) z powodu zużycia jonów żelaza(III) do utlenienia kationów Sn^{2+} (rodankowy kompleks żelaza(II) nie jest barwny).



Doświadczenie 12. Z lewej roztwór chlorku żelaza(III) przed reakcją, w środku zawartość probówki po dodaniu roztworu soli cyny(II), z prawej błękit pruski powstający po dodaniu roztworu heksacyjanożelazianu(III) potasu świadczy o obecności jonów żelaza(II) w mieszaninie poreakcyjnej.

Wykonane doświadczenia dowiodły, że cyna na drugim stopniu utlenienia jest silnym reduktorem i łatwo przechodzi w związki cyny(IV), te zaś są bardzo słabymi utleniaczami i tylko silne reduktory (np. aktywne metale – Fe, Zn, Mg) mogą zmniejszyć stopień utlenienia cyny w tych połączeniach. Z powodu redukujących właściwości jonów Sn^{2+} , roztwory jej soli przechowuje się zakwaszone (co zapobiega hydrolizie) wraz z granulkami metalu, które redukują powstające ewentualnie połączenia cyny(IV).

...i utleniacz.

Przypadek ołowiu jest w pewnym sensie przeciwieństwem właściwości cyny. Dwuwartościowe połączenia szarego metalu są znacznie trwalsze niż związki ołowiu(IV). W doświadczeniu, które potwierdzi ten fakt, zachowajmy jednak dużo uwagi i ostrożności. Stężony roztwór kwasu azotowego(V), silny utleniacz i ogrzewanie wymagają osłonięcia oczu i twarzy przyłbicą, a rąk ochronnymi rękawicami. Uczniowie obserwują przebieg eksperymentu z bezpiecznej odległości, najlepiej zza szyby działającego dygestorium. [12]

Doświadczenie 13. Utleniające właściwości związków ołowiu(IV) wobec związków manganu(II) i manganu(IV).

Do probówki wlewamy roztwór siarczanu(VI) manganu(II) MnSO_4 , a następnie dodajemy szczyptę dwutlenku ołowiu PbO_2 lub minii Pb_3O_4 oraz 2 cm³ stężonego roztworu HNO_3 . Ostrożnie ogrzewamy zawartość do wrzenia, gotujemy przez około minutę i pozostawiamy do ostygnięcia. W probówce zauważymy zmianę barwy na fioletową, co w przypadku związków manganu wskazuje na obecność jonów nadmanganianowych. Ołów(IV) jest więc bardzo silnym utleniaczem, silniejszym nawet od nadmanganianu, skoro zdołał utlenić związki manganu o niższej wartościowości do połączenia Mn(VII). Teraz jest już zrozumiałe, dlaczego odradzaliśmy użycie PbO_2 lub minii w doświadczeniu 1 – redukcja tych tlenków ołowiu przy pomocy węgla mogłaby przebiegać zbyt gwałtownie. Przeprowadzona reakcja jest próbą charakterystyczną dla identyfikacji manganu i nosi nazwę **reakcji Cruma**.

W zastępstwie MnSO_4 możemy użyć dwutlenku manganu MnO_2 . Sposób postępowania jest taki sam jak wyżej, po ostygnięciu probówki należy dolać tylko kilka cm³ wody. Dwutlenek manganu jest składnikiem ciemnej masy wypełniającej ogniwa jednorazowe (zarówno klasyczne Leclanchégo – oznaczenie na etykiecie zaczyna się od litery R, jak i alkaliczne – oznaczenie LR). Masę należy zalać gorącą wodą, wymieszać i zdekantować. Osad zawiera m.in. MnO_2 . W ten sposób potwierdzimy jego obecność jako składnika ogniwa.



Doświadczenie 13. Reakcja Cruma (ciemny osad to pozostałości dwutlenku ołowiu i dwutlenku manganu).

Analiza lutu cynowego

Zdobyte wiadomości o reakcjach cyny i ołowiu wykorzystamy do analizy jakościowej lutu cynowego. Potrzebny będzie klasyczny lut cynowo-ołowiowy w formie drutu, nadal popularny, obecny na rynku i oczywiście w domowych warsztatach. Drut lutowniczy, oprócz metali, zawiera

także topnik znajdujący się w kanale wewnętrznym. Używana nazwa lutownia to tinol (od ang. *tin* = cyna). Przeprowadzone eksperymenty pokażą uczniom tok pracy podczas prawdziwych analiz chemicznych, z którymi będą mogli spotkać się na zajęciach laboratoryjnych na wielu kierunkach studiów, nie tylko chemicznych. [13]

Doświadczenie 14. Roztworzenie lutu cynowo-ołowiowego.

Odważamy 1-2 gramy lutu i tniemy go na drobne kawałki (stop jest miękki, wystarczy nożyczki). Pocięte kawałki wrzucamy do zlewki i ... w tym miejscu pojawia się pytanie: w czym rozpuścić lut? Ponieważ składa się on z cyny i ołowiu, a wiele soli tego drugiego pierwiastka jest słabo rozpuszczalnych, należy zastanowić się nad wyborem kwasu. Przeglądanie tabeli rozpuszczalności soli pozwoli wybrać kwas azotowy(V) – azotany obu metali są dobrze rozpuszczalne. Jednak pojawia się następny problem: kwas azotowy(V) jest utleniaczem i w przypadku cyny reakcja może przebiegać „za daleko”, w efekcie czego nie otrzymamy kationów Sn^{2+} , tylko nierozpuszczalny w wodzie osad uwodnionego tlenku cyny(IV) $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kompromisem będzie zastosowanie roztworu kwasu o stężeniu wynoszącym około 5% (handlowy, stężony kwas rozcieńczamy wodą w proporcji około 1:10) i pokojowa temperatura prowadzenia reakcji. W tym wypadku jednak roztwarzanie potrwa kilka dni, a roztwór należy codziennie 2-3 razy zamieszać.

Pęcherzyki wolno wydzielającego się wodoru zaobserwujemy praktycznie od razu po zalaniu kawałków

drutu roztworem kwasu. Ciecz w naczyniu może stać się mętna, to właśnie efekt ubocznej reakcji powstawania nierozpuszczalnych związków cyny(IV). Po kilku dniach sączymy zawartość zlewki. W klarownym już przesączu znajdują się azotany cyny(II) i ołowiu(II) oraz nadmiar nieprzereagowanego kwasu azotowego(V).



Doświadczenie 14. Miękki drut lutowniczy łatwo pociąć nożyczkami



Doświadczenie 14. Z lewej początek doświadczenia (na dnie kawałki drutu lutowniczego), z prawej zawartość zlewki po kilku dniach (widoczne zmętnienie pochodzi od uwodnionych tlenków cyny(IV)).

Doświadczenie 15. Analiza roztworu zawierającego sole cyny(II) i ołowiu(II).

Obecność nadmiaru kwasu w roztworze może przeszkadzać w dalszych próbach. Zbojętniamy jego nadmiar roztworem wodorotlenku sodu. Zasadę dodajemy porcjami, cały czas kontrolując odczyn papierkiem uniwersalnym. Jeżeli zacznie wytrącać się biały osad, nierozpuszczalny po zamieszaniu zawartości, należy dodać kroplę roztworu HNO_3 . Końcowy odczyn powinien być lekko kwasowy, co zapobiegnie hydrolizie.

Obecność ołowiu możemy wykryć poprzez wytrącenie białego osadu siarczanu(VI) PbSO_4 lub żółtego chromianu(VI) PbCrO_4 (patrz doświadczenia 4 i 6 z poprzedniego odcinka). Dla identyfikacji cyny najlepsza będzie próba płomieniowa Meissnera (doświadczenie 3 z poprzedniego odcinka).

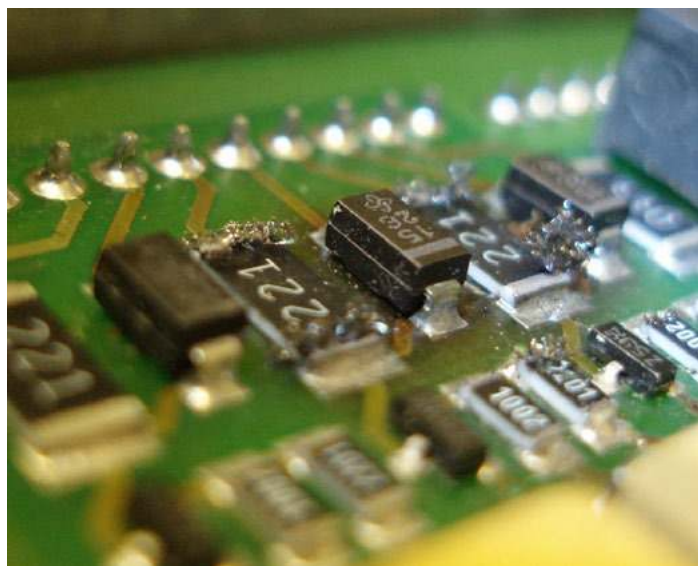
Jeżeli potrzebny jest nam roztwór soli cyny (np. z powodu braku w pracowni), należy z otrzymanej mieszaniny usunąć ołów. Najprościej wytrącić go w postaci trudno rozpuszczalnego w wodzie siarczanu(VI). Do mieszaniny dodajemy niewielkimi porcjami roztwór kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 o stężeniu 10–20% lub też roztwór siarczanu sodu(VI) Na_2SO_4 o takim samym stężeniu. Gdy osad przestanie się wydzielać, czekamy, aż opadnie na dno i sprawdzamy całkowitość wytrącenia, czyli dodajemy jeszcze kroplę roztworu kwasu lub siarczanu. Jeżeli nie zauważymy już zmętnienia, sączymy ciecz z nad osadu. Otrzymany roztwór jest zanieczyszczony dodawanymi odczynnikami, ale nie przeszkadzą one w wykonaniu proponowanych doświadczeń ze związkami cyny (należy tylko doprowadzić odczyn do lekko kwasowego). Czystą cynę wydzielimy z roztworu metalicznym cynkiem (patrz doświadczenie 10).



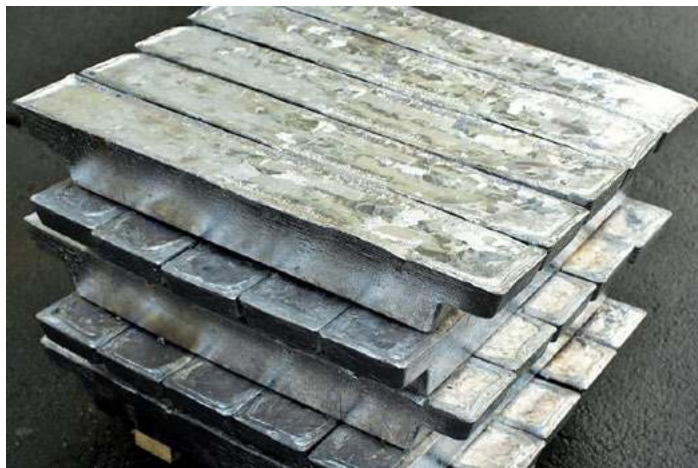
Doświadczenie 15. Wytrącenie osadu siarczanu(VI) ołowiu(II) umożliwi usunięcie ołowiu z mieszaniny poreakcyjnej.



Lut cynowo-ołowiowy (60 % Sn, 40 % Pb) nadal znajduje się w powszechnym użyciu. Licencja Pixabay: (<https://pixabay.com/pl/photos/lutowanie-stacja-lutownicza-cyna-1038518/>)



Metaliczne wąsy na układach scalonych mogą doprowadzić do zwarcia. Licencja Wikipedia Commons. (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SilverSulfideWhiskers1.jpg>)



Bloki ołowiu – uboczny produkt podczas otrzymywania miedzi (własność KGHM Polska Miedź S.A.). Własność KGHM Polska Miedź S.A. (https://kgmh.com/sites/kgmh2014/files/gallery-images/huta_miedzi_legnica_olow_0.jpg)

Eka-olów

Tak właśnie Mendelejew nazwałby roboczo pierwiastek 114. Od roku 2011 nosi on nazwę **flerow** i ma symbol **Fl**. Został wyprodukowany w roku 1998 w rosyjskim laboratorium w Dubnej, a nazwa upamiętnia znanego fizyka jądrowego Gieorgija Florowa. Z izotopem Fl-298 wiązane są duże nadzieje. Podwójnie magiczne jądro (114 protonów i 184 neutrony – patrz poprzedni odcinek) ma, według przewidywań teoretyków, charakteryzować się wyjątkowo długim okresem połowicznego rozpadu, szacowanym nawet na setki milionów lat. Do tej pory nie udało się synteza, ale – przy tak długim czasie życia – istnieje nadzieja na znalezienie go na Ziemi, o ile tylko pojawił się na niej podczas powstawania naszego globu.

Położenie w układzie okresowym pod ołowiem sugeruje, że flerow powinien mieć analogiczne własności chemiczne i występować jako domieszka w minerałach tego pierwiastka. Przebadano więc rudy ołowiu, a także zabytkowe przedmioty ze szkła ołowiowego (rozpadające się pierwiastki promieniotwórcze zostawiają w szkłe ślady, dobrze widoczne pod mikroskopem).

Z dna oceanów wydobyto konkretne polimetaliczne – bryłki metali powstałe w wyniku skomplikowanych procesów elektrochemicznych (w ciągu tysięcy lat na powierzchni np. rybiej łuski czy okrusku minerału osadzają się powłoki z metali wychwyconych z ogromnych mas wody). Ponieważ najcięższe jądra powstają w wyniku wybuchów supernowych i rozsiewane są po całej Galaktyce, bada się także przybywające na Ziemię meteoryty. Jednak do tej pory nie znaleziono śladu poszukiwanego izotopu. Czy teoretycy mylili się, szacując czas życia flerowu-298? A może metody analizy nie są jeszcze wystarczająco czułe? [14]

Sądźmy, że artykuł o cynie i ołowiu okaże się przydatny w Państwa praktyce szkolnej. Przedstawione historie będą stanowić fragmenty zajęć pokazujące uczniom bardziej „życiową” stronę chemii, natomiast doświadczenia dowiodą podobieństw i różnic właściwości obu metali. Cyna to pierwiastek o przyjaznej naturze, ołów stanowi jej przeciwieństwo. Jednak i z nim, jak i innymi niebezpiecznymi substancjami, trzeba po prostu nauczyć się obchodzić – tak, aby nie narazić siebie i innych, a wykorzystać zalety. Pierwszym krokiem jest zdobycie wiedzy, do czego, mamy nadzieję, przyczyni się niniejszy tekst.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

- [11] Wieniecki S.J., *Opowiadania o metalach*, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1982, s. 131-137.
- [12] Kocjan R., *op. cit.*, s. 277.
- [13] Sękowski S., *op. cit.*, s. 109-111.
- [14] Kush W., *W laboratoriach współczesnej alchemii*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1977, s.170-176.



Wodorotlenek amonu?

Leonard Nowakowski

Pytanie o treści zbliżonej do powyższego zostało postawione w podręczniku chemii dla szkół średnich z 1993 r. [1]. Pytanie zawarte w tym podręczniku brzmi: „Czy istnieją cząsteczki NH_4OH i H_2CO_3 ?” Pytanie wydaje się dziwne w kontekście wiedzy pozyskanej na lekcjach chemii, ponieważ wiemy, że roztwór amoniaku w wodzie posiada odczyn alkaliczny.

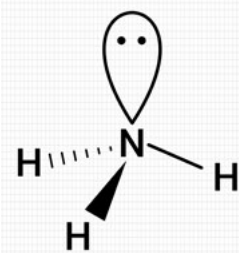
W czasopiśmie „Chemia w Szkole” nr 3/2023 przedstawiony został ciekawy materiał dotyczący wodorotlenku miedzi i jego reakcji z niektórymi związkami organicznymi [2]. Mimo że Autor tego artykułu zasadniczo skupił się na reakcjach alkalicznej zawiesiny wodorotlenku miedzi(II) ze związkami organicznymi, to jednak można w nim zapoznać się z innowacyjnym mechanizmem tworzenia jonu amonowego $[\text{NH}_4]^+$.

Czytelnikami czasopisma „Chemia w Szkole” są zarówno nauczyciele przedmiotu, jak i uczniowie chcący rozszerzyć swoją wiedzę chemiczną, można więc przypuszczać, że lektura wspomnianego artykułu może zachwiać ich wiadomościami przekazywanymi na lekcjach chemii. Autor publikacji, upraszczając mechanizm tworzenia tego jonu, podaje, że jon wodorowy H^+ otrzymuje od amoniaku jeden elektron, co prowadzi do powstania dwóch rodników, które łącząc się tworzą jon amonowy $[\text{NH}_4]^+$. Konsekwencją oddania przez azot jednego elektronu jest uzyskanie ładunku dodatniego.

Taka interpretacja tworzenia wiązania koordynacyjnego pomiędzy atomem azotu (donor pary elektronowej) a jo-

nem wodorowym H^+ (akceptor pary elektronowej) może wywołać zdziwienie na twarzach czytelników tego artykułu. Przedstawione podejście do mechanizmu tworzenia jonu amonowego stworzyło pretekst do przybliżenia poniżej niektórych właściwości i budowy amoniaku oraz tworzenia się jonu amonowego w świetle dostępnych danych literaturowych.

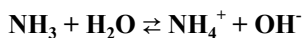
Cząsteczka amoniaku zbudowana jest z atomu azotu i trzech atomów wodoru połączonych z atomem azotu wiązaniami σ kowalencyjnymi spolaryzowanymi (różnica elektroujemności pomiędzy azotem i wodorem wynosi 0,84). Wiązania te powstają jako wynik nałożenia się orbitali $1s$ atomów wodoru na orbitale atomowe $2p$ atomu azotu. Dzięki hybrydyzacji sp^3 elektronów walencyjnych amoniak posiada budowę piramidy trygonalnej, w której wszystkie atomy wodoru usytuowane są po jednej stronie.



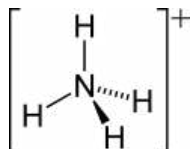
Budowa cząsteczki amoniaku.
Foto - Adobe Stock

Wolna para elektronowa orbitalu niewiążącego usytuowana jest u wierzchołka tej piramidy. Kąty pomiędzy wiązaniami N-H wynoszą około 106° (różne źródła podają różne wartości tych kątów). Rozkład ładunków w cząsteczce sprawia, że cząsteczka amoniaku jest tworem polarnym z momentem dipolowym 1,46 D. Amoniak jest gazem dobrze rozpuszczalnym w wodzie. W 100 g wody o temperaturze 20°C rozpuści się 54,1 g tego gazu [3]. Wprowadzanie gazowego amoniaku do wody powoduje powstanie roztworu o odczynie zasadowym. Interpretacja tego zjawiska prowadzi do wniosku, że rozpuszczeniu

amoniaku w wodzie towarzyszy reakcja, w wyniku której powstają jony wodorotlenowe oraz jony amonowe NH_4^+ :



Powstawanie jonów amonowych można w uproszczeniu przedstawić jako proces przyłączenia jonów wodorowych z dysocjacji cząsteczek wody do wolnej pary elektronowej atomu azotu. Wiązanie takie nosi nazwę wiązania donoro-wo-akceptorowego (koordynacyjnego). Donorem elektronów jest tu atom azotu, a akceptorem jon wodorowy H^+ .



Budowa jonu amonowego
https://pl.wikipedia.org/wiki/Jon_amonowy

Hybrydyzacja sp^3 walencyjnych orbitali atomu azotu sprawia, że wszystkie orbitale tworzące wiązania σ są energetycznie równocenne. Dzięki temu atomy wodoru w cząsteczce jonu amonowego są nierozróżnialne. W jonie amonowym (budowa tetraedryczna), podobnie jak w amoniaku każdy z atomów praktycznie posiada konfigurację gazu szlachetnego: atomy wodoru konfigurację helu, a atom azotu konfigurację neonu.

Przyłączenie jonu wodorowego H^+ do cząsteczki amoniaku powoduje utworzenie jonu kompleksowego o ładunku dodatnim. Ładunek tego jonu jest cechą charakterystyczną całego obiektu. Wielkość ładunku można określić opierając się na rodzaju i ilości indywiduów tworzących dany jon. Jon amonowy w swej budowie posiada łącznie **11 protonów** w jądrach atomowych (7 od atomu azotu i 4 od 4 atomów wodoru). Konfigurację elektronową jonu tworzy łącznie **10 elektronów** (7 elektronów od atomu azotu i 3 elektrony od 3 atomów wodoru). Z tego prostego wyliczenia wynika, że jon amonowy ma w swej strukturze przewagę jednego protonu nadającego całości ładunek **+1**.

Na stronie internetowej www.pl.wikipedia.org/wiki/Woda_amoniakalna można wyczytać, że stopień dysocjacji układu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 1 mol/dm^3 na jony wynosi zaledwie 0,42%. Rozpuszczaniu gazowego amoniaku w wodzie towarzyszy efekt energetyczny $\Delta G^0 = -6,39 \text{ kJ/mol}$, ponadto czas życia takiego układu jest bardzo krótki rzędu 10^{-10} s [4]. Można powiedzieć, że wielkość tego efek-

tu energetycznego mieści się w granicach energii wiązań wodorowych 4-40 kJ/mol. (www.pl.wikipedia.org/wiki/Wiazanie_wodorowe). Otrzymana wartość efektu energetycznego stała się podstawą do zaproponowania indywiduum $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w postaci, w której pomiędzy atomem wodoru z cząsteczki wody a atomem azotu występuje wiązanie wodorowe:



Fakt ten potwierdzają wyniki obliczeń długości wiązań O-H, N-H oraz H-N przeprowadzonych metodami chemii kwantowej [5]. Obliczenia wykazały, że układ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ posiada wiązania o długości

N-H w amoniaku	102 pm
N-H-OH	179 pm
O-H w H_2O	98 i 100 pm

Konkludując, można przyjąć, że rozpuszczaniu amoniaku w wodzie towarzyszą dwa procesy:

1. Tworzenie układu $\text{H-O-H} \cdots \text{NH}_3$, w którym cząsteczka wody połączona jest wiązaniem wodorowym z cząsteczką amoniaku.
2. Odłączanie jonu H^+ od cząsteczki wody i przyłączanie go wiązaniem koordynacyjnym do cząsteczki amoniaku. W konsekwencji prowadzi to do wystąpienia alkalicznego odczynu wody amoniakalnej.

Dostępne materiały nie dają podstaw do stwierdzenia, że NH_4OH jako związek chemiczny istnieje. Można natomiast spotkać się z sugestią, że zamiast mówić o zasadzie amonowej lepiej używać sformułowania woda amoniakalna lub zapisywać roztwór amoniaku w wodzie jako $\text{NH}_{3\text{aq}}$. Faktem doświadczalnie sprawdzalnym jednak jest alkaliczny odczyn wody amoniakalnej.

mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Anna Bogdańska, Elżbieta Zarembina, Iwona Matusiewicz, Janusz Matusiewicz, Chemia dla szkół średnich 1, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne SA, Warszawa, 1993 r. s.167
- [2] Damian Mickiewicz, Wodorotlenek miedzi(II) – odczynnik Trommera?, Chemia w Szkole nr 3/2023 (364) s.46-50
- [3] Witold Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2003 r., s.76
- [4] Tuttle Thomas R. junior, Ammonium Hydroxide: What is its structure? Journal of Chemical Education 68(6) 1991, s. 533
- [5] Hawkes Stephen J. The formula for Ammonia Hydrate, Journal of Chemical Education, 81(11) 2004, s.1569

Od autora:

Przedstawiony w moim artykule sposób tworzenia wiązania koordynacyjnego nie jest mechanizmem ani jego propozycją. Ma to tylko pomóc młodszym czytelnikom zrozumieć, skąd się biorą ładunki formalne. A wynika to stąd, że uczniowie, z którymi miałem do czynienia zazwyczaj znają tylko jeden sposób zapisu wiązań koordynacyjnych: strzałką. A na pytanie, gdzie jest zgromadzony ten ładunek kationu amonowego większość odpowiada, że na atomie wodoru, który się przyłączył, bo przecież przyłączył się H^+ , więc sądzą, że ten plus tam pozostaje. Rysunek ten ma tylko pomóc zrozumieć, dlaczego dodatni ładunek formalny jest zgromadzony na atomie azotu, a nie wodoru. Ale nie jest to propozycja mechanizmu reakcji $\text{NH}_3 + \text{H}^+$. Stąd też uwaga na rysunku: można przyjąć, ponieważ to ma pomóc zrozumieć, że ten ładunek dodatni zostaje przeniesiony, a atom będący donorem pary formalnie traci jeden elektron. Czy w większej grupie taki sposób pochodzenia ładunku formalnego się sprawdzi, to czas pokaże, ale w grupie moich dotychczasowych korepetytantów się sprawdził.

dr. inż. Damian Mickiewicz

Kilka uwag do metodyki nauczania chemii

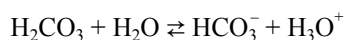
Do Redakcji nadszedł list Nauczycielki chemii, Pani mgr Krystyny Bieniaszewicz, nawiązujący do treści niektórych ostatnio opublikowanych na naszych łamach artykułów. Poniżej, za zgodą Autorki, publikujemy obszernie fragmenty tego listu i odpowiedzi Autorów odnośnych opracowań.

Redakcja

(...) Jestem emerytowaną nauczycielką chemii, w pewnym jednak sensie czynną zawodowo. Udzielam korepetycji z chemii na każdym poziomie. Praca sprawia mi dużą satysfakcję, bo uczniowie przy mojej pomocy osiągają niemałe sukcesy. Wiem, że to nieskromne z mojej strony, ale cieszy. (...) Nie mam zamiaru nikogo edukować, ale chciałabym się podzielić kilkoma uwagami odnośnie metodyki w nauczaniu przedmiotu. Do rzeczy!

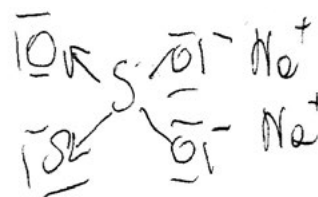
1. Nie mogę zrozumieć, że nauczyciele generalnie kwestionują zapis NH_4OH , a bezwarunkowo wymagają $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Co prawda forma $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stanowi 95%, a NH_4OH tylko 5% w roztworze. Uważam, że to nie jest powód, aby dyskwalifikować odpowiedź. Z jonami NH_4^+ i OH^- spotykamy się podczas interpretacji kwasów i zasad według Brønsteda i Lowry'ego.

Po wprowadzeniu do wody amoniakalnej fenoloftaleiny zabarwia się ona tak jak w roztworze NaOH . Czyli jony HO^- istnieją. Podobny problem jest z kwestionowaniem zapisu H_2CO_3 . Rozumiem, że to słaby i nietrwały kwas. Kwasowy smak wody sodowej wynika przecież z reakcji

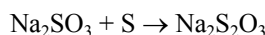


Powinno się dopuszczać zapis H_2CO_3 z uzmysłowieniem uczniowi, że stężenie tego kwasu jest małe. Oba te kontrowersyjne związki chętnie są przywoływane podczas egzaminów i sprawiają uczniom niepotrzebny stres. Jest to trochę sztucznie wywołany problem, a w chemii mamy wiele takich reakcji, które się interpretuje na potrzeby modelu.

2. Mój punkt widzenia jest inny na budowę tiosiarczianu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



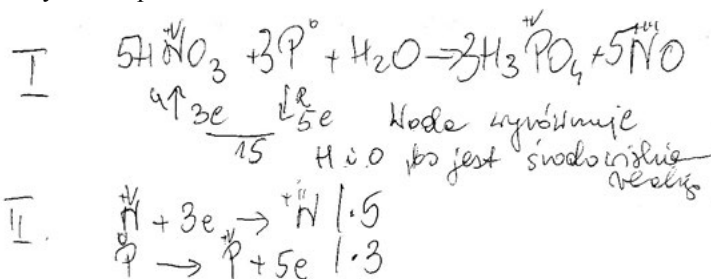
W literaturze funkcjonuje stanowisko, że siarka „centralna” posiada stopień utlenienia +VI, a „boczna” –II. Wiązanie S-S przecież jest niepolarne, stąd według mnie siarka „boczna” powinna przyjmować stopień utlenienia 0, a „centralna” +IV. Sumaryczny stopień utlenienia (–2 i +6) sprowadza się do +4 i jest bardziej przekonujący.



Tej reakcji nie traktowałabym jako reakcji red-ox. Jeżeli nawet sąsiadujący tlen ściąga ładunek ujemny znad siarki, to i tak jest ona bardziej dodatnia niż (–2).

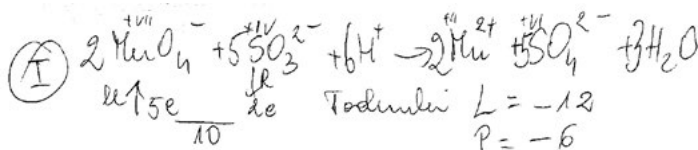
(...)

3. Problem zapisywania reakcji red-ox. Ja osobiście nie widzę różnicy i powodów w zapisywaniu reakcji elektro- nowych w zapisie II.



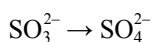
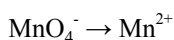
W zależności od punktu widzenia nauczyciela, po kilka razy przepisuje się równania, aby ostatecznie dobrać współczynniki reakcji pierwotnej. Uczniowie (szczególnie słabsi) w zapisie II gubią się.

Wręcz tragicznie wygląda sytuacja z dobieraniem współczynników elektronowo-jonowych w reakcjach red-ox, np. (klasycznie):



Ładunek lewej strony wyrównujemy kationami H^+ . Jest to zapis, który najslabszy uczeń zrozumie!!

Z zapisem



nawet najlepsi uczniowie mają problem. Od nich wiem, że długo dochodzili do wprawy. Cemu ma to służyć? Nie

mówiąc o tym, że w zapisie II zaczyna się przepisywanie, przepisywanie, stracony czas, większa nerwowość, większy stres i mniejszy sens. Dla wielu uczniów (słabszych) nie do rozwiązania. Łatwo też o pomyłki.

Jeżeli do swoich uwag nie przekonam Kolegów nauczycieli, to jednak prosiłabym, aby pozwolić uczniom rozwiązywać problem swoimi metodami, a nie z góry negować i naginać do sposobów trudniejszych. Ważne jest, aby uczeń rozwiązał problem metodą bardziej mu przyjazną (i umiał) niż, aby się poddał, mówiąc: „proszę pani, ja tego nigdy nie pojme”.

Bardzo chciałabym wiedzieć, jak Państwo odebraliście moje uwagi i czy choć trochę przyznacie mi racji.

Mgr Krystyna Bieniaszewicz
Pruszcz Gdański

P.S. Uczniów zdających maturę w ostateczności można przymusić do nowych tendencji w formie zapisu lub interpretacji reakcji, ale tych słabszych można chronić przed stresem i powiedzeniem „nic nie umiem, nic nie rozumiem i jestem głupi jak but”. Wiem, że tak można i to bardzo dowartościowuje uczniów.

Odpowiedź Autorów

Cieszymy się, że artykuły zamieszczane na łamach „Chimii w Szkole”, w tym nasze dotyczące reakcji redoks, są czytane i wywołują szeroką polemikę wśród nauczycieli. Zgadza się, że nadrzędną sprawą w dydaktyce, a więc również dydaktyce chemii, jest wytłumaczenie uczniowi charakteru danego zjawiska, postawienie problemu do rozwiązania, skłonienie go do rozważań i poszukiwania samodzielnych rozwiązań. Zdajemy sobie sprawę, że można to robić różnymi metodami. O ile metoda jest merytorycznie poprawna, a wyniki zgodne z eksperymentem, dojście do celu można uzyskać różnymi drogami. Uważamy, że każdy ma prawo prezentować swoją opinię i proponować własny pomysł na wytłumaczenie różnych zagadnień. Celem czasopisma takiego jak „Chemia w Szkole” jest nie tylko upowszechnianie wiedzy chemicznej wśród nauczycieli i zainteresowanych uczniów, ale prezentowanie różnych metod i poglądów na tematy związane z dydaktyką chemii. Dobrze byłoby, aby Autorka listu opisała swoje pomysły i przemyślenia.

Zdajemy sobie sprawę, że w wielu przypadkach przy wprowadzaniu różnych pojęć w szkole i omawianiu zachodzących procesów, niemożliwe jest zastosowanie tylko jednego modelu. We wszystkich dziedzinach życia, a szczególnie w naukach przyrodniczych spotykamy wiele teorii, którymi próbujemy tłumaczyć otaczającą nas rzeczywistość. Musimy sobie zdawać sprawę, że są to w większości teorie, bardziej lub mniej dokładnie opisujące naturę. Różne zagadnienia, np. dotyczące rozkładu gęstości elektronów w substancjach chemicznych są pewnym, nie jedynym umownym sposobem opisu. Na przykład zapis $NaCl$ jest też umowny, oznacza jednostkę formalną, bo chlorek sodu nie występuje w postaci cząsteczek.

W wielu przypadkach widzimy niekonsekwencje i „braki” danego modelu. I tu np. zapisu NH_4OH nie stosujemy, wiedząc, że taki związek nie występuje w postaci czystej, ale jednocześnie stosujemy HNO_2 czy $HMnO_4$, chociaż związki te również w takiej czystej postaci nie występują. Wynika to z pewnej przyjętej niedoskonałej umowy.

Jeśli chodzi o stopień utlenienia siarki w tiosiarczanie, to przyjmowanie stopnia utlenienia siarki 0 i IV jest również dopuszczalne. W niektórych źródłach autorzy skłaniają się nawet ku temu, aby stopnie te określać jako -I i V. Wiadomo jednak, że stopień utlenienia jest kolejnym umownym terminem, zakładającym występowanie wiązania jonowego w cząsteczce. Celem naszych artykułów dotyczących bilansowania równań reakcji redoks było m.in. pokazanie, jak wiele dróg prowadzi do celu i jakie są niedoskonałości różnych podejść.

Reasumując, zgadzamy się z Autorką listu, że o ile sposób opisu jest poprawny, należy „pozwolić uczniom rozwiązywać problem swoimi metodami, a nie z góry naginać do sposobów trudniejszych. Ważne jest, aby uczeń rozwiązał problem metodą bardziej mu przyjazną (i umiał) niż, aby się poddał, mówiąc „proszę pani, ja tego nigdy nie pojme”. Zgodnie z dobrymi praktykami egzaminatorów maturalnych każde zadanie rozwiązywane przez uczniów jest analizowane pod kątem jego poprawności. Wiele sposobów wymyślonych przez uczniów jest nieszablonowych i często potrafi bardzo pozytywnie zaskoczyć nawet nauczyciela z wieloletnim stażem.

Dr Mariusz Łukaszewski
Dr Iwona Paleska

Efekty energetyczne, kinetyka, równowaga chemiczna, równowagi w roztworach 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

Podstawy obliczeń chemicznych

Podręcznik wraz z zadaniami dla kandydatów
na studia, studentów, uczestników
konkursów przedmiotowych oraz nauczycieli

część druga

Damian Mickiewicz

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

Biomist.pl

Od **39 PLN**/egz.

Zamówienia i dodatkowe informacje:

<https://biomist.pl/inne-artykuly/podstawy-obliczen-chemicznych-2/8239>



WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole” 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!
Na co uważać!
Co szkodzi!

- # Konserwanty w kosmetologii
- # Związki zapachowe
- # Chemiczne modyfikatory włosów
- # Procesy opalania się
- # Peptydy i węglowodany w kosmetologii
- # Kolagen – białko ważne nie tylko dla skóry



**Cena
20 zł**

(w tym 8% VAT)

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 4544cff05f