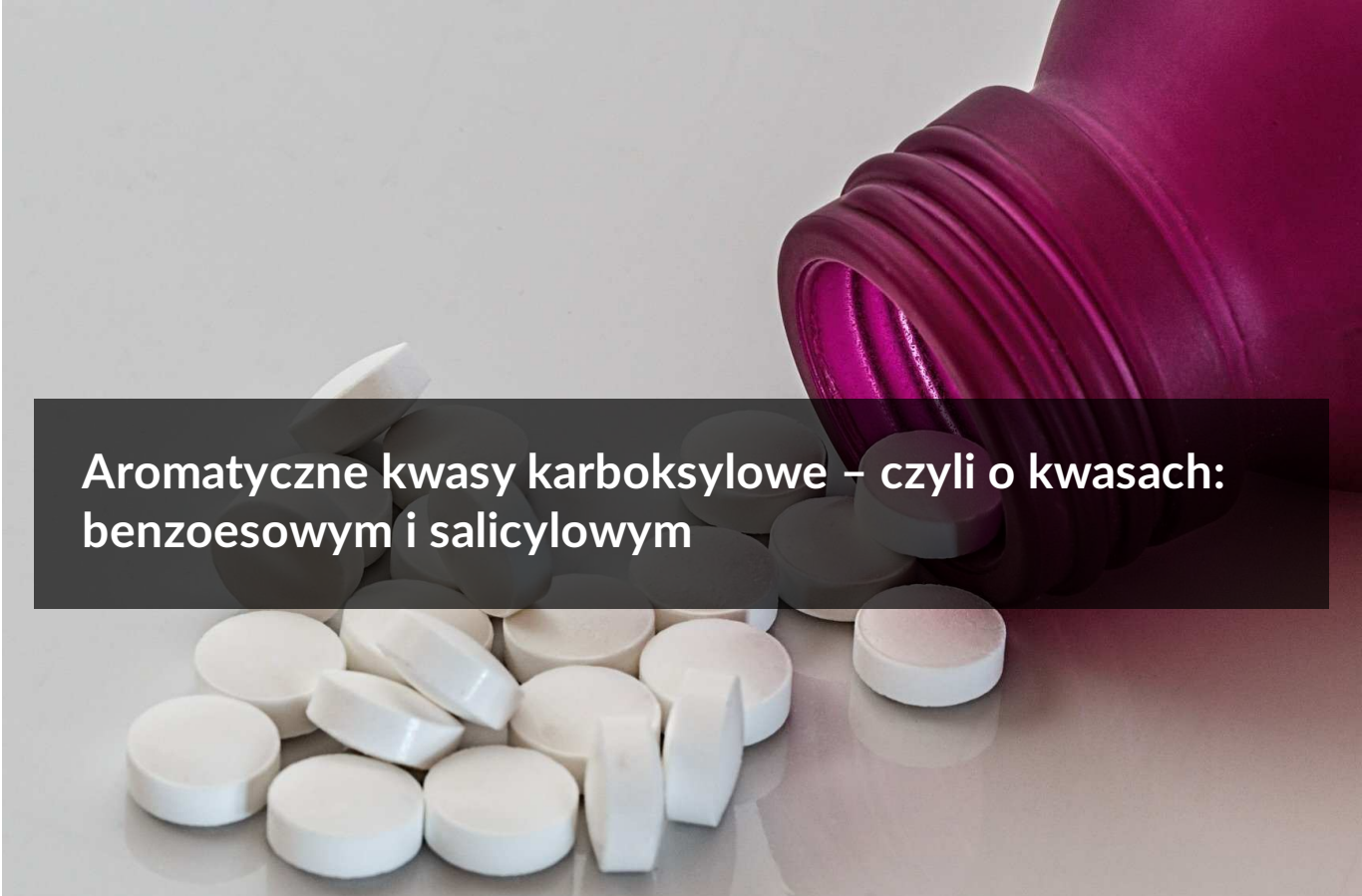




Aromatyczne kwasy karboksylowe – czyli o kwasach: benzoesowym i salicylowym

- [Wprowadzenie](#)
- [Przeczytaj](#)
- [Wirtualne laboratorium – S](#)
- [Sprawdź się](#)
- [Dla nauczyciela](#)



Aromatyczne kwasy karboksylowe – czyli o kwasach: benzoesowym i salicylowym

Aspiryna i benzoesan sodu (E211) są często wykorzystywane w różnych dziedzinach życia.

Źródło: dostępny w internecie: www.pixabay.com, domena publiczna.

Aspiryna i benzoesan sodu (E211) to bardzo popularne związki chemiczne. Ich nazwy znajdują się na niejednej etykiecie aptecznej lub sklepowej. Czy wiesz, jak wyglądają ich wzory strukturalne? A może wiesz, jakie dwa aromatyczne kwasy karboksylowe są ich prekursorami? Czy istnieje coś wspólnego między nimi? Przejdź do dalszych części materiału, żeby móc odpowiedzieć na te pytania.

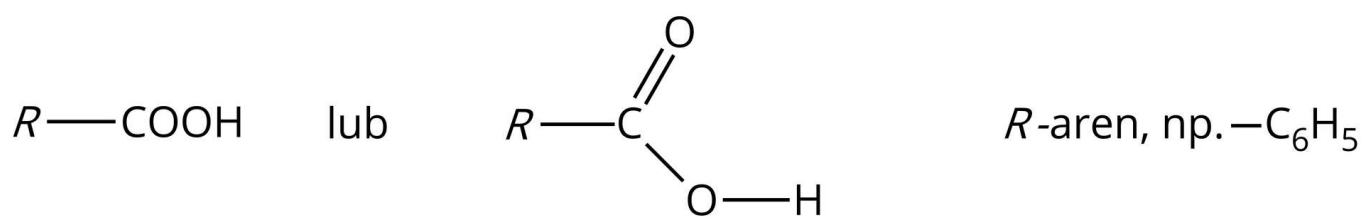
Twoje cele

- Porównasz właściwości chemiczne i fizyczne kwasu benzoesowego i kwasu salicylowego.
- Zapiszesz równania reakcji otrzymywania tych kwasów.
- Wymienisz zastosowania kwasu benzoesowego i kwasu salicylowego oraz ich pochodnych.

Przeczytaj

Aromatyczne kwasy karboksylowe

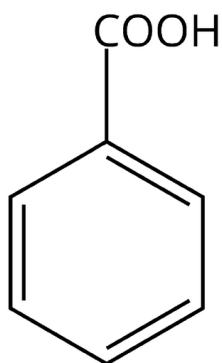
Aromatyczne kwasy karboksylowe to związki organiczne, w cząsteczkach których karboksylowa grupa funkcyjna —COOH związana jest z atomem węgla z pierścienia aromatycznego. Schematyczne wzory ogólne aromatycznych kwasów karboksylowych przedstawiono poniżej:



Wzory ogólne aromatycznych kwasów karboksylowych

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

[Kwas benzoowy](#) to najprostszy aromatyczny kwas karboksylowy. Występuje naturalnie w wielu roślinach – np. w korze czereśni oraz malinach. Został odkryty już w XVI wieku przez Nostradamusa w wyniku suchej destylacji gumy benzoinowej (1556 r.).



Wzór półstrukturalny kwasu benzoowego

Otrzymywanie kwasu benzoowego

Związek ten można otrzymać na wiele sposobów.

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Właściwości fizyczne i chemiczne kwasu benzoowego

Wygląd	
stan fizyczny	ciało stałe
kolor	biały
zapach	bezwonny
Inne parametry fizyczne i chemiczne	
wartość stałej dysocjacji K_a dla 25 ° C	$6,25 \cdot 10^{-5}$
temperatura topnienia/krzepnięcia	122,4 ° C
początkowa temperatura wrzenia	249 ° C przy 1013 hPa
temperatura zapłonu	121 ° C
gęstość	$1,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ przy 20 ° C
rozpuszczalność w wodzie	$3,5 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ 25 ° C
temperatura samozapłonu	570 ° C
właściwości wybuchowe	nie klasyfikuje się jako materiał wybuchowy

Wygląd

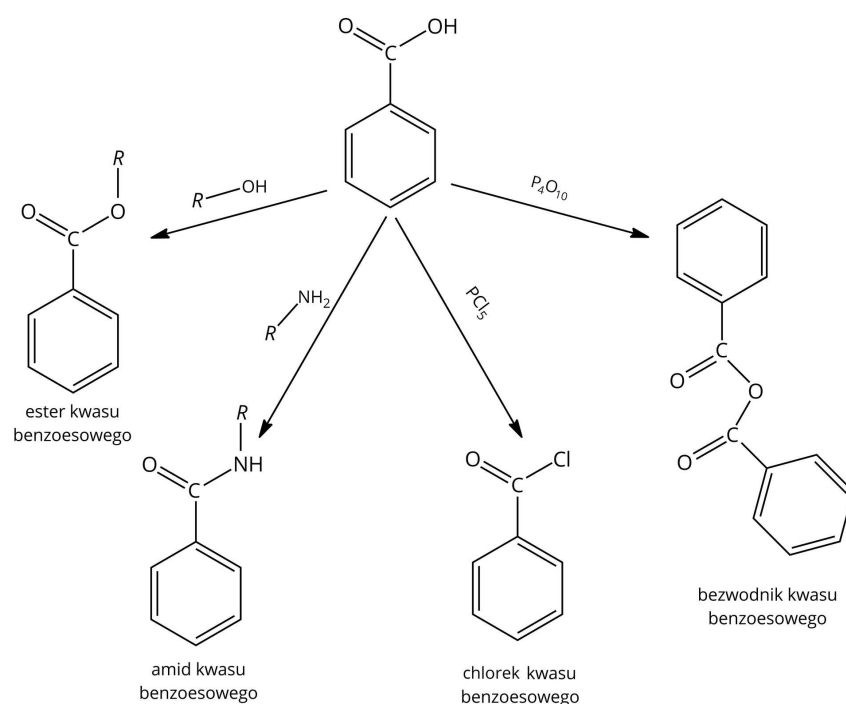
właściwości utleniające

żadne

Opracowano na podstawie: www.carlroth.com

Zastosowanie kwasu benzoowego

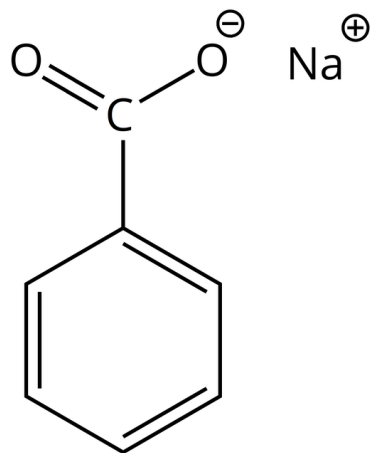
Kwas benzoowy jest stosowany w syntezie organicznej, np. do otrzymywania fenolu.



Schemat przykładowych reakcji, którym ulega kwas benzoowy.

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Kwas benzoowy (E210) i jego sole (najczęściej benzoosan sodu – E211, benzoosan potasu – E212 i benzoosan wapnia – E213) to popularne konserwanty, stosowane w postaci dodatków do żywności, w celu jej utrwalenia i zapobiegania rozwojowi drożdży, grzybów i bakterii. Używane także do utrwalania: marynat, sosów, napojów gazowanych, soków owocowych, dżemów, marmolad, gum do żucia, margaryn i lodów.

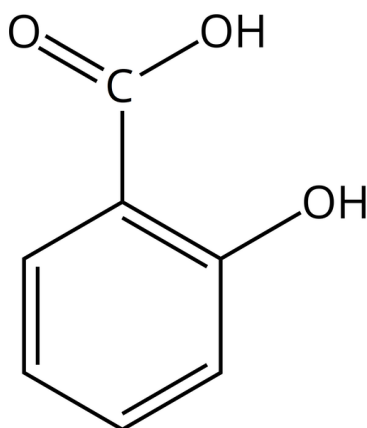


Wzór półstrukturalny benzoesu sodu

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Kwas salicylowy

Kwas salicylowy to związek organiczny, który stanowi pochodną kwasu benzoowego. W swojej strukturze zawiera grupę karboksylową, przyłączoną do pierścienia benzenowego, oraz grupę hydroksylową w pozycji orto (względem grupy karboksylowej). Kwas ten naturalnie występuje w korze wierzby (łac. *Salix*). Po raz pierwszy został wyodrębniony właśnie z tej rośliny. Natomiast chemiczną metodę syntezy odkrył Hermann Kolbe w 1859 roku. Oparta jest ona na dwóch etapach otrzymywania tego kwasu z fenolanu sodu.

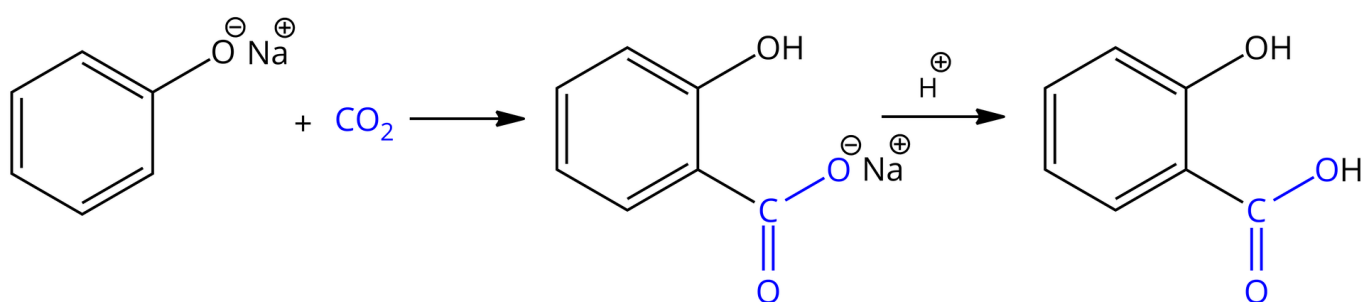


Wzór półstrukturalny kwasu salicylowego

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Otrzymywanie kwasu salicylowego

[Kwas salicylowy](#) otrzymuje się w wyniku reakcji Kolbego-Schmitta. Jest to dwuetapowa metoda syntezy, która przebiega pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. W pierwszym etapie, tlenek węgla(IV) działa na fenolan sodu. Na skutek tego elektrofilowego ataku powstaje salicylan sodu. W drugim etapie salicylan sodu jest zakwaszany i w efekcie otrzymywany jest m.in. kwas salicylowy.



Schemat reakcji Kolbego-Schmitta

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Właściwości fizyczne i chemiczne kwasu salicylowego

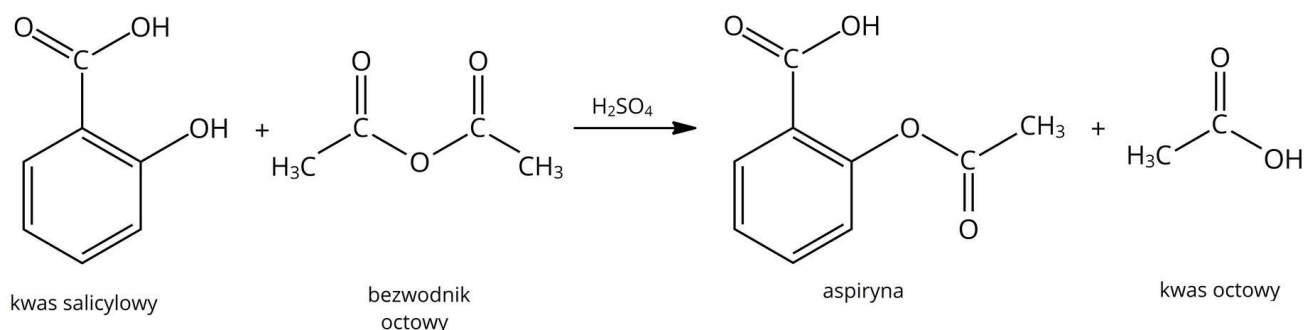
Wygląd	
stan fizyczny	ciało stałe
kolor	biały
zapach	bezwonny
Inne parametry fizyczne i chemiczne	
wartość stałej dysocjacji K_a dla 25°C	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (K_{a1}) $1,5 \cdot 10^{-14}$ (K_{a2})
temperatura topnienia/krzepnięcia	$158\text{--}160^\circ\text{C}$

Wygląd	
początkowa temperatura wrzenia	256 °C
temperatura zapłonu	157 °C
gęstość	1,44 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ przy 20 °C
rozpuszczalność w wodzie	2 $\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ przy 20 °C
temperatura samozapłonu	549 °C
właściwości wybuchowe	nie klasyfikuje się jako materiał wybuchowy
właściwości utleniające	żadne

Opracowano na podstawie: www.carlroth.com

Zastosowanie kwasu salicylowego

Kwas salicylowy, podobnie jak kwas benzoowy, jest odczynnikiem szeroko rozpowszechnionym w syntezie organicznej. Jednym z najważniejszych jego zastosowań jest wykorzystanie go do produkcji kwasu acetylosalicylowego, czyli aspiryny. Powstaje ona w wyniku reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym, w obecności katalizatora (np. kwasu siarkowego(VI)).



Otrzymywanie aspiryny w reakcji kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym

Źródło: GroMar Sp. z o. o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Kwas salicylowy stosowany jest również do otrzymywania kwasu 4-aminosalicylowego, będącego lekiem przeciwgruźliczym. Kwas salicylowy stosuje się jako środek dezynfekujący (np. do produkcji spirytusu salicylowego) oraz w lekach na trądźnik. Dawniej, podobnie jak kwas benzoesowy, stosowany był jako konserwant żywności, jednak został wycofany z uwagi na znaczącą toksyczność przy stosowaniu go w żywności w wyższych stężeniach.

Ciekawostka

Już od czasów Hipokratesa (460–377 r. p.n.e.) znane były przeciwbólowe właściwości soku z kory wierzby (z łac. *Salix*). Obecnie wiadomo, że w korze wierzby naturalnie występuje kwas salicylowy. A jak to się stało, że odkryto inną drogę pozyskiwania tego lekarstwa? Otóż, kiedy za czasów Napoleona w 1806 roku wprowadzono blokadę kontynentu, najpowszechniejszy ówczesnie środek przeciwgorączkowy – chinina – nie mógł być importowany z Peru do Europy. Naukowcy pilnie poszukiwali alternatywnej substancji. Dzięki Johann’owi Andreas’owi Buchner’owi w 1820 roku zaczęto produkować żółtą masę z kory wierzby. Rok później Leroux otrzymał formę krystaliczną kwasu salicylowego. Blisko cztery dekady później, Hermann Kolbe otrzymał po raz pierwszy syntetycznie kwas salicylowy, choć wcale nie miał tego w planach – jego celem było otrzymanie indygo (ciemnobłękitnego barwnika).



W korze wierzby naturalnie występuje kwas salicylowy.

Źródło: dostępny w internecie: www.pixabay.com, domena publiczna.

Słownik

aromatyczne kwasy karboksylowe

związki organiczne, w których cząsteczkach karboksylowa grupa funkcyjna —COOH związana jest z pierścieniem aromatycznym

kwas salicylowy

(łac. *acidum salicylicum* „kwas salicylowy”) organiczny związek chemiczny, który należy do grupy aromatycznych hydroksykwasów karboksylowych; w swojej strukturze zawiera jedną grupę karboksylową i jedną grupę hydroksylową, która znajduje się w pozycji 2

kwas benzoesowy

(łac. *acidum benzoicum* „kwas benzoesowy”) (E210) organiczny związek chemiczny, będący najprostszym karboksylowym kwasem aromatycznym; w swojej strukturze zawiera jedną grupę karboksylową przyłączoną do pierścienia benzenowego

Bibliografia

Dudek-Różycki K., Płotek M., Wichur T., *Węglowodory. Repetytorium i zadania*, Kraków 2020.

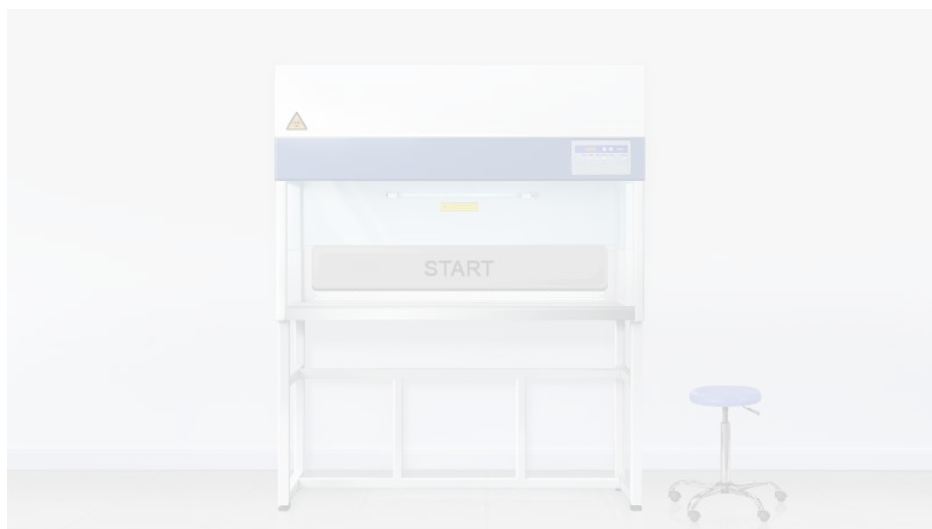
Dudek-Różycki K., Płotek M., Wichur T., *Związki organiczne zawierające azot oraz wielofunkcyjne pochodne węglowodorów. Repetytorium i zadania*, Kraków 2021.

Dudek-Różycki K., Płotek M., Wichur T., *Kompendium terminologii oraz nazewnictwa związków organicznych. Poradnik dla nauczycieli i uczniów*, Kraków 2020.

Wirtualne laboratorium – S

Laboratorium 1

W laboratorium znajdują się dwa słoiczki, opisane jako X oraz Y. Z pomocą dostępnych odczynników chemicznych oraz sprzętu przeprowadź eksperyment oraz określ, jakie związki chemiczne znajdują się w słoiczkach. Możesz sprawdzić rozpuszczalność tych substancji w dostępnych rozpuszczalnikach, odczyn roztworów za pomocą papierków wskaźnikowych oraz temperaturę topnienia badanych związków. Rozwiąż problem badawczy i zweryfikuj własną hipotezę. W formularzu zanotuj swoje obserwacje i wyniki, a następnie zapisz wnioski.



Zasób interaktywny dostępny pod adresem <https://zpe.gov.pl/a/Dybnuixkj>

Wirtualne laboratorium pt. „Aromatyczne kwasy karboksylowe – czyli o kwasach: benzoesowym i salicylowym”

Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Analiza eksperymentu: Aromatyczne kwasy karboksylowe – czyli o kwasach: benzoesowym i salicylowym.

Problem badawczy: Jak najłatwiej odróżnić kwas benzoesowy od salicylowego?

Hipoteza:

Sprzęt laboratoryjny:

Odczynniki chemiczne:

Przebieg eksperymentu:

Obserwacje:

Wyniki:

Wnioski:

Sprawdź się

Pokaż ćwiczenia:   

Ćwiczenie 1



Zaznacz prawidłową odpowiedź.

Stosując silny utleniacz, np. KMnO_4 , można otrzymać w odpowiednich warunkach z toluenu:

aldehyd benzoesowy.

styren.

kwas benzoesowy.

kwas salicylowy.

Ćwiczenie 2



Określ, czy poniższe zdania są prawdziwe, czy fałszywe.

Zdanie	Prawda	Fałsz
Kwas salicylowy to najprostszy kwas karboksylowy.	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Kwas benzoesowy otrzymywany jest tylko w wyniku reakcji Cannizzaro.	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Kwas salicylowy otrzymuje się głównie w wyniku reakcji Kolbego-Schmitta.	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Zarówno kwas salicylowy, jak i benzoesowy kiedyś używane były do konserwacji żywności.	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Ćwiczenie 3



Narysuj wzory półstrukturalne kwasu salicylowego i kwasu benzoowego. Który z kwasów jest pochodną drugiego?

Odpowiedź zapisz w zeszytcie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 4



Uzupełnij tabelę, dotyczącą właściwości kwasu benzoowego i kwasu salicylowego, przenosząc odpowiedzi w odpowiednie miejsca.

	kwas benzoowy	kwas salicylowy
Temperatura topnienia	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Temperatura wrzenia	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Stała dysocjacji K_a w 25 °C	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Obecność ugrupowania fenolowego	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Rozpuszczalność w wodzie	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Nie

256 °C

$K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-14}$

$2 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ w 20 °C

158 °C

$6,5 \cdot 10^{-5}$

$3,5 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$ w 25 °C

Tak

122,4 °C

249 °C

Ćwiczenie 5



Numery E to kody nadawane dodatkom do żywności, które są dopuszczalne przez wyspecjalizowane komisje. W Europie funkcjonuje litera E – od nazwy kontynentu.

Zapisz nazwy związków, jakie kryją się pod podanymi poniżej kodami, i napisz do czego są stosowane.

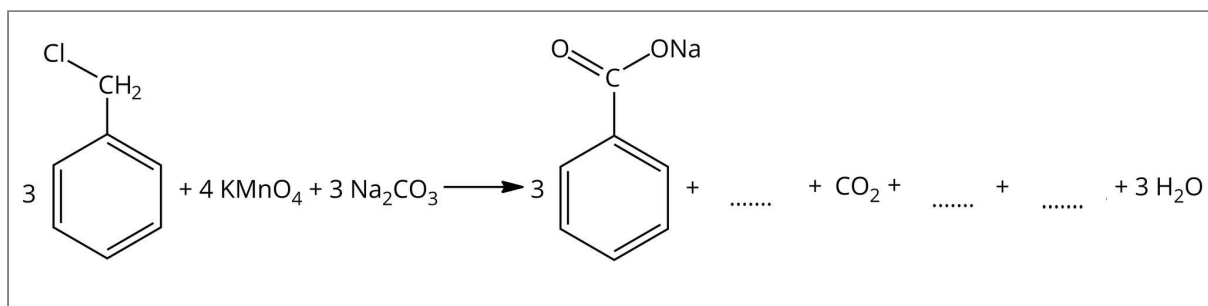
E210 -	<input type="text"/>
E211 -	<input type="text"/>
E212 -	<input type="text"/>
E213 -	<input type="text"/>

Zastosowanie:

Ćwiczenie 6



Uzupełnij równanie reakcji otrzymywania benzoesu sodu. W jaki sposób z benzoesu sodu otrzymuje się kwas benzoowy? Jaki drugi produkt powstanie w wyniku drugiego etapu?



Źródło: GroMar Sp. z o.o., licencja: CC BY-SA 3.0.

Ćwiczenie 7



Rozwiąż zadanie.

Oblicz, ile gramów aspiryny otrzymano, jeśli do przeprowadzenia reakcji z bezwodnikiem etanowym (octowym) użyto 125 g kwasu salicylowego. Załóż, że analizowana reakcja przebiegała ze 100% wydajnością. Wynik podaj z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Ćwiczenie 8



Pewien dżem zawiera 0,05% substancji oznaczonej symbolem E211. Oblicz, ile moli E211 przyjmie konsument, jeśli spożyje 250 g tego produktu? Wynik podaj z dokładnością do trzech cyfr znaczących.

Odpowiedź zapisz w zeszycie do lekcji chemii, zrób zdjęcie, a następnie umieść je w wyznaczonym polu.

Zaloguj się, aby dodać ilustrację.

Dla nauczyciela

Scenariusz zajęć

Autor: Aleksandra Marszałek-Harych, Krzysztof Błaszczak

Przedmiot: chemia

Temat: Aromatyczne kwasy karboksylowe – czyli o kwasach benzoesowym i salicylowym?

Grupa docelowa: uczniowie III etapu edukacyjnego, liceum, technikum, zakres rozszerzony; uczniowie III etapu edukacyjnego – kształcenie w zakresie rozszerzonym

Podstawa programowa:

Zakres rozszerzony

XVI. Kwasy karboksylowe. Uczeń:

11) opisuje budowę hydroksykwasów; wyjaśnia możliwość tworzenia estrów międzycząsteczkowych (laktydy, poliestry) i wewnątrzcząsteczkowych (laktony) przez niektóre hydroksykwasy; pisze odpowiednie równania reakcji; opisuje występowanie i zastosowania hydroksykwasów (np. kwasu mlekowego i salicylowego).

Kształtowane kompetencje kluczowe:

- kompetencje w zakresie rozumienia i tworzenia informacji;
- kompetencje matematyczne oraz kompetencje w zakresie nauk przyrodniczych, technologii i inżynierii;
- kompetencje cyfrowe;
- kompetencje osobiste, społeczne i w zakresie umiejętności uczenia się.

Cele operacyjne

Uczeń:

- porównuje właściwości chemiczne i fizyczne kwasu benzoesowego i kwasu salicylowego;
- pisze równania reakcji otrzymywania kwasu salicylowego i benzoesowego;
- wymienia zastosowania kwasu benzoesowego i kwasu salicylowego oraz ich pochodnych.

Strategie nauczania:

- asocjacyjna;

- problemowa.

Metody i techniki nauczania:

- dyskusja dydaktyczna;
- eksperyment chemiczny;
- wirtualne laboratorium;
- analiza materiału źródłowego;
- ćwiczenia uczniowskie;
- technika gadająca ściana;
- technika bateria.

Formy pracy:

- praca w parach;
- praca w grupach;
- praca indywidualna;
- praca całego zespołu klasowego.

Środki dydaktyczne:

- komputery z głośnikami, słuchawkami/tablety, smartfony z dostępem do Internetu;
- zasoby multimedialne zawarte w e-materiale;
- tablica interaktywna/tablica, pisak/kreda;
- rzutnik multimedialny.

Przebieg zajęć

Faza wstępna:

1. Zainteresowanie i dyskusja. Nauczyciel zadaje uczniom pytania: Jaki lek stosujecie przy przeziębieniu, grypie? Czym jest aspiryna i czy potraficie narysować jej wzór półstrukturalny? Czym są konserwanty? Jakie znacie? Jakie związki chemiczne są ich prekursorami i czy związki te są również prekursorami aspiryny?
2. Ustalenie celów lekcji. Nauczyciel podaje temat zajęć i wspólnie z uczniami ustala cele lekcji, które uczniowie zapisują na kartkach i gromadzą w portfolio.
3. Rozpoznanie wiedzy wyjściowej uczniów. Uczniowie starają się odpowiedzieć na pytanie: Od jakiego związku chemicznego pochodzi aspiryna?
4. Zasady BHP. Nauczyciel zapoznaje uczniów z kartami charakterystyk substancji, które będą używane na lekcjach.

Faza realizacyjna:

1. Uczniowie pracują w parach. Zadaniem każdej pary jest wypisanie zastosowań kwasu benzooesowego i kwasu salicyłowego w zeszytach. Uczniowie w tym celu korzystają

z e-materiału w sekcji „Przeczytaj”, mogą też wykorzystywać inne dostępne źródła informacji. Po wyznaczonym czasie, chętna para uczniów odczytuje swoje notatki. Inni uczniowie mogą uzupełnić wypowiedzi kolegów.

2. Uczniowie mają za zadanie odszukać reakcje charakterystyczne dla kwasu benzoowego i salicylowego dotyczące ich wykrywania w produktach spożywczych z wykorzystaniem dostępnych źródeł informacji. Zadaniem uczniów jest również zaplanowanie doświadczenia pozwalającego na identyfikację obu kwasów w dowolnym produkcie spożywczym. Po wyznaczonym czasie, chętna para uczniów prezentuje na forum klasy swoją propozycję. Nauczyciel weryfikuje poprawność merytoryczną wypowiedzi uczniów.
3. Eksperyment chemiczny – „Wykrywanie kwasu benzoowego i salicylowego w badanym produkcie”. Nauczyciel dzieli losowo uczniów na grupy, rozdaje karty pracy. Uczniowie wybierają odpowiednie szkło, sprzęt laboratoryjny oraz odczynniki chemiczne. Uczniowie samodzielnie formułują pytanie badawcze i hipotezę, rysują schemat doświadczenia i wykonują kolejno czynności podane w instrukcji (patrz materiały pomocnicze). Uczniowie obserwują zmiany podczas eksperymentu, wyciągają wnioski (wszystko zapisują w kartach pracy). Na forum całej klasy następuje weryfikacja pod względem merytorycznym zaprezentowanych przez liderów grup efektów pracy. Nauczyciel wyjaśnia ewentualnie zaistniałe niezrozumiałe kwestie.
4. Wirtualne laboratorium – praca w parach. Uczestnicy zajęć zapoznają się z medium bazowym. Wykonują polecenie do medium bazowego.
5. Uczniowie pracują w grupach, nauczyciel rozdaje arkusze papieru A3, mazaki. Zadaniem uczniów jest opracowanie porównania właściwości fizycznych i chemicznych kwasu benzoowego i salicylowego na podstawie treści z e-materiału w sekcji „Przeczytaj”. Po wyznaczonym czasie liderzy grup prezentują efekty pracy z wykorzystaniem techniki gadająca ściana.
6. Uczniowie pracują w parach z częścią „Sprawdź się”. Uczniowie wykonują zadania. Nauczyciel może wyświetlić treść poleceń na tablicy multimedialnej. Po każdym przeczytanym poleceniu, daje uczniom określony czas na zastanowienie się, a następnie chętny uczeń z danej pary udziela odpowiedzi/prezentuje rozwiązanie na tablicy. Pozostali uczniowie ustosunkowują się do niej, proponując ewentualnie swoje pomysły. Nauczyciel w razie potrzeby koryguje odpowiedzi, dopowiada istotne informacje, udziela uczniom informacji zwrotnej. Ćwiczenia, których uczniowie nie zdążą wykonać podczas lekcji, mogą być zlecone do wykonania w ramach pracy domowej.

Faza podsumowująca:

1. Uczniowie na planszy z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10%, zaznaczają karteczkami samoprzylepnymi, w jakim stopniu opanowali zagadnienia wynikające z zamierzonych do osiągnięcia celów lekcji. W przypadku, gdy

bateria nie jest naładowana w 100%, zastanawiają się, w jaki sposób podnieść swój poziom posiadanej wiedzy.

Praca domowa:

Uczniowie wykonują w e-materiale w sekcji „Sprawdź się” pozostałe ćwiczenia, których nie zdążyli wykonać na lekcji.

Wskazówki metodyczne opisujące różne zastosowania multimedium:

Wirtualne laboratorium może zostać wykorzystane podczas przygotowywania się ucznia do sprawdzianu lub do zdobycia wiedzy w razie nieobecności ucznia na lekcji.

Materiały pomocnicze:

1. Nauczyciel przygotowuje planszę z narysowaną baterią i zaznaczonymi poziomami jej naładowania, np. co 5-10% do oceny stopnia opanowania zagadnień oraz karteczki samoprzylepne dla uczniów.
2. Nauczyciel przygotowuje arkusze papieru A3, mazaki, glutaki.
3. Doświadczenie chemiczne: „Wykrywanie kwasu benzoowego i salicylowego w badanym produkcie”.

Szkło i sprzęt laboratoryjny: probówki, statywy do probówek, pipety, zlewki, palniki, trójnogi z siatkami ceramicznymi.

Odczynniki chemiczne: wodny roztwór chlorku żelaza(III), próbka produktu owocowo-warzywnego do badania, woda destylowana, trójnóg, siatka metalowa.

Instrukcja wykonania:

- W zlewce umieść 10 g preparatu do badania, następnie dodaj 50 dm³ wody destylowanej i całość dokładnie wymieszaj.
- Roztwór podgrzej i przesącz.
- Ok. 1 cm³ przesącza umieść w probówce i dodaj kilka kropel roztworu chlorku żelaza(III).
- Obserwuj zachodzące zmiany.

Pomarańczowa barwa świadczy o obecności kwasu benzoowego, fioletowa świadczy o obecności kwasu salicylowego. Kwas salicylowy nie jest dopuszczalnym środkiem konserwującym w Polsce.

4. Karta charakterystyki chlorku żelaza(III).
5. Karta pracy ucznia:

Plik o rozmiarze 56.51 KB w języku polskim