

# Chemiluminescencja metalicznego sodu

Marek Ples

## Wstęp

Chemia jako dziedzina nauki, obok zainteresowania właściwościami substancji budujących nasz świat, zajmuje się przede wszystkim przemianami tych substancji. Reakcje chemiczne można rozumieć jako formę przekształcania się jednych substancji w inne, co objawia się zmianami właściwości fizycznych i chemicznych, takich jak na przykład stan skupienia, gęstość, zapach czy barwa. Należy jednak zaznaczyć, że zmiany te nie zawsze są dostrzegalne dla naszych zmysłów. Nie dziwi więc, że w dosyć powszechnym mniemaniu reakcje te są formą przemiany jedynie materii. Wiemy jednak, że procesom chemicznym towarzyszą także efekty energetyczne. Często są one stosunkowo subtelne i może dlatego, szczególnie w dydaktyce, traktowane bywają jako coś odrębnego, czy wręcz mniej ważnego.

Reakcje chemiluminescencyjne należą do klasy reakcji egzoenergetycznych. Powstające w ich trakcie promieniowanie widzialne powstaje kosztem energii chemicznej. Omówienie tego zjawiska może być interesującym urozmaicheniem dydaktyki chemii.

W tym miejscu warto się zastanowić, dlaczego zwykle poprzedza się na prezentacji wyłącznie efektu cieplnego reakcji? Pewną rolę może odgrywać fakt, że reakcje chemiluminescencyjne wydają się mniej znane. Nie jest to jednak prawda – wiele z nich zostało prze-

cież doskonale opisanych. Ważniejsze wydaje się to, że substraty konieczne do ich przeprowadzenia są często drogie lub silnie toksyczne. Problemem może być także ich niska dostępność, a własnoręczna synteza, w warunkach najczęściej słabo wyposażonego laboratorium szkolnego, bywa kłopotliwa. Nie może być to jednak wytłumaczeniem, ponieważ chemiluminescencję można uzyskać nawet w przypadku dosyć powszechnie dostępnych substancji.

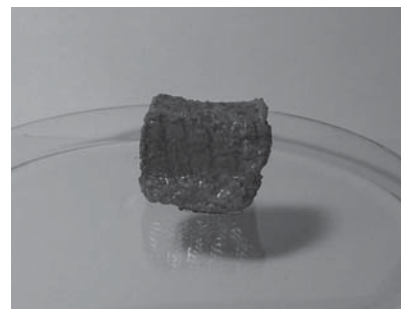
Chemiluminescencja została po raz pierwszy zaobserwowana przez niemieckiego alchemika Henniga Branda w 1669 roku. Otrzymał on białą odmianę alotropową fosforu i stwierdził, że substancja ta emituje zielonkawożółtą poświatę, doskonale widoczną w ciemności. Dziś wiemy, że w tym przypadku świecenie jest efektem powolnego utleniania białego fosforu. Reakcja ta jednak nie zachęca do jej własnoręcznego przeprowadzenia, ponieważ fosfor biały jest ekstremalnie toksyczny – dla dorosłej osoby dawka śmiertelna drogą doustną lub wziewną wynosi około 0,1 g. Występuje też zagrożenie pożarowe, ponieważ rozdrobniony fosfor biały zapala się natychmiast, nawet w temperaturze pokojowej.

Dużo mniej znanym przykładem chemiluminescencji jest świecenie towarzyszące utlenianiu metali alkalicznych, głównie sodu. Metal ten jest stosunkowo powszechnie dostępny w szkolnych pracowniach chemicznych, gdzie wykorzystuje się go do demonstracji reaktywności metali pierwszej grupy głównej układu okresowego. Pierwiastek

ten nie jest też trujący, a jego pozostałości stosunkowo łatwo usunąć. Wszystkie te cechy predysponują reakcję powolnego utleniania sodu do tego, aby służyła jako doskonały przykład do zaznajomienia się z chemiluminescencją, mimo iż światło jest mniej intensywne niż w przypadku fosforu. Przytoczony niżej opis doświadczenia jest dowodem, że eksperymenty z chemiluminescencją nie muszą być drogie, czy trudne do bezpiecznego przeprowadzenia.

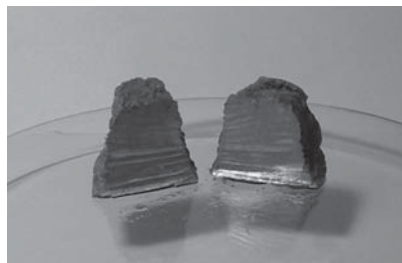
## Doświadczenie i obserwacje

Przygotowanie doświadczenia nie jest skomplikowane. Należy zaopatrzyć się w niewielki bloczek sodu o objętości kilku centymetrów sześciennych. Sód musi być stale przechowywany pod warstwą oleju lub nafty. W proponowanym doświadczeniu łatwiej użyć sodu przechowanego w nafcie, ponieważ fragment wzięty do doświadczenia należy dosyć dokładnie osuszyć papierowym ręcznikiem lub bibułą filtracyjną. Z racji swojej reaktywności, powierzchnia metalu jest pokryta warstwą tlenków i innych produktów reakcji (fot. 1).



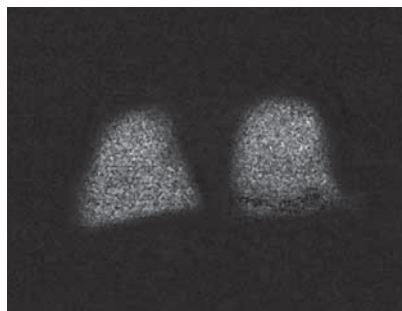
Fot. 1. Kawalek metalicznego sodu, którego powierzchnię pokrywają tlenki i inne substancje chemiczne

Sód jest metalem bardzo miękkim, wystarczy więc przekroić go nożem, by ukazać czystą, srebrzystą powierzchnię metalu, co można zobaczyć na fot. 2.



Fot. 2. Metaliczny sód

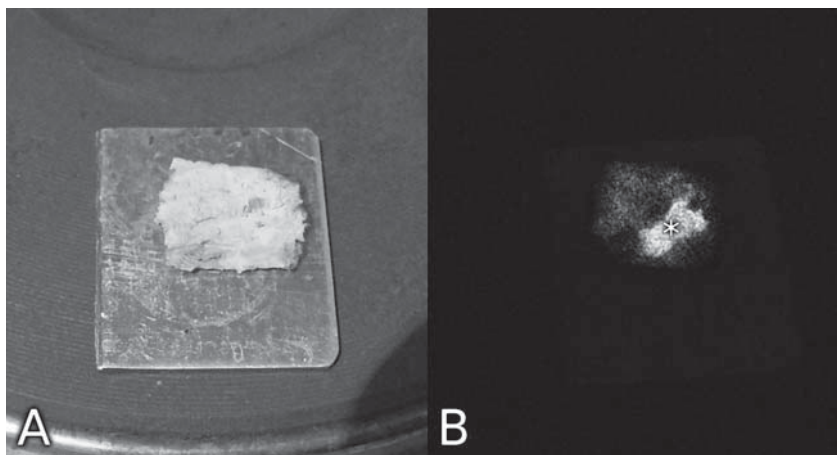
Powierzchnia sodu dosyć szybko matowieje, co jest spowodowane reakcją z tlenem atmosferycznym. Proces ten należy obserwować w zaciemnionym pomieszczeniu. Po kilkuminutowym przyzwyczajeniu oczu do braku światła daje się zaobserwować słabe, ale wyraźnie widoczne światło barwy żółtawej. Poświatę można zarejestrować na fotografii (fot. 3) o wydłużonym czasie ekspozycji (ISO400, 60 s, powiększono kontrast).



Fot. 3. Chemiluminescencja sodu zarejestrowana na fotografii wykonanej w zaciemnionym pomieszczeniu

Widzimy więc, że chemiluminescencja sodu daje się stosunkowo łatwo zauważyć nawet w zwykłych warunkach. Warto odnotować fakt, że świecenie występuje w przypadku odsłoniętej powierzchni metalu, podczas gdy miejsca pokryte grubą warstwą tlenków pozostają ciemne.

Można się też zastanowić, czy nie da się wzmocnić tego efektu. Jak wiadomo, szybkość reakcji chemicznych w zdecydowanej większości



Fot. 4. Wzmocnienie chemiluminescencji sodu umieszczonego na ogrzanej płytce

przypadków zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie jest w tym przypadku, dzięki czemu jasność zaobserwowanego światła powinna się zwiększyć w wyższej temperaturze. By to osiągnąć, należy wykroić z sodu cienki plaster, umieścić go na płytce metalowej, a następnie wraz z nią ogrzewać na płycie grzejnej (fot. 4a) do temperatury 40–50°C. Utlenianie sodu następuje wtedy wyraźnie szybciej, a chemiluminescencja jest dostrzegalna już po kilkusekundowym przyzwyczajeniu oczu do ciemności. Efekt można zobaczyć na fot. 4b (ISO400, 20 s, powiększono kontrast).

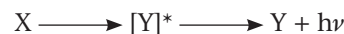
Intensywność świecenia nie jest jednorodna – jest szczególnie duża w miejscu, gdzie bezpośrednio przed wykonaniem zdjęcia zdrapano warstwę powstałych uprzednio tlenków odsłaniając metal (fot. 4b, zaznaczono gwiazdką). Świecenie wzmacnia także przedmuchiwanie próbki metalu suchym powietrzem, co dostarcza większych ilości tlenu do reakcji. Nie należy jednak stosować czystego tlenu, ponieważ może się to skończyć trudnym do ugaszenia zapłonem sodu!

Pozostały po doświadczeniu sód należy przenieść z powrotem do naczynia z olejem albo naftą i wykorzystać w przyszłości do podobnych lub innych doświadczeń. Mniejszych fragmentów można się pozbyć przez poddanie ich reakcji z wodą.

### Wyjaśnienie

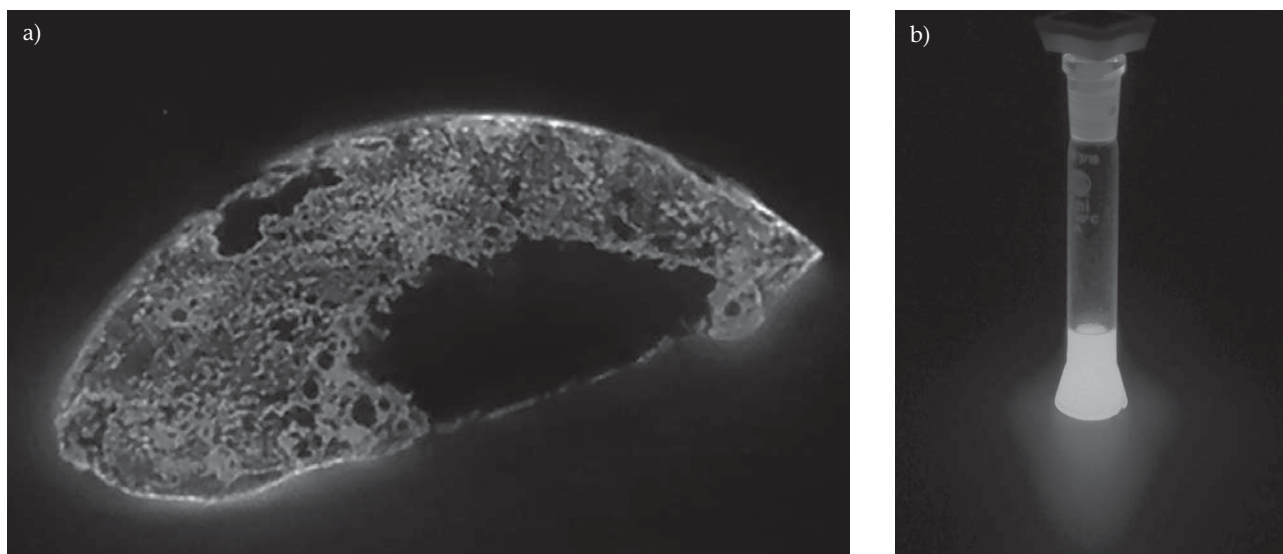
Zgodnie z zasadą zachowania energii, nie może ona powstać z niczego lub zniknąć bez śladu. Jeśli suma energii wewnętrznych produktów jest niższa niż substratów, to nadwyżka energii musi zostać oddana do środowiska. Najczęściej dzieje się to na sposób ciepła, ale w przypadku dostrzegalnej ludzkim okiem chemiluminescencji, część energii zostaje oddana w postaci promieniowania elektromagnetycznego o długości fali odpowiadającej światłu widzialnemu. W ten sposób, w odpowiednich warunkach, reaguje utleniany fosfor biały, luminol, lucygenina, a także metaliczny sód.

Reakcje chemiluminescencji zachodzą zwykle według przedstawionego niżej schematu.



W wyniku reakcji substratu (lub substratów) X powstaje produkt przejściowy  $[Y]^*$  występujący w stanie wzbudzonym. Wzbudzenie jest stanem o wysokiej energii, a przez to nietrwałym. Produkt przejściowy przekształca się więc spontanicznie w produkt ostateczny Y o niższej energii. Nadwyżka energii przekształca się w energię promienistą  $h\nu$ .

Badania wskazują, że w przypadku sodu za chemiluminescencję najprawdopodobniej odpowiada reakcja  $O + NaO\cdot$ . Tak więc,



Fot. 5. a) Chemiluminescencja fosforu białego, b) Inny, bardziej efektowny przebieg chemiluminescencji: luminol (hydryd kwasu ftalowego) wykazuje chemiluminescencję, utleniając się w środowisku zasadowym w obecności odpowiednich aktywatorów, np. hemoglobiny

energia wydziela się podczas utleniania wspomnianego wcześniej, silnie reaktywnego rodnika do stabilnego tlenku  $\text{Na}_2\text{O}$ , będącego produktem ostatecznym. Z racji stosunkowo niskiej, nawet jak na reakcje chemiluminescencji, wydajności kwantowej reakcji, zdecydowana większość energii przekształca się w ciepło. Jedynie bardzo niewielka jej część zostaje wypromieniowana pod postacią żółtawego światła. W wilgotnym powietrzu luminescencja jest wyraźnie słabsza, z racji zachodzącej konkurencyjnej reakcji sodu z parą wodną, prowadzącej do powstania

wodorotlenku sodu  $\text{NaOH}$ , a nie będącej źródłem światła.

Należy wspomnieć także, że prezentowana reakcja może mieć miejsce także w warunkach naturalnych, a nie wyłącznie w laboratorium. Okazuje się, że zachodzi ona w atmosferze ziemskiej. Dzieje się to na progu termosfery, na wysokości około 90 km, gdzie znajdu-

je się warstwa rozproszonych atomów sodu. Powstałe w ten sposób promieniowanie jest bardzo niskie, jednak może być wykryte za pomocą odpowiednich przyrządów, na przykład fotomnożników.

mgr Marek Ples  
www.weirdscience.eu  
e-mail: marek.ples@o2.p

#### Literatura:

- [1] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, Warszawa PWN, 1981
- [2] Kolb C.E., Elgin J.B., *Gas phase chemical kinetics of sodium in the upper atmosphere*, Nature, 263 (1976), s. 488–490
- [3] Brandl H., *Versuche zur Chemolumineszenz mit Alkalimetallen*, Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht, 46 (1993) 3, s. 168–172
- [4] Schofield K., *The possible resurrection of the Chapman mechanism for atmospheric sodium chemiluminescence and ruminations on NaO reaction dynamics*, International Journal of Chemical Kinetics, Volume 25 (1993), Issue 9, s. 719–743.

#### Szanowni Autorzy!

Materiały zgłaszane do publikacji prosimy nadsyłać w formie elektronicznej w formacie pliku Word przesłanym jako załącznik na adres: k.kaznowski@raabe.com.pl lub listownie do Redakcji na adres: „Chemia w Szkole”, Dr Josef Raabe Spółka Wydawnicza Sp. z o.o., ul. Młynarska 8/12, 01-194 Warszawa.

- Objętość nadesłanego tekstu powinna wynosić do 15 stron znormalizowanego maszynopisu, rozmiar czcionki 12, odstęp wiersza 1,5.
- Ilustracje i zdjęcia powinny być w formacie jpg, tif, o rozdzielczości nie mniejszej niż 300 dpi. Wykresy, tabelki i schematy wykonane w innych programach należy dostarczyć jako osobne pliki pocztą elektroniczną lub dołączyć do listu, zapisane na nośniku (płyta CD).
- Załączając artykuł, autor deklaruje, że jego treść nie była wcześniej opublikowana w innym czasopiśmie lub Internecie (możliwe są przedruki za zgodą wydawców).
- Każdy autor przysyłający tekst jest zobowiązany do notki zawierającej podstawowe dane: tytuł naukowy, miejsce pracy, numer telefonu, adres e-mail.
- Za opublikowane materiały autorom przysługuje honorarium oraz egzemplarz autorski czasopisma.
- Redakcja zastrzega sobie prawo odmowy wydrukowania artykułu, dokonywania zmian lub skrótów w tekstach i tytułach.
- Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów.