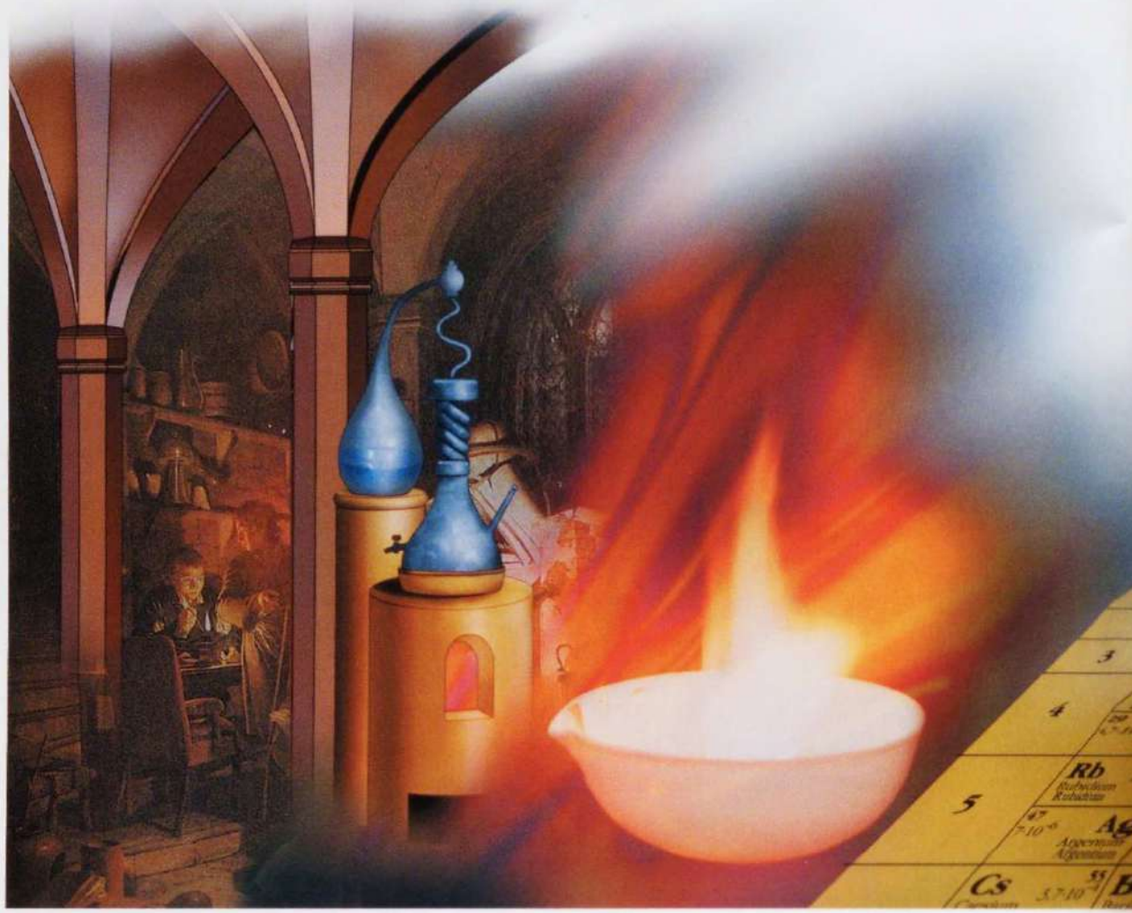


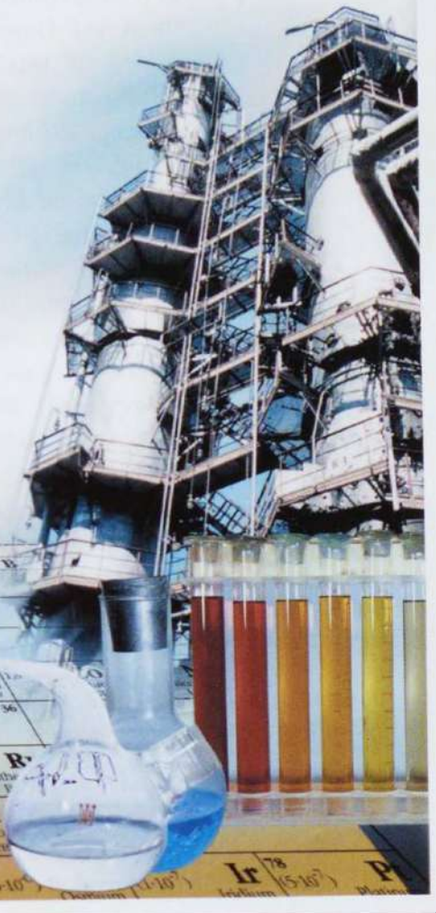
LÜĞƏT VƏ ENSİKLOPEDİYALAR



UŞAQLAR ÜÇÜN

ENSİKLOPEDİYA





KİMYA

Şərq-Qərb
Bakı
2008

- 4403 -
Azərbaycan Respublikası Prezidentinin
İşlər İdarəsi
PREZİDENT KİTABXANASI

ICES
INTERNATIONAL CENTRE OF EDUCATIONAL SYSTEMS (ICES)
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР ОБУЧАЮЩИХ СИСТЕМ (МЦОС)
CENTRE INTERNATIONAL DES SYSTEMES D'EDUCATION (CISE)
INTERNATIONALES ZENTRUM FÜR AUSBILDUNGSSYSTEME (IZAS)
UNESCO/ICES BEYNƏLXALQ KAFEDRA-ŞƏBƏKƏSİ
"TEXNİKİ VƏ PEŞƏKAR TƏHSİL VƏ KADRLARIN HAZIRLANMASI"

"Uşaqlar üçün ensiklopediya"lar Beynəlxalq təhsilverici sistemlər mərkəzi (BTSM) və YUNESKO/BTSM Beynəlxalq kafedra-şəbəkəsi tərəfindən hamı üçün fasiləsiz təhsil (continuing longlife education for all) sistemlərində dərs vəsaiti kimi tövsiyə edilmişdir.

Azərbaycan nəşri üzərində işləyənlər:

Elman Məmmədov
kimya elmləri doktoru, professor

Nasim Abışov
kimya elmləri namizədi

Rəhim Süleymanov
kimya elmləri namizədi, dosent

Elbrus Allahyarov

ISBN 978-9952-34-195-9

540.3-dc22
Uşaq ensiklopediyası – Kimya

Uşaqlar üçün ensiklopediya. Kimya.
Bakı, "Şərq-Qərb", 2008, 640 səh.

© "Şərq-Qərb", 2008

OXUCUYA

Bizi əhatə edən aləmdə ən maraqlısı odur ki, o, çox mürəkkəb qurulub və həm də daim dəyişilir. Hər saniyə onda çoxlu sayagəlməz reaksiyalar baş verir, nəticədə bir maddə digərinə çevrilir. İnsan nəfəs alandan sonra orqanizmdə üzvi maddələrin oksidləşmə reaksiyası başlayır. O, nəfəs verərkən havaya karbon qazı buraxılır. Sonradan bu qaz bitkilər tərəfindən udulur və onlar da karbohidratlara çevrilir. Bəzi reaksiyaları biz bilavasitə müşahidə edə bilirik. Məsələn, dəmir əşyaların paslanması, qanın laxtalanması, avtomobil yanacağının yandırılması və s. Lakin bir çox hallarda kimyəvi proseslər görünməz qalır, ancaq onlar bizi əhatə edən aləmin xassələrini müəyyən edirlər. Maddələrin çevrilməsini idarə etmək üçün reaksiyaları dəqiqliklə ayırd etmək lazımdır. Elə buna görə də kimya lazımdır.

Müasir kimya zəngin eksperimental materiallar və tutarlı nəzəriyyələrə əsaslanan fundamental elmlər sistemidir. Kimya təbiət haqqında olan elmlər arasında əsas yer tutur və fantastik yaradıcılıq gücünə malikdir. Bu gün üçün demək olar ki, 20 milyon üzvi və yarım milyona yaxın qeyri-üzvi maddələr məlumdur. Onların bir hissəsi bizə təbiət tərəfindən hazır şəkildə verilmiş təbii maddələrin azacıq modifikasiyası yolu ilə əldə edilmişdir. Lakin maddələrin böyük bir qrupu isə, təbiətdə mövcud olmadığı halda, insan tərəfindən sintez edilmişdir. Kimyanın unikallığı bununla bağlıdır: o, təkcə təbiət tərəfindən verilənlərlə kifayətlənmir, daima özünə ən yeni tədqiqat obyektləri yaradır. Bu xüsusiyyətinə görə kimya digər elmlərdən fərqlənir. Hər bir kimyəvi maddənin öz daxili quruluşu var və yüzlərlə müxtəlif reaksiyalara girir. Bu iki aspekt bir-biri ilə bağlıdır. Daxili quruluş kimyəvi xüsusiyyətləri müəyyənləşdirir, kimyəvi xassələr isə öz növbəsində daxili quruluş haqqında fikir yaradır. Hətta ən sadə molekullar belə mürəkkəb quruluşa malikdir və çoxlu sayda hissəciklərdən ibarətdir. Məs., su molekuluna 13 hissəcik – 3 nüvə və 10 elektron daxildir. İstənilən molekulun quruluşu tükənməz elm və kəşflər üçün mənbə-

dir. Kimyaçılar təkcə təbii maddələrin xassələrini dəyişmir, həm də əvvəlcədən verilmiş xassəli yeni maddələr sintez edirlər. Bu istiqamət molekulyar dizayn adlanır. XX əsrin sonlarında kimyəvi reaksiyaları qurmaq, arzu olunan istiqamətdə aparmaq imkanı yaranmışdır. Belə ki, molekulun müəyyən olunmuş sahəsinə enerji verməklə, seçim üzrə bu və ya digər kimyəvi rabitəni qırmaq olar.

Kimyəvi müşahidələr, maddələr və onların çevrilmələri haqqında bilikləri bəşəriyyət min illər boyu toplamışdır və bütün zamanlarda praktiki kimyanın vəzifəsi maddələri insanın bəzəyinə çevirmək olmuşdur. Bəşəriyyətin min illər boyu mövcudluğunu kimyasız və kimyəvi texnologiyaların köməyi ilə hazırlanmış geniş spektrli məhsullarsız təsəvvür etmək mümkün deyil.

Maddələr aləmi müxtəlif, möcüzəli və sirlidir. Bu kitab qədim və eyni zamanda sonsuz cavan kimya elminin kiçicik bir hissəsinə baxışdır. Tanış olun. Təəccüblənin, sevin!







MADDƏLƏR HAQQINDA ELM

"KİMYA" SÖZÜNÜN MƏNŞƏYİ

Kimya sözünün nə vaxt meydana gəlməsi və ilk olaraq hansı mənanı ifadə etməsini dəqiq müəyyənləşdirmək mümkün deyil. Bir çox kimya tarixçiləri öz hipotezlərini təklif etsələr də, vahid bir fikir formalaşmadı.

XVII əsrin başlanğıcından "kimya", "kimyaçı" məfhumları elmi ədəbiyyata, monoqrafiyalara və dərsliklərə möhkəm surətdə daxil oldu. Müxtəlif avropa dillərində "kimya" sözü oxşar səslənməyə malikdir: *ing.* chemistry, *alm.* chemie, *çex* və *holl.* chemic, *frans.* və *rum.* chimie, *ital.* chimica, *pol., slov.* və *lat.* dillərində chemia, *litva* dilində chemija, *ispan* və *portuq.* dillərində quimica, *isveç* və *danim.* dillərində kemi, *est.* keemia, *finca* kemia, *xorv.* və *sloven.* dillərində kemija, *latış.* kimija, *norv.* dilində kjemi, *türk.* kimya. Əgər fikir versək, bütün sözlərdə "kem" və ya "kim" kökləri vardır. Bu faktları "kimya" sözünün mənşəyinin tapılmasında istinad nöqtəsi kimi qəbul etmək olarmı?



Məhz tarixçilər də belə mühakimə edirdilər. Onların bir neçəsi qeyd edirdi ki, "kimya" sözü qədim yunan dilinin bir neçə sözü ilə həmahəngdir. Məs., təbabətə və əczaçılığa dair əlyazmalarda rast gəlinən "kimos" və ya "kümos" sözləri "sərbəst" mənasını verirdi. "Kima" və ya "küma" sözləri isə "tökmə" kimi tərcümə olunurdu. Məntiqi nəticə kimi ehtimal etmək olar ki, ilk əvvəllər "kimya", "metalların əridilməsi və tökməsi sənəti" idi? "Kimevsis" sözünün mənası isə "qarışdırma"dır ki, bu əməliyyat da bir çox kimyəvi proseslərdə geniş istifadə olunur. Belə ki, "ximevsis" sözü də tam hüquqla "kimya" sözünün sələfi ola bilər.

Digər tədqiqatçılar "kimya" anlayışının mənşəyini Misirin qədim adı ilə əlaqələndirirlər. "Kömi" ("kümi") sözü ölkənin öz adı kimi işlənirdi, bundan başqa, qaratorpaq – məhsuldar Nil vadisi lilinin torpağı mənasını verirdi (maraqlıdır ki, oxşar söz olan "humus" latın dilində "torpaq" deməkdir). Bu nöqteyi-nəzəri elmlərin tarixilə məşğul olmuş məşhur fransız kimyaçısı Marselen Bertlo və onun əməkdaşları müdafiə edirdilər. Onlar təsdiq edirdilər ki, "kimya" yerin təkini öyrənən biliklər sahəsidir.

Hətta belə bir cazibədar fərziyyə irəli sürülürdü ki, "kimya" sözü qədim çin dilində "qızıl" mənasını verən "kim" sözündən yaranmışdır.

Müasir kimya məfhumuna bu və ya digər dərəcədə daha yaxın olan "kimeya" sözünü IV əsrin ikinci yarısında ilk dəfə olaraq yunan filosofu və təbiətşünası Zosima Panopolitanski (o, Misir şəhəri Panopolisdə anadan olmuşdur) işlətmişdir. Həmin anlayışla Zosima "şirənin məhlula çıxarılması", "meyvə şirəsindən spirtli içki hazırlanması" proseslərini adlandırmışdır.



Kiprdə əridilmiş mis. Misin latınca adı (cuprum) adanın adından (*lat.* "Cyprus") götürülmüşdür.

HANSI KİMYALAR VARDIR

Maraqlıdır neçə kimya vardır? Əlbəttə ki, bir. Bəli, təbiətşünaslığın ayrıca bir hissəsi olan – vahid kimya mövcuddur. Bəs qeyri-üzvi kimya, üzvi kimya, fiziki kimya, analitik kimya? Bunlar isə kimyanın ayrıca bölmələridir və hər biri öz tədqiqat obyektinə malikdir. Hər bir bölməyə həsr olunmuş çoxlu sayda ədəbiyyat mövcuddur. Kimya tədris müəssisələrində onların hər birinə aid mühazirə kursları oxunur.

Bu "dördlük" kimya elminin müasir təsnifatının fundamental əsası kimi qəbul edilir. Bununla belə, kimya tarixi göstərir ki, dörd böyük kimya "qaya"sı daha kiçik fraqmentlərə parçalanır. Elmi dildə bu proses *diferensiallaşma* (*lat.* "differentia" – "fərq" deməkdir) adlanır.

Qeyri-üzvi kimya və üzvi kimyada diferensiallaşma tədqiqatın maddi obyektinə görə aparılır. Belə ki, qeyri-üzvi kimyada elə sahələr yaranmışdır ki, onların əsas məqsədi ayrı-ayrı sinif birləşmələri, konkret elementləri və ya onların müəyyən məcmusunu öyrənməkdir. Məs., turşular, əsaslar, karbidlər, hidridlər, nadir torpaq elementləri, transuran elementləri, təsirsiz qazlar, fosfor birləşmələri, flüor birləşmələri, silisium birləşmələri və s.

Üzvi kimyada müxtəlif siniflərə aid olan birləşmələrin dəqiq tədqiqat sahəsi müəyyən olunur: açıqzəncirli birləşmələr (atsiklik birləşmələr); qapalı zəncirli birləşmələr, o cümlədən alitsiklik, aromatik, heterotsiklik birləşmələr; terpenlər, təbii birləşmələr kimyası; neft kimyası və s. Bu, "rahatlıq üçün" edilən parçalanma deyil, mühüm dərketmə zərurətidir.

Diferensiallaşmanın sərhədini müəyyən etmək çox çətindir. Obrazlı şəkildə desək, kimya artıq çoxüzlü və çoxəlli orqanizmə bənzəyir. Onu daima şaxələnən ağaca da bənzədirlər.

Digər iki fundamental kimya – fiziki kimya və analitik kimya ilə vəziyyət bir qədər çətindir. Fiziki kimya tarixən biliklərin müxtəlif "bəzəkli hissələri"ndən təşkil olunmuşdur. Kimyəvi reaksiyaların istilik effektinin tədqiqi kimyəvi termodinamikanın yaranmasına səbəb oldu.

Elektrik cərəyanının təsirilə baş verən reaksiyaların öyrənilməsi elek-



Qeyri-üzvi kimyanın yaradıcılarından biri Yens Yakob Berselius.



Fiziki-kimyəvi analiz metodunun yaradıcısı, akademik Nikolay Semyonoviç Kurnakov (1860-1941).

KİMYA VƏ "İNFORMASİYA PARTLAYIŞI"

Əsr yarım əvvəl belə, gənc kimya elmi kifayət qədər sürətlə inkişaf edirdi. Bəzi məlumatlar geniş tədqiqatçılara məlum olana qədər artıq köhnəlirdi. Amma kimyanın bütün müvəffəqiyyətlərini izləməyə real imkan hələ var idi. Bəzi alimlər kimyanın bütün uğurlarını izləyə bilirdilər. Belə alimlərdən biri Yens Yakob Bertselius idi. 30 il ərzində o müxtəlif ölkələrdə aparılan kimyəvi tədqiqatları özündə əks etdirən "Kimya və fizikanın uğurlarına dair illik məlumat"ını çap etdirdi. Bu nəşrin hər bir nüsxəsi bir ildə əldə edilən kimyəvi məlumatların özünəməxsus ensiklopediyası idi. Ölümündən qabaq (1847) o bu məlumatların toplanmasını dayandırdı. Bu hal təkcə onun xəstəliyilə əlaqədar deyildi, həm də artıq onları toplamağı çətdırmırdı.


Jahres-Bericht
über
die Fortschritte
der
physischen Wissenschaften
von
Jacob Berzelius.
Aus dem Schwedischen übersetzt
von
F. Wöhler.
Tübingen,
bei Heinrich Laupp
1832.

Y.Y.Bertseliusun "Kimya və fizikanın uğurlarına dair illik məlumat"ının titul vərəqi. 1832-ci il nəşri.

XVII-XVIII əsrlərdə belə məlumatları artıq sanballı foliantlardan (böyük həcmli kitab) almaq olardı. Buna misal olaraq 1675-ci ildə fransız alimi Nikola Lemerinin "Kimya kursu" kitabını göstərmək olar. Kimyaya dair bəzi məlumatlar azsaylı elmi jurnallarda dərc edilirdi. Kimyaya aid ilk belə jurnal 1778-ci ildə Almaniyada çap edilmişdir.

XIX əsrin ikinci yarısından artıq kimyanın konkret sahələrinə aid jurnallar nəşr edilməyə başladı. Yeni kimyəvi nəşrlər sanki kimyada baş verən diferensasiya, hibridləşmə və inteqrasiya kimi proseslərin özünəməxsus güzgüsü idi. XXI əsrin əvvəllərində dünyada 15 minə yaxın jurnal kimyadan məqalələr çap edirdi. Hər il dünyada kimyaya dair tədqiqatlara həsr edilmiş 700 minə yaxın nəşrlər çap olunur.

Kimyaya dair dövri nəşrlərin bolluğu onların hamısı ilə tanış olmağa imkan vermirdi. Bu nəşrlər müxtəlif dillərdə çap olunur və aydındır ki, hər kimyaçı da poliqlot deyil. Bundan başqa kimyaya dair bir çox məlumatlar digər elmi sahələrə aid jurnallarda çap olunur. Hələ XIX əsrin əvvəlində ayrı-ayrı elmi istiqamətlərə dair ilk icmallar dərc edilmişdi. 1907-ci ildə dünya miqyaslı Amerika jurnalı olan "Chemical Abstracts"ın ilk nömrəsi işıq üzü gördü. Rusiyada 1953-cü ildən "Химия" referativ jurnalı nəşr edilir.

Yenidən Amerika açmağın mənası yoxdur. Bu səbəbdən kimyaçı hər hansı bir tədqiqata başlamazdan öncə baxılan sahədə ondan əvvəl aparılmış tədqiqatlarla tanış olmalı və təkrarçılığa yol verməməlidir. İlk olaraq o, yaxın dövrün kəşfləri ilə tanış olmalı, sonra isə daha əvvəl çap olunmuş kəşflərə göz gəzdirdikdən sonra, artıq laboratoriyada nə ilə məşğul olacağını özü üçün müəyyənləşdirməlidir.

Bu, əlbəttə ki, ideal haldır. Lakin həmişə belə olmur. Əksər hallarda təcrübəni hər hansı "ədəbiyyat hazırlığı" olmadan aparmaq daha asandır.

Çünki məlumatların referativ və digər jurnallarda axtarılmasına daha çox vaxt gedir, nəinki təcrübənin qoyulmasına. Burada qəribə bir şey yoxdur. Hələ 1975-ci ildə hesablanmışdır ki, dünyada hər dəqiqədə kimyaya aid bir məqalə dərc edilir. Bu isə bir saatda 60, bir gündə isə 1440 məqalə edir. Fərz edək ki, hər məqalə 2 səhifədən ibarətdir. Deməli, hər gün dünyanın kimya salnaməsinə 2880 çap vərəqi əlavə olunur. Burada heç bir əlavə izaha ehtiyac yoxdur. İnformasiyanın belə artımını heç bir referativ jurnal özündə əks etdirə bilməz.

Elm və texnikanın bütün sahələrində yaranmış belə vəziyyətə informasiya partlayışı deyilir.

Vaxt var idi ki, kimyaçılar məlumat qıtlığından şikayətlənirdilər, indi isə bu məlumatlar içərisində onlar sanki boğulurlar. Kimyanın inkişafına heç nə mane ola bilməz. Ona görə də vəziyyətdən çıxış yolu arayıb-axtarmaqdır.

Bu halda kimyadan ekspress məlumatlar – gündəlik ixtisaslaşmış kimya qəzetlərindən istifadə kömək edər. Kompüterlər köməyə çatır. Onlar öz yaddaşlarında tədqiqatçını maraqlandıran məsələlərə dair məlumatlar və biblioqrafiya saxlayır. Bəzi kimya jurnalları elektron versiyaya malikdir. Bu isə müasir kimya elminin daha bir xarakterik cəhətidir.

trokimyanı yaratdı. Əksər reaksiyalar maye mühitdə baş verir. Buradan da "məhsullar" haqqında elm meydana gəldi. Kimyəvi reaksiyaların sürətinin və mexanizminin tədqiqi kimyəvi kinetikanı formalaşdırmışdır. Buraya "termodinamika"nı da əlavə edə bilərik. Bütün bu kimya sahələri "fiziki kimya" elmi adı altında birləşdi.

Analitik kimyanın predmeti haqqında mübahisələr hələ də davam edir. Öz nəzəriyyəsi və metodları ilə fiziki kimyanın nəzəri əsasları olan – maddələrin kimyəvi tərkibinin öyrənilməsi ayrıca bir elmdir, yoxsa analitik kimya digər kimyalara "xidmət edən"dir?

Dəqiq və mükəmməl analizsiz kimya "kor"dur. İstənilən kimyəvi sintez analizlə yoxlanılır. Müasir texnologiyalar üçün zəruri olan yüksək təmiz maddələrdəki cüzi qarışıqlar belə analitik metodlarla təyin edilir.

Analitik kimya əsasında yeni bir fənn – kimyəvi diaqnostika yaranmışdır. Kimyəvi diaqnostika elə bir metodlar məcmuəsidir ki, onun köməyilə baş verən kimyəvi reaksiyaların xüsusiyyətini və əmələ gələcək maddələrin xassələrini təyin etmək olar. Diaqnostika mütəxəssisinin vəzifəsini xüsusi cihazlar – kimyəvi sensorlar ("hissedicilər") yerinə yetirir. Bu sensorların imkanları genişdir. Belə ki, sensorlar əsasında elə bir cihaz yaradılmışdır ki, onun köməyilə qaz qarışığı olan 100-ə yaxın müxtəlif qazı təyin etmək olar.

Analitik kimya öz metodlarının çoxunu həm fizika və həm də kimyadan götürmüşdür. Hazırda fiziki üsullar birinci plandadır. Bunlar ilk növbədə aşağıdakı metodlardır: optik spektroskopiya (görünən, ultrabənövşəyi və infraqırmızı sahələrdə); rentgen quruluş analizi; radiospektrometriya (elektron və nüvə-maqnit rezonansı); kütlə-spektrometriyası; radioaktiv indikatorlar üsulu; radioaktivləşmə analizi və s.

Qeyri-üzvi kimya və üzvi kimyanı, çox vaxt, sadəcə olaraq "qeyri-üzvi" və "üzvi" adlandırırlar. Ənənə olaraq qəbul edilmişdir ki, qeyri-üzvi kimyanın maraq dairəsi – dövri sistemin bütün elementləridir.

Üzvi kimya isə karbonun milyonlarla birləşmələri (karbonun çox az törəmələri qeyri-üzvi maddələrdir) əhatə edir. Karbonsuz üzvi maddələr yoxdur. Onların tərkibinə bir neçə element də daxildir: azot, oksigen, hidrogen (həmin elementlər karbonla birlikdə "üzvigen" adlanır). Üzvi birləşmələrin tərkibinə, həmçinin kükürd, halogenlər, fosfor və digər elementlər daxil olur.

Qeyri-üzvi kimya – kimya elmləri içərisində ən qədimidir. Hələ XVIII yüzillikdə o, mineral kimya adı altında mövcud idi. Üzvi kimya isə nisbətən yeni elmdir. Kimyanın ayrıca bölməsi kimi o, XIX əsrin birinci yarısında təşəkkül tapmışdır.

Ümumiyyətlə, üzvi kimya ilə qeyri-üzvi kimya arasında mütləq sərhəd qoymaq olmaz. Məs., sadə birləşmə olan sianid turşusunu (HCN) götürək. Sianid turşusu hansı kimya sahəsinə aid edilməlidir: qeyri-üzvi kimyaya, yoxsa üzvi kimyaya? Belə ki, o, üzvigen maddələrdən təşkil olunduğu üçün üzvi maddədir. Ancaq onun duzları – sianidlər ta qədimdən qeyri-üzvi maddələrə aid edilir. Bu və buna oxşar digər maddələr (məs., karbonat turşusu və onun duzları, karbon qazı, dəm qazı və s.) göstərir ki, qeyri-üzvi kimya ilə üzvi kimya arasında dəqiq sərhəd yoxdur.

Qeyri-üzvi kimya ilə üzvi kimyanın "yolayrıcı"nda iki sərbəst kimya fənni meydana gəldi. Birincisi, koordinasiya kimyası – üzvi fraqmentlər (liqandlar) saxlayan kompleks birləşmələr kimyası, ikincisi, element-üzvi birləşmələr (o cüm-


Görkəmli rus üzvikimyaçısı akademik Aleksandr Nikolayeviç Nesmeyanov (1899-1980) Rusiya EA-nın Element-Üzvi Birləşmələr İnstitutu onun adını daşıyır.


Rus analitik kimyasının lideri akademik İvan Pavloviç Alimarin (1903-1989).

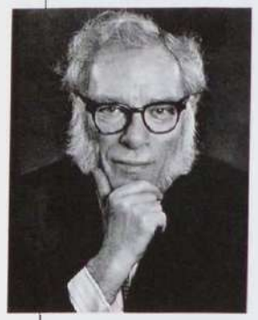


Görkəmli rus biokimyaçısı akademik Aleksey Nikolayeviç Bax (1857-1946). Rusiya EA-nın Biokimya İnstitutu onun adını daşıyır.

lədən, metal-üzvi birləşmələr) kimyası. Bunlar hibrid kimya fənlərinə misaldır. Hibridləşmə anlayışından elmlərin müasir təsnifatında geniş istifadə olunur. Müxtəlif tədqiqat sahələri birləşərək əvvəllər elmə məlum olmayan yeni sahələr meydana çıxarır – radiokimya, radiasiya kimyası, plazmakimya və s.

Bu hələ hamısı deyildir! Elə ümumi elm sahələri vardır ki, onlar müxtəlif təbiət elmlərinin qarşılıqlı təsirindən yaranmışdır. Belə qarşılıqlı təsiri inteqrasiya (*lat.* "inteqratio" – "təsisetmə", "təkmilləşmə" deməkdir) adlandırmışlar. Ən qədim və ən mühüm "inteqrasiya" elmlərinə geokimya və "biokimya" aiddir. Biokimya elmi hazırkı elmi tədqiqatların zirvəsində dayanır və o, "bio-üzvi" və "bioqeyri-üzvi" kimi kimya sahələrinə ayrılır.

KİMYA TARİXİ NƏ ÜÇÜN LAZIMDIR?



Rusiyada anadan olmuş məşhur amerikalı yazıçı-fantast Ayzek Azimov (İsaak Azimov, 1920-1992) ixtisasca biokimyaçı olmuşdur.



Nüvə silahlarının atmosferdə, kosmik fəzada və suyun altında sınaqlarını qadağan edən müqaviləyə həsr olunmuş poçt markası.

Məşhur amerikan fantastı, ixtisasca biokimyaçı olan Ayzek Azimov 1964-cü ildə İngiltərədə çap edilmiş "Adding a Dimension" ("Daha bir ölçü") kitabında yazırdı: "Elmin tarixi vacib həqiqətləri dərk etməyə kömək edir". Kitaba yazdığı ön sözdə ibrətamiz bir rəvayət danışırdı: "Bir dəfə mən məşhur elm tarixçisi ilə yaxından tanış oldum. Onun ixtisası, məncə, müasir elmin işıq saçmadığı ucqar, soyuq bir vilayətə ömürlük sürgünə bənzəyirdi. Onda isə mən, cavan kollec müəllimi olaraq bu günəşin şüaları altında isinirdim. Demək olar ki, mən bütün həyatım boyu azsam da, belə səviyyədə çox az olub. Mən elmi öyrənmək üçün çalışırdım, o isə bunu həyata keçirmək üçün düzgün olan yolu seçmişdi. Məni aldadan və inandıran illüziya ondan ibarət idi ki, elmdə ən qiymətli nə varsa onun qarşısında idi, qalan nə varsa öz ömrünü artıq yaşamışdı. Məgər bu belədir? Məgər hər il ağacı örtən cavan yaşıllıq tam ağac deməkdirmi? Kötük, budaqlar. Bax, budur. Ağaca həqiqi möhtəşəmlik verir ki, nəticədə yarpaqlar yaşayır. Ən möhtəşəm, inqilabi elmi kəşflər heç vaxt boş yerə yaranmır.

Nyuton demişdir: "Əgər mən gələcəyi görürəmsə, bu o deməkdir ki, mən nəhənglərin çiynində dayanmışam". Keçmişdəkiləri öyrənmək elmi yeniliyi inkar etmir, əksinə, onu daha dəqiq qiymətləndirməyə imkan verir. Razılaşın ki, qönçənin uzadılmış çəkiliş hesabına yavaş-yavaş açılmasını görmək, fotoşəkildə onu açılmış çiçək kimi seyr etməkdən daha həyəcanlandırıcıdır.

Yarpaqların altındakı kötüyə birləşib torpağın altına gedən budaqları görməyi öyrənin. Və sizin qabağınızda əbədi, canlı, eyni zamanda dəyişən və daimi elm ağacı dayanır. Elmdə real fikir o zaman yaranır ki, ona bütün nəsillərin işinin nəticəsi kimi baxılır. Hər bir elmi ideya gərgin çalışmaların nəticəsidir ki, bu da kiminsə əməyinin məhsuludur və siz həmin insanı tanımayınca, onun hansı ölkədə yaşaması, necə işləməsi, onun nəyi həqiqət sayması, nədə səhv etməsini bilməyincə bu və ya digər fakt və elmi tezisləri, ideyaları dərk edə bilməzsiniz..."

Azimov sonra yazırdı: "Əgər elm ilahi kəşf deyilsə, insan ağlının məhsuludursa, onun sonrakı inkişafı da labüddür. Əgər elmi qanun əbədi həqiqət sayılmırsa, deməli, bunun üçün tələbat yaranarsa dəyişilə bilər. Elmi həqiqət özündə sonrakı təkmilləşməni formalaşdırır".

Azimov o stereotiplərə, xüsusilə, bəzi alimlərə daha çox diqqət yetirirdi. Onlar insan cildində şeytan (ilk atom bombaları partladıqdan sonra) və mənəviyyatsız, ruhsuz, canlı (məs., heyvanlar üzərində ilk klonlaşdırma işi aparıldıqdan sonra) "eqoist" hesab edirdi. Belə alimlərə heç nə olmur, onlar öz elmi fəaliyyətlərini daha sürətlə davam etdirirlər. Daha pisi odur ki, belə alimlər günahsız simasında kənarda qalır. Alimlər də adi insanlardır, onlar da səhv edə bilər və öz yanlış fikirləri uğrunda inadcıl mübarizə aparmağa qadirdirlər. Lakin ayrı-ayrı nümayəndələrin səhvləri hesabına bütün elm məhv ola bilməz.

Azimov öz kitabının ön sözünü bu sözlərlə bitirmişdir və onların altından hər bir alim imza ata bilər: "Fərziyyələr və yanlışlıqlar, açıqlama və həqiqətlə gizlənpaç oyunları yüz il bundan öncə aşkar edilə bilərdi, lakin şişirdilmiş avtoritetlər və tacsız "peyğəmbərlərin" gizli fikirləri buna maneə törədərək mübarizəni daha riskli, nəticəni isə qeyri-müəyyən edirdi. Elm tarixində çətinliklərin nəticəsi olaraq indiki elmi uduşlar bizim üçün daha qiymətli olur.

Daha səmimi olaq. Bəzən hamı belə fikirləşir. Bəs bunlar nəyə lazımdır? Olmaz ki, biz artıq digərləri tərəfindən tapılmış həqiqətlərdən hazır şəkildə istifadə edək? Əslində bu belədir, lakin başqalarının artıq sərf etdiyi zamana biz qənaət etməklə özümüz üçün vaxt qazanmırıq. Nə mənası var ki, səhər tezdən durub, bütün günü sahildə balıq tutaq, əvəzində yuxudan duran kimi dükandan balıq sifariş etmək daha yaxşı olar. Öz etüdlərimi yazanda mən bu haqda fikirləşirdim və bununla mən ümidsizliyə qapılıram ki, elmin keçmişi onun gələcəyini zənginləşdirmir".

Təxminən bu haqda, lakin başqa sözlərlə məşhur üzvi-kimyaçı O.Y.Oxlobıstin "Tarixsiz yaşamaq olarmı?" məqaləsində (1983-cü ildə çap edilmişdi) yazırdı: "Tələbələrə tövsiyə olunan dərsliklərin çoxunda elm tarixi haqqında heç nə yazılmır. Akademik A.N.Nesmeyanov indiki dövrdə ən yaxşı kitablardan sayılan C.Roberts və M.Kaserionun "Üzvi kimyanın əsasları" dərsliyinə ön sözdə deyirdi: "Kitabda çatışmazlıq onun tarixdən kənarda qalmasıdır. Müəlliflər üzvi kimyaya, əsasən, müasir aspektdən baxmışlar. Onlar üzvi kimyanın inkişaf ardıcıllığını verməyə çalışmamış, onun inkişafını müəyyən yer və şəxsiyyətlərlə bağlamamışlar.



Beynəlxalq Atom Enerjisi Agentliyinin 25-illiyinə həsr olunmuş poçt markası.

◄ "Vasiliy Valentinin on iki açarı" illüstrasiya olunmuş traktatından qravüra. Qravüraçı M.Merian. 1599-cu il.

▼ Əlkimyaçıların "Lal kitab" qravürasından. "Pyer Savuare" nəşriyyatı.







"Kimyanın ümumi tarixi"nin üz qabığı.

O.Y.Oxlobıstin də sonradan "Yerə və şəxsiyyətə..." müraciət etmişdir. Bu elmin ruhunu, romantikasını və elmi yaradıcılığın psixologiyasını başa düşməyə imkan verir. Həmçinin O.Y.Oxlobıstin "Kimya ideyalarının həyat və yaradıcılığı" adlı kitab yazmışdır. "Üzvi kimyanın tarixi" oçerki (M., Hayka, 1989) çap edilmişdir.

Müasir kimyaçı, xüsusilə, tələbə üçün kimya tarixi kitabları çox məhduddur. Əgər o öz mövzusu ətrafında olan işlər barəsində, xüsusilə o işlərin tarixi haqqında biliklər qazansa daha maraqlı olardı. Elmi baxışların formalaşmasında alimin şəxsiyyəti də rol oynayır. İngilis kimyaçısı Cozef Uilyam Mellor (1869-1938) bu mövzuya daha ciddi yanaşmış, qeyri-üzvi kimya və nəzəri kimyanın klassik məlumat kitabçasının müəllifi olmuşdur. O, bir neçə onilliklər bundan əvvəl on altı cildlik kitabının ilk səhifəsində yazırdı: "Böyük kimya ordusunun bütün əsgərlərinə həsr edirəm, onların adları yaddan çıxsa da, işləri göz qabağındadır".

Lakin bütün adlar unudulmayıb. Elmin şərəfini İ.Nyuton, M.V.Lomonosov, A.Eynşteyn, İ.P.Pavlov kimi titanlar, bir çox fiziklər, kimyaçılar, bioloqlar və başqa elmlərin nümayəndələri təmsil edir. Bir çox kimyaçıların adları reaksiya və qanunların adlarına ömürlük bağlanmışdır. Hər bir kimyaçı tələbəyə bunlar tanışdır: Vittiq və Vaqner, Dils-Alder və Kijner-Volf, Reformatski və Meyer-veyn-Pondorf, Çuqayev və Çiçibabin reaksiyaları, Bekman və Arbuzovun yeni qruplaşmaları, Klayzen kondensasiyası və Buvo-Blan metodu ilə hidridləşmə, Vudvord-Xofman və Markovnikova qaydası, Qrinyar və Şveyser reagentləri, Kotton effekti, Qammed və Tafta konstantı, Kolbe elektrosintezi... Bunu demək kifayətdir ki, K.V.Vasuro və Q.Ł.Mişenkonun "Üzvi kimyanın adlı reaksiyaları" (M., Химия, 1976) adlı məlumat kitabında 755 adlı reaksiya, 92 adlı modifikasiya, 35 adlı metodlar göstərilmişdir. Kimya tarixini öyrənərkən maraqlı faktlarla qarşılaşırıq. Məsələn, Rusiyada 1727-1747-ci illərdə yaşamış kimyaçı, botanik və səyahətçi İohan Georq Qmelin (1709-1755) 1945-ci ildə M.V.Lomonosovun kimya kafedrasından imtina edərək, doğma alman şəhəri Tübinqenə qayıtmışdır. Qmelinə Sibirin təbiəti və canlı aləmi haqqında ilkin dəqiq bilgilər məlum idi. İohan Georq məşhur alman alimləri ailəsindəndir. Onun qardaşı oğlu Samuil Qotlib Qmelin (1745-1774) Peterburq Elmlər Akademiyasının dəvəti ilə Rusiyada səfərdə olmuşdur; onun nəslindən olan məşhur kimyaçı Leapold Qmelin (1788-1853) ilk dəfə Qmelin duzu – qırmızı qanlı duz əldə etmiş və qeyri-üzvi kimya üzrə məlumat kitabçasını yazmışdır. Hazırda bütün dünyada kimyaçılar bu mənbələrdən istifadə edirlər.

Hətta bəzi müasir kimya mütəxəssisləri: Dmitriy İvanoviç Mendeleyev ailənin 17-ci uşağı olmuş, Nikolay Nikolayeviç Zinin isə erkən yaşlarında yetim qalmışdır. Mendeleyevin işləri ilə tanış olmayanlar onun "40 dərəcəli araq kəşfi" uydurmasına inanırlar.

Daha maraqlı bir tarixçə: Moskvada Politexnik Muzeyi 1872-ci ildə Politexnik sərgisi bazasında I Pyotrun (1682-1725) anadan olmasının 200 illiyi şərəfinə yaradılmışdır. Sərginin əsasını qoyan İ.P.Arxipov sonradan muzeyin texnologiya şöbəsinin müdiri olmuşdur. Çoxlarına məlum deyil ki, kimyaçı-texnoloq İvan Pavloviç Arxipov (1839-1897) zadəgan olmuş, onun magistr dissertasiyası "Dərbənd boyaotunun boyaq maddələri haqqında", doktorluq dissertasiyası "Ultramarin haqqında" (bu onun elmi maraqlarının istiqamətini göstərir) olmuş;



İ.P.Arxipov – kimyaçı-texnoloq, Moskva Politexnik Muzeyinin texnologiya şöbəsinə rəhbərlik etmişdir.

o, Xəzər dənizindən Qara dənizə neft kəmərlərinin çəkilməsinin mümkünlüyünü öyrənirdi (bu mövzu hal-hazırda da aktualdır).

Bu bölmədə biz bir neçə kimyaçının qısaca bioqrafiyasından danışdıq. Maraqlananlar isə daha geniş şəkildə kimya tarixi kitablarından öyrənə bilərlər. 1200 kimyaçı haqqında yığcam məlumatlara V.A.Volkova, E.V.Vonsk və Q.İ.Kuznetsovun "Dünyanın görkəmli kimyaçıları" (M., Высшая школа, 1991) adlı məlumat kitabında rast gəlmək olar. Yeri gəlmişkən, bu kitabın köməyilə əvvəl və hal-hazırda yaşayan kimyaçıların orta ömrünü bilmək olar. Məlum olmuşdur ki, onların çoxu uzunömürlüdürlər.

TARİXİ "RƏFLƏRƏ" NECƏ DÜZMƏK OLAR?

Kimya elminin müstəqil bir elm kimi formalaşmasının zəmini XVII əsrə və XVIII əsrin birinci yarısına təsadüf edir. Həmin dövrlərdə kimya tarixinə dair ilk əsərlər meydana çıxır. Bu əsərlərin müəllifləri aydınlaşdırmağa çalışırdılar ki, kimyaya dair biliklər necə toplanmışdır və inkişaf etmişdir.

Onore de Balzakın hikmətli bir cümləsini yada salaq: "Tarixin tikişsiz geyimlərini istənilən kimi biçmək olmaz". Bu cümlə ilə çətin ki, razılaşmayasan! Lakin tarixi əsərlərdə biz daima "zaman", "dövr", "mərhələ" kimi məfhumlara rast gəlirik. Vahid tarix ayrı-ayrı zaman intervallarına bölünür. Belə bir metodoloji üsul zəruridir, çünki tarixi analizi müəyyən bir dövrə aid etmədən aparmaq mümkün deyildir.

Alman alimi German Kopp XIX əsrin məşhur kimyaçısı olmasa da, kimya tarixçiləri arasında fəxri yer tuturdu. Kopp dörd cildlik "Kimyanın tarixi" (1843-1847) monoqrafiyanın müəllifidir. Bu klassik monoqrafiya qədim dövrdən XIX əsrin ortalarına kimi kimyada baş vermiş təkamülü özündə əks etdirir.

Koppa görə ayrı-ayrı dövrlərdə kimyanın inkişafı həmin dövrdə hakimlik edən ideyanın təsiri altında baş vermişdir. O, beş belə dövr ayırmışdır: a) nəzəri cəhətdən izah olunmadan empirik biliklərin toplanması dövrü (qədim dövrdən bizim eranın IV əsrinə qədər); b) əlkimya dövrü (IV-XVI əsrin əvvəli); c) yatrokimya və ya "müalicə kimyası" dövrü (XVI əsrin ikinci rübü – XVII əsrin





XIX əsrin əvvəllərinə qədər istifadə olunan əlkimya simvolları.

ortası); ç) ilk kimya nəzəriyyəsinin – "floqiston" nəzəriyyəsinin yaranması və hökm sürməsi dövrü (XVII əsrin ortası – XVIII əsrin üçüncü rübü); d) miqdari tədqiqatlar dövrü (XVIII əsrin axırıncı rübü – XIX əsrin 40-cı illəri).

Digər alimlər Koppun bölgüsünü qəbul etsələr də, tarixi özünəməxsus formada "rəflərə" düzməyə çalışırdılar. Hər bir müəllifin "paltar biçməyə" öz baxışı vardır.

Biz də ayrı-ayrı tarixi məqamları yerbəyer etməliyik. Bu bizə kimya biliklərinin yaranması, təşəkkül tapması və inkişaf etməsi qanunauyğunluqlarını dəqiq təsəvvür etməyə kömək edər. Xüsusən ona görə ki, XVII əsrdən başlayaraq kimya tarixində son dərəcə maraqlı xüsusiyyətlər müşahidə olunur. Yüzilliklərin sonunda kimya elminin nəzəri və təcrübi sahələrdə əldə etdiyi fundamental nailiyyətlər sayəsində inqilabi dəyişikliklər baş verir. Kimya sanki yeni "geyimlərə" bürünür: biliklər daha yüksək keyfiyyət və kəmiyyət səviyyəsinə keçir.

KİMYA QƏDİM DÖVRDƏN XVII ƏSRƏ QƏDƏR

BELƏ İŞLƏR VAR İMİŞ...

Kimya nə vaxt meydana gəlmişdir? Hətta kimya yox, ilk kimyəvi biliklər? Bu suala cavab axtarmağın mənası yoxdur. Artıq ibtidai insan yemək hazırlamaq üçün oddan istifadə etdikdə, ilkin "kimyəvi vərdişlərlə" tanış olmuşdur.

Kimyanın da digər təbiət elmləri kimi meydana gəlməsi həyatın tələbləri ilə əlaqədar idi. İnsanlar daimi olaraq müxtəlif kimyəvi proseslər (yanma, həll-



Aptekçi. Çörəkbişirən. J.Ammanın qravüraları. 1568-ci il.



olma və s.) haqqında məlumatlar toplayır və onlardan istifadə edirdilər. Metalların əridilməsi, boyaların və kosmetik vasitələrin hazırlanması, şüşənin, çini qabların və tikinti materiallarının istehsalı, çörəkbişirmə, şərabçılıq – bütün bunlar kimi kimyəvi biliklərin tətbiq edildiyi qədimi sahələrin tam siyahısı deyildir. Praktik məqsədlər üçün müxtəlif metodların, üsulların və reseptlərin işlənib hazırlanması və tətbiqini tarixçilər "kustar kimyası" adı altında birləşdirirdilər.

HƏDƏR YERƏ GETMƏYƏN ZAMAN

Elmlərin əvvəlki inkişaf tarixinə nəzər saldıqda "mədəni" XVIII əsr bir qədər təkəbbürlü görünür. "Mən bu fırıldaqçı əlkimyaçıların vurduqları ziyanı qiymətləndirmək istəməzdim... Bircə onu qeyd etmək istərdim ki, Paraselsin dövründən bu günə qədər vətənimizdə baş vermiş müharibələrdən heç biri bu insanlar qədər ziyan vurmamışdır". 1734-cü ildə alman kimyaçısı Georq Ştal əlkimyaçılara belə bir hiddətli lənət yağdırmış-

KİMYANIN BAŞLANĞICI

XX əsrin 60-cı illərində Cənubi Türkiyədə çox maraqlı arxeoloji tapıntılar əldə edilmişdir. Neolit dövrünün yaşayış məntəqəsi olan Çatal-Hükdə (b.e.ə. VII-VI əsrlər) misdən və qurğuşundan hazırlanmış müxtəlif alətlər, həmçinin əritmə sobasının qalıqları tapılmışdır. Yaşayış məntəqəsində 7 minə yaxın adam yaşayırdı. Məntəqədə planlı şəkildə tikilmiş evlər və sitayiş tikililəri var idi. Mineral boyalarla işlənmiş çoxlu sayda mürəkkəb çoxrəngli divar yazıları tapılmışdır. Belə inkişaf etmiş mədəniyyətli qədim məntəqənin mövcud olması ondan xəbər verir ki, 10 min il bundan əvvəl insanlar müəyyən kimyəvi biliklərə malik olmuşlar.

Ura şəhərində qazıntı işləri aparılarkən Cənubi Çaylararasında tapılmış metal əşyalardan ən qədimi b.e.ə. IV əsrə aiddir. Tapılan nizə tiyəsi sink və arsen qarışığı olan misdən hazırlanmışdır. Bundan əlavə Ura şəhərində həmin dövrə aid şüşə muncuqlar da tapılmışdır. "Ən qədim" Misir şüşə muncuqları b.e.ə. 2500 ilə aiddir.

1872-ci ildə Fivdə b.e.ə. XVI əsrə aid olan qədim Misir "Ebers papirusu" (tapıntının müəllifi, alman misirşünası Georq Ebersin adı ilə bağlıdır) tapılmışdır. Bu papirusun üzərində dərman maddələrinin hazırlanma resepti yazılmışdır. Burada həmçinin bitki mənşəli məhsulların bişirilməsi, sıxılması, qıcqırdılması, ekstraksiya edilməsi və süzülməsi əməliyyatları təsvir edilmişdir. Memfisdə tapılmış "Bruqş papirusu"nda da (b.e.ə. XIV əsr) əczaçılığa dair reseptlər aşkar edilmişdir. Bu iki əlyazmanı ən qədim kimyəvi yazılara aid etmək olar.



Alcığaz. Son tunc dövrü (təqr. b.e.ə. XIV əsr). Mçxeta şəhərindəki qazıntı. Gürcüstan.



"Ebers papirusu"ndan fraqment. B.e.ə. XVI əsr.

dır. Həmin dövrdə Avropada belə "fırıldaqçılar" az deyildi. German Kopp XVIII əsrin 30-cu illərinə aid olan bir mahnıdan aşağıdakı maraqlı bir bəndi misal gətirirdi.

İndi hamı əlkimyaçı olmaq istəyir:
Cavan, hətta qoca, həm də axmaqdan da axmaq,
Saray müşaviri, dəllək, əsgər,
Rahib, hətta keşiş, həm də vəkil.

Xoşbəxtlikdən kimya və əlkimyanı adlarından başqa heç bir ümumi cəhət birləşdirmir. Lakin bu ona bənzəyir ki, "az tanınan ağıllı və düşüncəli qız, ədabazlığı və cəfəngiyatı ilə məşhur olan ananın adını daşıyır". Bu sözlər Ştalın müasiri, fransız kimyaçısı Pyer Makyora məxsusdur.

XIX əsrin məhşur kimyaçısı Yustus Libixin fikri belə idi: "Təcrübələr qoymağa məcbur edən hər bir fərziyyə insanda inadkarlıq aşılayır, təfəkkürü inkişaf etdirir. Belə fərziyyələr elmin böyük nailiyyət-



Əlkimyaçıların karikaturası. XVI əsrə aid qravüra.

Azərbaycan Respublikası Prezidentinin İşlər İdarəsi
PREZİDENT KİTABXANASI

BÖYÜK PLİNİY (23 və ya 24–79)



Qədim Roma alimi məşhur Böyük Pliniy haqqında onun qardaşı oğlu, heç də az məşhur olmayan kiçik Pliniy belə demişdir: "Elə bir yer yoxdur ki, o oranı alimin məşğul olması üçün əlverişsiz saysın, elə bir vaxt yox idi ki, həmin vaxtdan o, oxumaq və yazmaq üçün istifadə etməsin".

Gənc yaşlarında Qay Pliniy Sekund legioner taleyi yaşamışdır. O, bir çox müharibələrdə iştirak etmiş, Avropanın müxtəlif yerlərində olmuş, hətta Afrikada da xidmət etmişdir.

Uşaqlıqdan Pliniyə çox qəribə müşahidəçilik qabiliyyəti və hər şeyi öyrənmək marağı xas idi. Onda erkən dövrdən gördüklərini və eşitdiklərini təsvir etmək xüsusiyyəti yaranmışdı. Biz heç vaxt bilməyəcəyik ki, onun nə qədər əsəri vardır. O, əsərlərini hərb sənətinə, ritorikaya, qrammatikaya həsr etmişdir. Ancaq Pliniy ən çox tarixi sevirdi. Belə bir məlumat vardır ki, o, 31 cildlik "öz dövrünün tarixi"ni yazmışdır. Ancaq Pliniyin digər yaradıcılıq məhsulları kimi, o da bizə gəlib çatmamışdır.

Xoşbəxtlikdən təbiətşünaslığın bir növ birinci ensiklopediyası olan "Təbiət tarixi" bəşəriyyətin nailiyyətidir. Onu yaratmaq üçün çox geniş təfəkkürə malik olmaq lazım idi. Tam cəsarətlə Pliniyi o qrup alimlərə aid etmək olar ki, sonradan onları "ensiklopediyaçı" adlandırırlar. Bir çox yüzilliklər ərzində "Təbiət tarixi" avropalıların maddi aləmə dair aldıqları məlumatların mühüm mənbəyi olmuşdur.

Əsər 36 kitabdan ibarətdir. Burada Pliniy kainatın təsvirini verirdi. O formada ki, onu Roma və yunan filosofları, təbiətşünasları təsəvvür edirdi. Kainatı özünün gördüyü kimi verirdi. Onun birinci kitabına astronomik və fiziki müşahidələrə dair məlumatlar daxil idi. Növbəti dörd kitab coğrafiyaya aid idi. Ayrıca bir kitab insana, dördü heyvanlar aləminə, səkkizi isə bitki aləminin təsvirinə həsr edilmişdir. Sonrakı on iki kitabda bitki və heyvan mənşəli dərmanlardan danışılır.

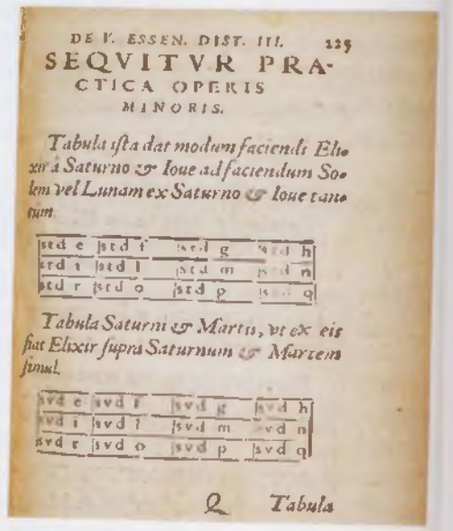
Altı kitabdan ibarət olan sonuncu "seriya"lar, o dövr üçün kifayət dərəcədə mükəmməl olan, qeyri-üzvi təbiətə və yerin daxilində metalların, minerallarının əmələ gəlməsinə dair məlumatlar saxlayır. Sən demə, hələ o vaxtlar insanların kükürd, kvars, kinovar, gips, tabaşir, alibastr haqqında müəyyən məlumatları var idi. Qızılın, gümüşün, misin, civənin, dəmirin, qalayın xassələrilə tanış idilər. Kuporos, qurğuşun, ağ boyaları və digər bu kimi maddələrdən istifadə edirdilər. Bundan başqa, Pliniy müxtəlif kimyəvi prosesləri və əməliyyatları xarakterizə edirdi.

Böyük Pliniy ilk dəfə olaraq öz müasirlərinin bilgilərini toplayır və ümumiləşdirir, gələcəkdə kimyəvi tədqiqatların predmetinin nə olacağını müəyyənləşdirir. Demək olar ki, həmin dövrdən iki minillik bir vaxt keçmişdir. Ona görə də biz deyəndə ki, XXI əsrdə kimya elmi özünün 2000 illik yubileyini qeyd etməlidir, haqlı deyilikmi məgər?

ləridir. Əlkimyanın özü kimyadan başqa bir şey deyildir. Nə vaxt ki, əlkimyanı kimyəvi yolla qızıl almaq təşəbbüslərilə qarışıq salırlar, bu çox böyük ədalətsizlikdir". Belə hallarda deyirlər kimə inanasan və nəyə inanasan? "Əlkimya fərziyyəsi" öz-özlüyündə axı nədir?

Qədimdən məlum olan metallar (qızıl, gümüş, civə, mis, dəmir və s.) içərisində yalnız qızıl (az hallarda isə gümüş) "mükəmməl" metal hesab edilirdi, digərləri isə "qeyri-mükəmməl" metallara aid edilirdi. Hesab edirdilər ki, yerin təkində ilk olaraq "qeyri-mükəmməl" metalların filizləri əmələ gəlir. Sonradan filizlərdə metalların "nəcibləşməsi" baş verir və son nəticədə onlar qızıla çevrilir.

Bəs süni yolla nəcibləşmə prosesini sürətləndirmək olarmı? Əlkimyəvi axtarışların əsasını da elə bu ideya təşkil edirdi. Əlkimyaçılar öz tədqiqatlarını qeyri-nəcib metalların qızıla çevrilməsi yollarının axtarılmasına sərf etmişdilər. Hesab edirdilər ki, bu prosesi "fəlsəfə daşı"nın köməyilə həyata keçirmək olar.


DE V. ESSEN. DIST. III. 225

SEQVITVR PRA-
CTICA OPERIS
MINORIS.

Tabula ista dat modum faciendi Elixir à Saturno & Ioue ad faciendum Solem vel Lunam ex Saturno & Ioue tantum.

stvd e	stvd f	stvd g	stvd h
stvd i	stvd l	stvd m	stvd n
stvd r	stvd o	stvd p	stvd q

Tabula Saturni & Martis, vt ex eis fiat Elixir supra Saturnum & Martem simul.

svd e	svd f	svd g	svd h
svd i	svd l	svd m	svd n
svd r	svd o	svd p	svd q

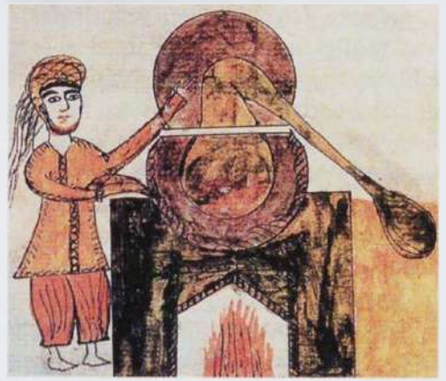
Q *Tabula*

Raymund Lulliyin əsərlərinin külliyyatından götürülmüş maddələrin uyğunluq cədvəli. 1566-cı il nəşri.

"Müqəddəs və sirli sənət" olan "qızıldüzəltmə" ideyası III-IV əsrlərdə Misirdə meydana gəlmiş, sonradan Ərəbistan yarımadasına keçərək ərəb əlkimyasının əsasını qoymuşdur. Əlkimya sözünün müəllifi də elə ərəblərdir. Onlar, sadəcə olaraq, yunan-misir mənşəli "kimya" sözünün əvvəlinə "əl" şəkilçisi əlavə etmişlər. Metalların nəcibləşdirilməsilə kifayətlənməyən əlkimyaçılar, bu "sirli sənəti" zəruri məişət tələbatına uyğunlaşdırırdılar. Belə ki, əlkimyaçı Cabir ibn Həyan (təxm. 721-təxm. 825) ilk dəfə olaraq naşatır spirtini, sulfat və nitrat turşusu məhlullarını almışdır; Əbu Əli ibn Sina (*lat.* "Avitsenna": təxm. 980-1037) məşhur həkim olmuşdur.

Əlkimya Qərbi Avropaya XII əsrdə yayılmağa başlayır. Əlkimyaya dair əsərlər ərəb dilindən latın dilinə tərcümə olunur. Asan varlanmaq xəyalı çoxlarını əlkimyaya cəlb edirdi. Fəlsəfə daşının və süni yolla qızıl almaq üsullarının axtarışı ilə heç bir elmi hazırlığı olmayan


Əlkimya magistri şagirdlərə məsləhət verir. C.Çoserin "Kenterberiy nağılları"nın əlyazmasından miniatür. XV əsr.


Qovma (distillə) aparatı. Ərəb "Fəlsəfə daşının alınması" əlyazmasından. XIII əsr.

müxtəlif sinif və təbəqələrə məxsus adam məşğul olmağa başlamışdılar (mahnıdakı bəndi yada salaq). "Müqəddəs sirli sənət" cürbəcür fırıldaqçıların fəaliyyət dairəsi olmuşdu. Məhz bu təəssüf ediləcək hal kimya elminin inkişafında əlkimyanın rolunun düzgün qiymətləndirilməməsinə səbəb olmuşdur.

Bununla belə, əlkimyaçılar kimyəvi təcrübələrin ilkin vərdişlərini işləyib hazırlamışlar. Onlar məlum maddələrin xassələrini ətraflı təsvir etmiş və bir çox praktik əhəmiyyətli yeni maddələr: nitrat və xlorid turşularını, çar arağını (qatı nitrat və xlorid turşularının qarışığıdır, hətta qızıl və platini həll etmək qabiliyyətinə malikdir), qələviləri, civə və kükürdün birləşmələrini, stibium və fosforu kəşf etmişlər.

Onlar ilk dəfə olaraq turşu və əsas arasında baş verən neytrallaşma reaksiyasını müşahidə etmiş, barıtı kəşf etmiş və gildən çini qabların alınma üsulunu təklif etmişlər. Nəhayət, əlkimyaçılar müxtəlif laboratoriya qablarını (kolbalar, retortalar, qıflar, kristallaşdırma üçün şüşə nəlbəkilər, həvəngdəstələr), qum və su hamamlarını, közərdilmiş və adi peçləri, parçadan, yundan hazırlanmış süzgəcləri və digər ləvazimatları kimya təcrübələrində istifadə etmək üçün təklif etdilər. Bu ləvazimatlarsız kimya təcrübələri vərdişi inkişaf edə bilməzdi.



Avitsennaya bütün ölkələrdə ehtiram edilir.

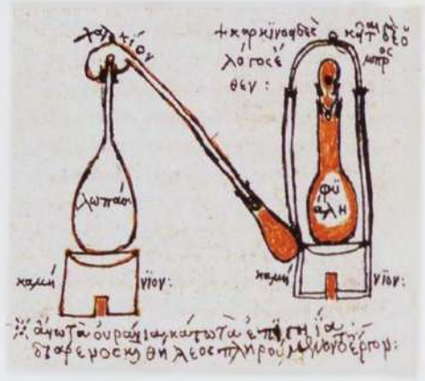
Ərəb əlkimya traktatından səhifə. XIII əsr.



Əlbəttə, fəlsəfə daşının axtarılmasına və "müftə qızıl" hazırlanmasına sərf edilmiş faydasız möhtəşəm zəhmətin müqabilində əlkimyaçıların real müvəffəqiyyətləri çox sönük görünürdü. Ancaq ilkin kimyəvi təsəvvürlərin yaranmasında əlkimyanı inkar etmək mümkün deyildir. O, kimya elminin təkamülündə "canlı kimya ağacının barsız budağı", hədər yerə itirilmiş vaxt deyildir.

Müasir əlkimya tarixçisi Vadim Lvoviç Rabinoviç əlkimyanı "orta əsrin özünəməxsus, müstəqil mədəni hadisəsi" kimi xarakterizə edir. Onun fikrincə, "əlkimya xronoloji cəhətdən müasir kimyadan əvvəl meydana gəlsə də, özünün minillik tarixi inkişaf yolunda öz-özünə üstün gələrək, son nəticədə kimyaya çevrilmişdir".

Bir çox əlkimya əsərləri bizim dövrə qədər gəlib çıxmışdır. Ancaq onların dərk edilməsi çox çətindir. Əlkimyaçılar təcrübələrini ancaq özlərinin başa düşdükləri dildə təsvir edirdilər. Xüsusilə, fəlsəfə daşının hazırlanması resepti çox ciddi şəkildə şifrələnirdi. Maddələr və onlar üzərində aparılan təcrübələr mifologiya və astrologiyadan götürülmüş xüsusi işarələrlə ifadə edilirdi. Bundan başqa hər bir əlkimyaçı şəxsi şifrlərdən istifadə etməyə çalışırdı. Bir sözlə, ədəbi əlkimya irsi indiyə qədər əsil "terra incognita"dır (*lat.* "naməlum torpaq", "tanış olmayan sahə"). Müasir tədqiqatçılar metalların "transmutasiya" (yəni çevrilmə) üsullarına dair gizli əlyazmaların şifrlərinin açılmasına çox nadir hallarda cəsarət edirlər.



I-III əsrlərdə yunan əlkimyaçılarının qovma üçün istifadə etdikləri qablar. XVI əsr əlyazmalarından.

FƏLSƏFƏ DAŞI

"Dahi iş", yəni fəlsəfə daşının alınma prosesi əlkimya ədəbiyyatlarında kifayət qədər ətraflı, lakin məcazi və alleqorik formada verilmişdir. Hətta prosesə aid məşhur əlkimyəvi təsvir, əlkimyəvi "komiks" – "Lal kitab" (1677) mövcuddur. Lakin bunların heç birində ilkin maddələr haqqında məlumat yoxdur. Bu əsərlərdə daha çox rast gəlinən "fəlsəfi civə" və "fəlsəfi kükürd" konkret maddələr deyil, sadəcə materialların quruluşunun ilkin prinsipləridir.

Müxtəlif mənbələrdə fəlsəfə daşı və onun materiallara təsiri haqqında oxşar məlumatlara rast gəlmək olar. Nəcib olmayan materiallardan qızılın alınmasına aid və bir çox şahidlərin imzaladıqları protokollarda daha çox şüşə qırıntıları kimi parıldayan ağır qırmızı və ya açıq qırmızı (nadir hallarda sarı) rəngli tozdan danışılır. Adətən bir neçə toz dənəciyi mum ilə suvanırdı və ya kağıza bükülərək ərinmiş metalın (civə, qurğuşun, sink, dəmir) içərisinə atılırdı. Bir neçə dəqiqə ərzində ilkin metal qızıla "çevrilirdi". Hesab edilirdi ki, kütləcə bir hissə fəlsəfə daşı 19 min daha çox hissə metalı qızıla çevirirdi. Eyni zamanda şahidlərin iştirakı ilə aparılmış fəlsəfə daşının hazırlanma prosesi haqqında heç bir məlumat yoxdur.



Raymund Lulliy (təxm. 1235 – təxm. 1315) – ispan şairi, ilahiyyatçı, filosof; "Metal qəlibləri"nin çevrilməsi" əsərinin müəllifi. Rəvayətə görə, Lulliy 1312-ci ildə ingilis kralı II Eduardı traumutasiya olunmuş qızılla təmin etmişdir.

Tarix bir çox əlkimya "klassiklərinin" adlarını saxlamışdır. Təşbihlə desək, onların hər biri özünəməxsus əlkimya fəlsəfəsinə malik olsa da, eyni zamanda, kimyəvi biliklərin formalaşması üçün lazım olan qiymətli məlumatlar haqqında xəbər verirdilər.

Ərəb təbiətşünası Əbu-Bəkr Məhəmməd ibn Zəkəriyyə ər-Razi (865-925) özünün "Sirlər kitabı" və "Sirlər sirri kitabı" adlı əsərlərilə çox məşhurlaşmışdır. Onun fikrincə istənilən metal "üç əsas elementdən" – civə, kükürd və duzdan ibarətdir.

Sonradan əsrlər ərzində Avropanın əlkimyaçıları bu ideyanı inkişaf etdirdilər. Bundan başqa, ər-Razi ona məlum olan bütün maddələrin təsnifatını işləyib hazırladı. Onlar üç: torpaq (mineral), bitki və heyvan siniflərinə bölünürdülər (belə bölünmə yüz illərlə davam etdi). Siniflər də öz növbələrində qruplara bölünürdü. Məs., mineral maddələr altı qrupa bölünürdü ki, buraya müxtəlif minerallar, metallar və onların ərintiləri, duzlar daxil idi. Ər-Razinin təsvir etdiyinə əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, onun laboratoriyası əla təchiz olunmuşdu.



Nikola Flamel (təxm. 1330-1418) qədim əlkimya traktatını oxuya bilmişdir (ehtimallardan birinə görə, yuxuda anlaya bilmişdir). Flamel haqqında məlumatlar fantastik rəvayətlər kimi görünür. Deyirlər ki, o öz ölümünü və dəfnini səhnələşdirmiş, özü isə Hindistana qaça bilmişdir.

Alman filosofu və ilahiyyatçısı Albert fon Bolşted və ya Böyük Albert (1193-1280) Avropada əlkimyəvi tədqiqatların banisi hesab olunur. O, ər-Razinin davamçısı idi, lakin metalların çevrilməsinə dair bir neçə orijinal əsərlərin müəllifidir. Böyük Albert hər bir əlkimyaçının əməl edəcəyi qaydalar siyahısı işləyib hazırlamışdır. Onun nəsiyətlərinin birində deyilir: "Əlkimyaçı, axıra qədər dözümlü, çalışqan və möhkəm olmalıdır".

İngilis Rocer Bekon (1214-1292) öz dövrünün böyük mütəfəkkirlərindən idi. O, erudisiyası ilə öz həmkarlarını üstələyirdi. Onun paxıllığını çəkənlər ondan intiqam almaq üçün, onu cadugərlikdə günahlandıraraq, zindina saldırırlar. Bekonun "Əlkimyanın güzgüsü" adlı əsəri əlkimyaçıların sonrakı nəsli üçün praktik vəsaitə çevrilmişdir. Bekona görə, "əlkimya nəzəriyyə və təcrübənin köməyilə maddələrlə işləyən və onların ibtidaisini ali və daha qiymətli şəkildəyişməsinə çevirən elmdir. O, xüsusi vasitələrin köməyilə bir metalı, digər metala transformasiya etməyi öyrədir.

XVI əsrdə Avropada Erfrutlu (Almaniya) benediktçi-rahib Vasili Valentinin kitabları geniş yayılır. Tarixçilər onu yarımifik şəxsiyyət hesab edirlər. Çünki onun haqqında hər hansı bir bioqrafik məlumat tapmaq mümkün olmamışdır. Vasili Valentin Avropa əlkimyasına metalların üç (civə, kükürd və duz) "əsası" ideyasını daxil etmişdir. Onun bu ideyasını Parasels və digər yatrokimyaçılar mənimsəmiş və inkişaf etdirmişlər. Vasili Valentin özünün "Antimoniumun triumfal arabası" adlı əsərində stibium və onun birləşmələrini ətraflı təsvir etmişdir.



Ər-Razi.



Böyük Albert.

"Qızıl qoyun dərisi və ya Qızıl xəzinə və əntiqxana" traktatları külliyatından əlkimya simvolu. 1598-ci il.



PARASELS (1493-1541)



O özü özünə Parasels adı vermiş və elm tarixinə də bu adla daxil olmuşdur. Bu, "Selsdən üstün olan" demək idi. Sels yeni eranın astanasında yaşayıb-yaratmış Roma alimi idi. Xaçaçuran haqqında şəhadətnamədə yazılmışdır: Filip Aureol Teofrast Bombast fon Hoqenheym.

Onun biografiyasında qaranlıq və ziddiyyətli məqamlar çoxdur. O, İsveçrədə anadan olmuş, İtaliyada təbabəti öyrənmiş, lakin aldığı biliklərdən razı qalmamışdır. Biliyini artırmaq məqsədilə o uzunmüddətli səyahətə çıxaraq bütün Avropanı gəzmiş, Misirdə olmuşdur. Bəzi məlumatlara görə Moskoviyaya (Rusiya) gəlib çıxmışdır.

1524-cü ildə Parasels vətənə qayıdır. O orada sakit oturmur və aləmi bir-birinə qatır. O, Bazel universitetində müqəddəs qayıdanı pozaraq, latın dilində deyil, alman dilində mühazirələr oxuyur. Qədim Roma təbib-həkimi Qalenin və Avitsenanın əsərləri haqqında saymazyana fikirlər səsləndirir. Bir sözlə, özünü o qədər yekəxana aparır ki, Bazeldən qovulur. Ömrünün qalan hissəsini o, Almaniyada və Avstriyada yaşayır və müflis bir vəziyyətdə Zaltsburq şəhər xəstəxanasında dünyasını dəyişir.

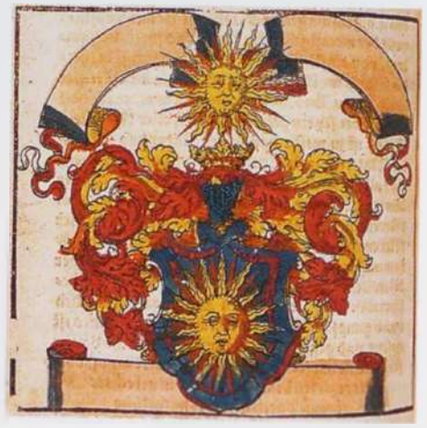
Bir allah bilir ki, Parasels neçə əsərin müəllifidir. O özünün fikirlərini aydın olmayan şəkildə, mistik və fantastik mülahizələrlə ifadə edirdi. Onun bu fikirlərini araşdırmaq vəzifəsi isə sonrakı nəsil tədqiqatçıların üzərinə düşmüşdür.

Kimyəvi təsəvvürlərin yaranmasının hazırlıq dövrünü təsvir edərkən, yatrokimyanın (*lat.* "iatros" – "həkim") mövcudluğunu inkar etmək düzgün olmazdı. Parasels deyirdi: "Mən yatrokimyaçıyam. Çünki kimyanı və təbabəti bilirəm". O, kimyanın əsas vəzifəsini dərmanların hazırlanmasında görürdü. Bu hesaba o "əlkimyəvi dada" malik orijinal bir ideya irəli sürmüşdür. Bu ideyaya görə canlı orqanizmdə üç əlkimyəvi əsaslar (başlanğıclar) – civə, kükürd və duz mövcuddur. Əgər onların tarazlığı pozularsa, xəstəliklər meydana gəlir ki, onları da uyğun dərmanlarla sağaltmaq olar.

Mahiyyət etibarı ilə Parasels ilk dəfə olaraq söyləyirdi ki, bütün həyat əhəmiyyətli proseslər kimyaya söykənir. Bu ideya dərman maddələri və onların orqanizmə təsiri haqqında olan farmakologiya elminin inkişafına təsir göstərmişdir.

Lakin kimyaçı-praktik kimi o kifayət qədər məlumatlı tədqiqatçı idi. Metalların əsas xassəsinin döyülə bilmək olduğunu hesab edərək, onları "həqiqi metallar" və "yarım metallara" bölmüşdür. Belə bölünmə uzun müddət qüvvədə qalmışdır. Öz əsərlərində Parasels bir çox maddələr və kimyəvi proseslər haqqında məlumat verirdi. Hesab olunur ki, o, sinkin xassələri haqqında ilk dəfə kifayət qədər tutarlı məlumat vermişdir.

Paraselsin dövründən hələ uzun müddətdən sonra kimyaçı-alimlər əczaçı və təbabət mühitindən çıxmağa çalışırdılar.



"Qızıl qoyun dərisi və ya Qızıl xəzinə və əntiqxana" traktatları küllliyyatından əlkimya simvolu. 1598-ci il.

Real kimyəvi çevirmələr haqqında məlumatlar çoxaldıqca əlkimyəvi "hiylələrə" mənfi münasibət də artırdı: Kopun sözlərinə görə "elmi kimya əlkimyadan üz döndərirdi". Lakin əlkimya öz mövqelərini əldən vermək istəmirdi. Əlkimyaya maraq hətta XVII-XVIII əsrlərin İsaak Nyuton və Robert Boyl kimi təbiətşünaslarında da var idi. XVIII əsrin birinci yarısında əlkimyaçılar kimyaçılardan daha çox kitab buraxırdılar.

Bu azmış kimi indi də bəzi həvəskarlar "fəlsəfə daşının" axtarışı ilə məşğuldurlar.

KİMYA XVII ƏSRDƏ

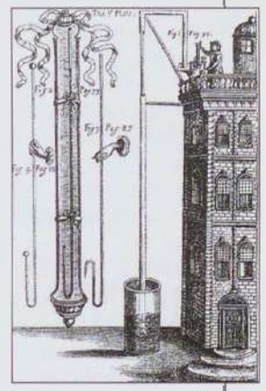
XVII yüzillikdə mexanika, fizika və astronomiya kifayət qədət təsir bağışlayan uğurlar əldə edir. Bunların fonunda kimyaya aid olan tədqiqatlar və kəşflər kölgədə qalırdı. Lakin kimyanın gələcək binasının bünövrəsi get-gedə möhkəmlənirdi.

Bu dövrün kimya tarixi az sayda təbiətşünasın adı ilə bağlı idi. Onların içərisində fransız alimi Pyero Qassendinin adını yada salaq. O, orijinal atomistik təsəvvürləri inkişaf etdirirdi. Qassendi hesab edirdi ki, cisimlər müəyyən sayda bölünməyən və nüfuz edilə bilməyən atomlardan təşkil olunmuşdur. Atomlar formaca, ölçücə və kütləcə bir-birindən fərqlənə bilər. Cisimlərin əmələ gəlməsi və dağılması atomların birləşməsi və maddələrin ilkin atomlara parçalanması ilə izah olunur. İstilik və işıq – "çəkisiz *flyuidlər*"dir, onlar da atomlardan təşkil olunmuşdur. Qassendi hesab edirdi ki, cisimlər ilkin atomlardan deyil, onların birləşməsi olan *molekullardan* (*lat.* "moles" – "kütlə", "cula" – "azaltma" dərəcəsinə gətirən şəkilçi) təşkil olunmuşdur. Bax beləcə 1624-cü ildə kimyaya onun mühüm anlayışlarından biri daxil oldu. Lakin əsil mahiyyətinin araşdırılmasına təxminən üç yüzillik lazım oldu. Bu dövrün digər görkəmli şəxsiyyətləri ingilis təbiətşünası və filosofu Frensis Bekondur. O, əlkimyaçılara tənqidi yanaşırdı. Bekon deyirdi: "Məlum deyil ki, onlar gülüşə, yoxsa göz yaşlarına daha çox layiqdirlər".

Lakin bu zaman alim hesab edirdi ki, əlkimyçılar az şey kəşf etməmiş və insanlara xeyli kəşflər bəxş etmişlər. 1620-ci ildə Bekon iddia edirdi: "Təbiətdə hər şey aşağıdakı iki qanunun mövcudluğunu sübut edir: heç nə heçdən yaranmır və heç nə məhv edilmir, materiyanın hissəciklərinin sayı nə artır, nə də azalır, sabit qalır". Burada materiyanın saxlanması qanununun ideyası öz əksini tapmışdır. Əsr yarım sonra bu qanun M.V.Lomonosovun və A.Lavuazyenin səyi nəticəsində özünün yeni formasını alacaq.

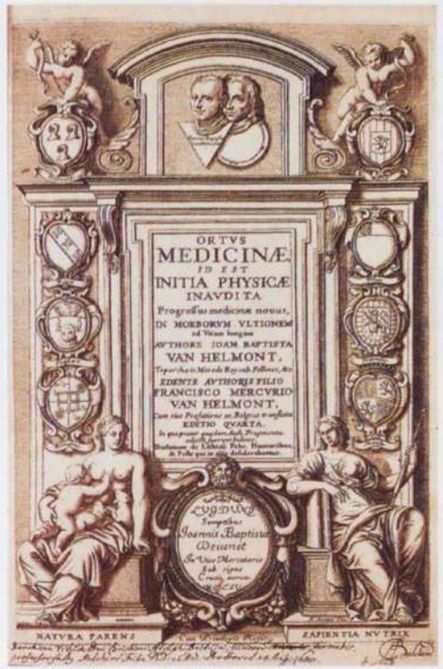
Elə həmin ildə hollandiyalı Yan van Helmont ilk olaraq "qaz" (*yun.* "xaos") anlayışını elmə daxil edir. O, ağac kömürünü yandırarkən "ağac ruhunun" (karbon qazının) ayrıldığını görür.

Maddələrin yandırılması və közərdilməsi prosesləri laborator tədqiqatlarda və məişətdə geniş tətbiq edilirdi. Lakin bu proseslərin və reaksiya məhsullarının təbiəti hələ də aydın deyildi. Bunların izahına isə böyük ehtiyac var idi. Tədricən



R.Boylun "Kimyaçı-şəkkak" kitabından şəkil. 1661-ci ilin nəşri.

Flyuid (*lat.* "fluidus" – "axıcı, maye") – hipotetik incə maye. Onun köməyilə XVIII əsrə qədər istilik, maqnetizm, elektrik hadisələri izah edilirdi.



Y.B. van Helmontun "Tibb bağı və ya eşidilməmiş təbiətin başlanğıcı haqqında" kitabının titul vərəqi. 1655-ci il nəşri.

ROBERT BOYL (1627-1691)



Fridrix Engelsin xrestomatiyaya çevrilmiş fikrində deyilirdi: "Boyl kimyadan elm düzəldir".

O, Avropada intibahın təşəkkül tapdığı bir dövrdə anadan olmuşdur. Fizika, riyaziyyat, torpaq elmləri daim yeni kəşflər ilə zənginləşirdi. Kimya isə, kasıb göyçək Fatmaya bənzəyirdi. O hələ də əlkimyəvi və exolastik təsəvvürlərə qərq olunmuşdur.

İrlandiya zadəgan ailəsində on dördüncü uşaq olan Robert Boyl möhkəm və sağlam idi. İlk olaraq o, ev təhsili almışdır. 12 yaşında atası onu oxumaq üçün Avropaya göndərir. O, İsveçrədə, İtaliyada, Fransada fəlsəfə, hüquq və riyaziyyat elmini öyrənir. Ola bilsin ki, elə orada da kimya ilə maraqlanmışdır.

Robert 1646-cı ildə vətənə qayıtdıqda artıq atası dünyasını dəyişmişdi. Boyl ona miras qalmış mülklərdən birində ilk təcrübələrinə başlayır.

Qeyd edək ki, Boyl ömrünün axırına qədər mömin insan olmuşdur. 30 yaşında ömrünü kilsəyə həsr etmək fikrinə gəlsə də xoşbəxtlikdən bu baş verməmişdir. Göylər Boylu lənətləmədi. Onlar onu tədqiqata olan həvəsinə görə bağışladılar. O, şəxsi laboratoriyasını təchiz edərək, heç bir köməkçiyə ehtiyacı olmadan elmi fəaliyyətə başlayır.

Onun ilk uğuru fizika ilə bağlıdır. O quraşdırdığı hava nasosunun köməyilə havanın elastikliyini təyin edirdi. Nəticədə, 1662-ci ildə o özünün hava kütləsinin həcmi ilə təzyiqinin tərs mütənasibliyi haqqındakı məşhur qanununu kəşf etdi: qaz (hava) nə qədər çox təzyiqə məruz qalırsa, bir o qədər az yer tutur. Eyni qənaətə 14 il sonra fransız fiziki Edm Mariott gəlmişdir. Boyl-Mariott qanunu fizikanın mühüm qanunlarından biridir.

1661-ci ildə o, "Kimyaçı-skeptik" adlı kitabı nəşr etdirir. Bu əsər dörd alimin uydurulmuş söhbəti formasında yazılmışdır. Birinci alim qədim yunan filosofu və natiqi Karneadın adını daşıyır, ikinci müəllif "mən" materiyanın korpuskulyar quruluşunu müdafiə edir. Femist (*yun.* "ağıllı") Aristotelin davamçısı kimi çıxış edir, Filopon (*yun.* "zəhmətkeş") Paraselsin fikirlərini müdafiə edir və nəhayət, Elevetriy (*yun.* "azad", "müstəqil") ədalətli hakim rolunu oynayır. Boylun əsas məqsədi Aristotelin klassik "elementlərini" (od, alov, su, torpaq) və ya Paraselsin prinsiplərini (civə, kükürd və duz) həqiqi elementlər kimi qəbul edilə bilməsini aydınlaşdırmaq idi.

Boyl yazırdı: "Kimyaçılar indiyə qədər geniş elmi dünyagörüşü tələb etməyən dar prinsiplərə üstünlük verirlər. Onlar öz vəzifələrini dərman hazırlamaqla və metalları ayırıb çevirməklə bitmiş hesab edirlər. Mən kimyaya nə təbib, nə də əlkimyaçı kimi baxmıram, mən ona filosofun gözü ilə baxmalıyam. Mən burada kimya fəlsəfəsinin planını cızma-qara etmişəm. Bu planları mən öz təcrübəm və müşahidələrim ilə həyata keçirməli və təkmilləşdirməliyəm". Başqa sözlə, Boyl hesab edirdi ki, kimyanın zəruri tələbatlarından biri eksperimental tədqiqat metodlarının tətbiqidir.

Alim hesab edirdi ki, həqiqi "elementlər" kifayət qədər çox olmalıdır: "Mən elementi bəzi alimlərin başa düşdüyü kimi başa düşürəm, yəni müəyyən ilkin, bəsit qarışıq maddələr bir-birindən təşkil olunmasalar da, bütün qarışıq maddələr eyni tərkib hissələrinə malikdir və qarışıq maddələr də öz növbəsində parçalana bilər". Mühiyyətcə bu, "kimyəvi element" anlayışının ilk tərifi idi. Nəzərə alsaq ki, Boyl yeni anlamda heç bir konkret element adı çəkmədiyinə görə, əlbəttə ki, onu ciddi elmi tərif kimi qəbul etmək olmaz.

Hesab edilir ki, məhz Boyl kimyaya "analiz" (*yun.* "analisis" – "parçalanma", "hissələrə ayrılma") anlayışını daxil etmişdir. Analizin məqsədi cisimləri parçalamaq və onların tərkib hissələrini müəyyən etməkdir. Bunun üçün o, elementin vəsfi reaksiyasından istifadə edirdi. Misal üçün o, ilk dəfə turşu və qələviləri təyin etmək üçün indikatorlardan istifadə etmişdir. Lakin Boyl alovu əsas "analizator" hesab edirdi. Alim belə fikirləşirdi ki, metalın közərdiyi şüşə retortanın məsamələrindən nazik "alovlu materiya"ya nüfuz edir, sanki metala yapışaraq "maddiləşir" və onun çəkisini artırır (yalnız bir neçə yüzillikdən sonra Lomonosov deyəcək: "Şanlı Robert Boylun fikri yanlışdır"). Alim fosforun yeni alınma üsulunu işləyib hazırlamış, fosfin və ortofosfat turşusunu almışdır.

Əslində Boyl hələ "kimyadan elm düzəldə" bilmədi, çünki hələ vaxtı deyildi. Lakin əhəmiyyətli dərəcədə buna zəmin yaratdı. Obrazlı desək, "dəni alaqdar ayırdı" və belə bir fikir irəli sürdü ki, elmin məxsusi statusu olmalıdır və o özünəməxsus məsələləri öz metodları ilə həll etməlidir.

yeni faktlar yığılırdı. Fransız kimyaçı-həkim Jan Rey 1630-cu ildə qalay və qurğuşunun havada közərdilməsinə dair təcrübələri təsvir edirdi. Rey müşahidə etmişdir ki, közərtmə məhsullarının çəkisi metalların çəkisindən çox olur.

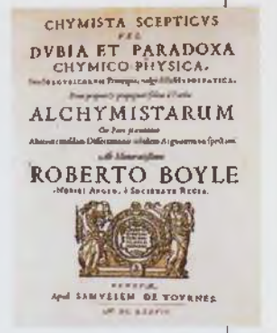
İngilis Robert Huk 60-cı illərdə yaratdığı orijinal yanma nəzəriyyəsinə görə, havada yanmaya səbəb olan "maddə" vardır. Hukun fikirlərini onun həmvətəni Con Meyou müdafiə edirdi. Meyounun fikrincə havada həqiqətən də yanmaya kömək edən və heyvanların tənəffüsü üçün zəruri "substansiya" mövcuddur. Bu yolla alimlərin təfəkküründə gələcək oksigenin "silueti" nüfuz etməyə başlayırdı.

Reyin, Hukun və Meyounun yanma haqqındakı (maddələrin hava ilə "birləşməsi") təsəvvürləri vaxtında qəbul edilmədi. Çünki, yüngül və görünməyən substansiyanın – havanın təbiəti hələ məlum deyildi. O, yalnız XVII əsrin birinci qərinəsində öyrənildi.

XVII yüzilliyin alimləri içərisində Robert Boyl xüsusi yer tuturdu. Onun ideyaları kimyanın təbiətşünaslığın müstəqil bölməsi kimi formalaşmasında əhəmiyyətli rol oynadı.

Həmin dövrün möhtəşəm hadisəsi alman əlkimyaçısı Henniq Brandın 1669-cu ildə fosforu almast olmuşdur. Bu dəqiq tarixi göstərilən ilk kimyəvi element (qeyri-metal) kəşfidir.

XVII yüzilliyin kimyəvi nailiyyətləri siyahısına yekunu fransız Nikola Lemeri "Kimya kursu" adlı kitabı ilə vurdu. Kitab 12 dəfə nəşr edilmişdir. Kitabda müəllif kimyaya "qarışıq cisimlərdə maddələri ayırmaq sənəti" kimi tərif vermişdir.



R.Boylun "Kimyaçı-şəkkak" kitabının titul vərəqi. 1677-ci il nəşri.

KİMYA XVIII ƏSRDƏ

Əgər Con Meyou və onun həmkarlarının ideyaları vaxtında nəzəri cəhətdən əsaslandırılsaydı, bəlkə də kimya elminin inkişafı başqa istiqamətə yönələrdi. Lakin tarixdə heç də hər şey istənilən kimi inkişaf etmir. Belə ki, ilk kimyəvi nəzəriyyə XVII-XVIII yüzilliklərin astanasında meydana gəldi. XVIII əsr boyu bu nəzəriyyə bütün alimlərin ağlına hakim kəsilmişdir. Maraqlısı o idi ki, bu nəzəriyyənin son nəticədə yanlış olduğu ortaya çıxdı.

Bu nəzəriyyə tarixə flogiston nəzəriyyəsi kimi daxil olmuşdur. Onun banisi alman həkimi və təbibi Georq Ernst Ştal (1659–1734) idi. Bu nəzəriyyəyə görə



◄ Georq Ernst Ştal.



▼ G.E.Ştalın "Qış texnikasının əsasları və qıcqırmanın ümumi nəzəriyyəsi" kitabının titul vərəqi. 1734-cü il nəşri.

HENRİ KAVENDİŞ (1731-1810)

Çoxsaylı bioqraflardan biri ingilis alimi Henri Kavendişi aşağıdakı kimi xarakterizə edirdi: "...O çox utancaq və təmkinli idi. Onun dostları yox idi və tanışları az idi. Bütün təbiəti cəm halda öyrənmək əvəzinə, ən əhəmiyyətli problemlərini tədqiq etməklə kifayətlənirdi. Onun işləri yüksək dəqiqliyi və incəliyi ilə seçilirdi. Gəldiyi nəticələr barədə danışanda ehtiyatı əldən verməzdi".

Varlı kübar ailəsindən olan Kavendiş heç vaxt maliyyə çətinliyi çəkmirdi (fransız fiziki Jan Batist Bio nekroloqda onu "Alimlərdən ən varlısı, varlıların ən elmlisi" adlandırmışdır). Kavendiş 1753-cü ildə Kembric universitetində təhsilini yarımçıq qoyaraq, atasının Londondakı evində məskunlaşmışdır. Burada o, laboratoriya quraşdırır və ömrünün sonuna qədər orada tədqiqatlar aparır.

Elm tarixinə Kavendiş pnevmatik kimyanın nəhəng nümayəndəsi kimi daxil olmuşdur. Onun devizi bu idi: "Hər şey ölçü, say və çəki ilə müəyyən olunur". O, flogiston nəzəriyyəsinin güclü tərəfdarı idi və bu ona öz kəşflərini düzgün izah etməyə mane olurdu.

Kavendişin ilk işi "Yanan hava ilə aparılan təcrübələr" adlanırdı (1766). Bu əsərdə "yanan havadan" (müasir anlamda hidrogendən) danışılırdı. Düzdür, Kavendiş ilk qaz halında olan bəsit maddənin kəşfinin müəllifi sayılsa da, bu həqiqətə uyğun deyil. "Yanan havanı" əvvəllər Robert Boyl, fransız alimi Nikola Lemeri və Mixail Lomonosov müşahidə etmişlər. Lakin onlar bu faktın çatdırılması ilə kifayətlənmişlər. Kavendiş isə individual maddə kimi hidrogenin özünəməxsus xassələrinin təsvirin vermişdir. O, hidrogeni müxtəlif üsullarla almış (dəmirə sirkə turşusu və qurğuşuna duru xlorid və sulfat turşuları ilə təsir etməklə) və hər dəfə də eyni bir qazın alındığına əmin olmuşdur.

Kavendiş əmin idi ki, "yanan hava" elə flogistonun özüdür və metallara turşu ilə təsir etdikdə, o, onları tərk



Kimya laboratoriyası. XVIII əsrin ikinci yarısı.



Fransız fiziki Jan Bio Kavendiş haqqında demişdir: "O, alimlər arasında ən varlı və yəqin ki, varlılar arasında ən elmlisi idi".

yanan və közərdildikdə dəyişilən maddələr (oksidlərə çevirilən metallar kimi) tərkibində çəkisiz flüoid – *floqiston* (*lat.* "floqistos" – "alovlanan") saxlayır. Beləliklə, maddələr yanma və bişirilmə zamanı flogistonu itirir. Nəzəriyyənin əhəmiyyəti onda idi ki, o baş verən bütün kimyəvi proseslərin mexanizmini vahid nöqteyi-nəzərdən izah etməyə imkan verirdi.

Öz nəzəriyyəsinin əsasını Ştal 1697-1703-cü illərdə yaratmış, lakin onun baxışları əsaslı şəkildə 1723-cü ildə "Kimyanın təməli" adlı kitabda işıqlandırılmışdır. Ştal hesab edirdi ki, flogiston o vaxt maddələşir ki, o mürəkkəb cisimlərdə olan maddələrlə qarışılıqlı təsirdə olsun: bu cisimlərin qızdırılması zamanı, flogiston alov şəklində təzahür edir. Yəni sərbəst halda flogiston mövcud deyil. Lakin bu qənaət bəzi alimləri sərbəst flogistonu almaq fikrindən daşındırmadı. Ştalın hansısa davamçılarından biri hətta flogistonun mənfi çəkiyə malik olduğunu da iddia etmişdi. Başqa cür təcrübə ilə nəzəriyyənin ziddiyyətini izah etmək olmazdı. Çoxsaylı təcrübələr göstərir ki, közərtmə məhsulları çəkicə ilkin maddələrdən ağır idi.

Flogiston nəzəriyyəsini əminliklə müdafiə edənlərdən biri də görkəmli ingilis kimyaçısı Henri Kavendiş idi. Onun tədqiqatları XVIII əsrin ikinci yarısında pnevmatik kimyanın (*yun.* "pnevma" – "əsmə", "külək"), yəni qazlar kimyasının yaranmasına təkan verdi. Qazlar kimyası öz inkişafına görə ingilis alimlərinə borcludur. Stefen Qeyls qazları tədqiq etmək üçün vacib olan cihazı – pnevmatik vannanı ixtira etmişdir.

edir. Bu qazın çox yüngül olması və flogiston haqqında təlimdə flogistonun mənfi çəkiyə malik olması haqqında verilən məlumatlar Kavendişi buna əmin etmişdir. Lakin tədqiqatları davam etdirdikdə Kavendiş qazın çəkiyə malik olduğunu və hava kütləsinə görə sıxlığının 0,09-a bərabər olduğunu müəyyən etdi (müasir qiymət – 0,07). Bu halda yeni izah meydana gəlir: "yanan hava" flogistonun su ilə birləşməsidir.

Bu misal bir daha sübut etdi ki, Georq Ştalın flogiston nəzəriyyəsi möhtəşəm kimyəvi kəşflərdən birinin – gələcəkdə dövri sistemə başçılıq edəcək ən yüngül kimyəvi elementin kəşfinin düzgün izahında əngəl olmuşdur.

XVIII əsrin 70-ci illəri pnevmatik kimyanın zəfər illəri idi. Məhz onda atmosferin əsas qazları – azot və oksigen kəşf olundu. Daniel Rezerforddan xəbərsiz 1772-ci ildə Kavendiş "üfunətli hava"nı (azotu) aldı, lakin aldığı nəticəni açıqlamağa tələsmədi. Sonra bu qazın dəqiq miqdarı analizini apardı. "Alovlu hava"nın (oksigen) öyrənilməsində də onun böyük zəhməti olmuşdur. Qeyd edək ki, oksigeni bir-birindən xəbərsiz 1773-1774-cü illərdə Karl Şeyele və Cozef Pristli kəşf etmişlər. Kavendiş 1783-cü ildə havanı analiz etmək üçün xüsusi qurğu – evdiometr (*yun.* "eudios" – "təmiz", "aydın" hava) yaratmışdır.

1785-ci ildə o, belə bir sualla alovlandı: atmosferdə azot, oksigen və karbon qazından savayı başqa qazlar varmı? Kavendiş iki həftə ərzində oksigen ilə zənginləşdirilmiş havanın içərisində elektrik qığılcımı keçirdi. Azotun əmələ gəlmiş oksidləri KOH məhlulu tərəfindən udulurdu. Oksigen artığını kənarlaşdırdıqdan sonra Kavendiş qəribə bir fakt müşahidə edir: məhlulda ilkin qaz qarışığının 1/125 həcmini təşkil edən və dəyişikliyə məruz qalmayan qaz qarışığı qalmışdır.

Elektrik cərəyanı və heç bir kimyəvi maddə bu qaza təsir göstərə bilmirdi. Kavendiş bu qeyri-adi hadisəni izah edə bilmədi. Yalnız yüz ildən sonra məlum oldu ki, bu inadkar, qabarıq əsasən təsirsiz qaz – arqondan ibarətdir. Bu qazın və digər təsirsiz qazların kəşfində Kavendişin həmyerlisi Uilyam Ramzayın böyük xidməti olmuşdur.

Məşhur kimyaçı Kavendiş həm də görkəmli fizik olmuşdur. Lakin o, bu sahədən olan işlərinin çoxunu nəşr etməmişdir. 1771-ci ildə alim belə bir nəticəyə gəlir: elektrik qarşılıqlı təsir qüvvəsi yüklər arasındakı məsafənin kvadratı ilə tərs mütənasibdir. 14 il sonra Şarl Oqüsten Kulon oxşar nəticəyə gəlmiş və bu qanun onun adı ilə bağlıdır. Kavendiş təcrübi olaraq ümumi cazibə qanununu təsdiqləmiş və qravitasiya sabitini hesablamışdır. O, ilk dəfə Yerin orta sıxlığını hesablamışdır – 5,18 q/sm^3 (müasir qiymət – 5,5 q/sm^3). 1871-ci ildə Kembric universitetində təsis edilmiş fizika laboratoriyası onun adını daşıyır.

1754-cü ildə Cozef Blek "birləşmiş hava" ayırmışdır (təkrarən karbon qazını kəşf etmişdir). Pnevmatik kimyanın səyi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, havanın əsas komponentləri azot və oksigendir, su isə hidrogenin və oksigenin birləşməsidir.

Kimyəvi analiz metodlarının təkmilləşməsi çoxlu sayda yeni elementlərin kəşfinə imkan yaratdı. Bu kəşflərin əsası 1735-ci ildə İsveç alimi Georq Brandtın kobaltı kəşf etməsi ilə qoyuldu. Sonralar XVIII əsrin sonlarına qədər bu siyahıya nikel, flüor, xlor, manqan, barium, molibden, volfram, tellur, uran, sirkonium, stronsium, ittrium, titan, xrom, berillium əlavə olundu. Bir çox qeyri-üzvi maddələr də kəşf edildi: kükürd qazı, hidrogen sulfid, azotun bir çox oksidləri, karbon qazı, bəzi duzlar.

XVIII əsrin sonlarına yaxın qeyri-üzvi və analitik kimyanın konturları görünürdü. Təbii məhsullardan onlarca üzvi maddələri (əsasən turşuları) ayırmaq mümkün olmuşdu. Üzvi maddələrin analiz metodları işlənib hazırlanmışdı. Bu üzvi kimyanın yaranması üçün zəmin yaratdı. Termokimya və elektrokimyaya dair tədqiqatlar meydana gəldi. Kimyanın müstəqil elm kimi formalaşması yekun mərhələsinə qədəm qoyurdu.

Bu kimyəvi inqilabın ilkin şərtlərindən biri də miqdari ölçmə metodlarının tətbiq edilməsi idi. Miqdarı metod öz nəzəri əasını 1760-cı ildə M.V.Lomonosov tərəfindən mahiyyəti düzgün izah edilən kimyəvi reaksiyalarda maddə kütləsinin saxlanması qanununda tapmışdır. Lakin floqiston nəzəriyyəsinin süqutuna qədər bu qanun təbiətin fundamental



Kavendişin saxlanmış yeganə şəkli.

RUSİYADA KİMYA NECƏ BAŞLAMIŞDIR...



Qraf Q.Q.Orlovun portreti. M.V.Lomonosovun emalatxanasının mozaikası. M.V.Lomonosov muzeyi. Sankt-Peterburq.

Mixail Vasilyeviç Lomonosova (1711-1765) qədər Rusiyada kimyadan hər hansı bir məqsədyönlü tədqiqat aparılmamışdır. Lomonosov ölkədə ilk kimyəvi laboratoriya yaratmışdır. Bu laboratoriya onun planı əsasında Peterburqda quraşdırılmış və 1748-ci il oktyabrın 12-də açılmışdır. Təchizatına görə bu laboratoriya məşhur Avropa laboratoriyalarından heç də geri qalmırdı. Hətta fiziki-kimyəvi olmaqla onlardan üstün idi.

Lomonosovun devizi ölçülə, çəkilə və hesablana bilən hər şeyi tədqiq etmək idi. Lomonosov hamıdan tez başa düşdü ki, fiziki biliklərsiz kimya alətsiz insana bənzəyir. Bütün elmlər biri-birlərilə elə əlaqəlidir ki, biri digərsiz təkmil ola bilməz. O iddia edirdi ki, "mənim kimyam tam fizikidir". Onun verdiyi tərif isə belə idi: "Fiziki kimya qarışıq cisimlərdə kimyəvi əməliyyatlar zamanı baş verən hər şeyi fizikanın qaydaları və təcrübələri əsasında, öyrənən elmdir".

Elm tarixçisi Paul (Pavel İvanoviç) Valden (1863-1957) çox haqlı olaraq iddia edirdi ki, "Lomonosov fiziki-kimyəvi planlarla onun yaranmasını (1887) yüz il qabaqlamış kimyanın miqdarı dövrünün banisi A.Lavuazyeni isə bir neçə onillik geridə qoymuşdur".

Lomonosov "təbiətin ümumi qanunu"ndan maddənin və hərəkətin saxlanması qanununu belə ifadə etmişdir: "Təbiətdə baş verən bütün dəyişikliklər elə baş verir ki, əgər bir cisimdən nə isə nə qədər alınırsa, digərinə bir o qədər əlavə olunur, yəni əgər materiya bir yerdə azalırsa, digər yerdə artır. Bu ümumi təbiət qanunu hətta hərəkət qaydalarına da siraət edir; öz növəsilə digərini hərəkətə gətirən cisim nə qədər itirirsə, hərəkətə gətirilən cisim bir o qədər alır". O, həmçinin materiya quruluşunun korpuskulyar nəzəriyyəsini işləyib hazırlamışdır. Bu nəzəriyyəyə görə bütün maddələr "korpuskullardan" (molekullardan) təşkil olunmuşdur. "Korpuskullar" öz növbəsində "elementlərin" (atomların) müxtəlif cür birləşmələridir. Faktiki olaraq Lomonosovun ideyaları əsr yarımdan sonra tam bərqərar olacaq klassik atom-molekulyar təliminin nümunəsi idi.

Alim laboratoriyada 1749-1757-ci illərdə işləmişdir. Bu dövr onun kimyaçı kimi yaradıcı fəaliyyətində ən məhsuldar dövr idi. Lomonosov müntəzəm olaraq Elmlər Akademiyasında apardığı tədqiqatların nəticələri və görüləcək işlər haqqında "raport" göndərirdi. Onlardan biri (1751) "Kimyada: 1) rənglərin təbiətini öyrənmək məqsədi ilə alovla bir çox kimyəvi təcrübələr aparılmışdır; 2) hazırladığım nitq kimyanın xeyri haqqındadır; 3) fiziki kimyaya aid bəzi yeni alətlər icad etmişəm".

Lomonosov Rusiyada bir çox kimyəvi istehsal sahələrinin yaranmasına kömək etdi. O öz mozaik şəkillərində istifadə etdiyi rəngli şüşənin alınması texnologiyasını işləyib hazırlamış, neftin və daş kömürün üzvi mənşəyi haqqında ilk dəfə hipotez irəli sürmüşdür. Onun işləri əcnəbi ölkələrin nailiyyətləri fonunda o qədər də təsir bağışlayan deyildi. Bu belə də olmalı idi, çünki Rusiyada kimya hələ təzə-təzə yaranırdı. Lomonosovun işdə köməkçiləri yox idi, təhsilli həmyerliləri onu başa düşmürdülər, hakimiyyət dairələri ona lazımi köməklik etmirdi. Valdenin sözlərinə görə bu "kimyaçı-romantik" Rusiyada elmi əkmək üçün yaranmışdır. O öz şifahi qabiliyyəti ilə kifayət qədər tələbəni yeni ideyalarla zənginləşdirə bilərdi. Rusiyada rus tədqiqatçılarının elmi məktəbinin mərkəzini yarada bilərdi.

Alim ömrünün əlli dördüncü ilində dünyasını dəyişdi. Valden təəssüflə qeyd edir: "Rus ədəbiyyatının atası" kimi onun şöhrəti artdıqca, kimyaçı-mütəfəkkir kimi əhəmiyyəti azalırdı. Kimya tarixindən və XIX əsrin kimya aləmindən isə Lomonosovun adı tamamilə silinmişdir. Yalnız XX əsrdə onun əlyazmaları arxivdən götürülərək nəşr olunur.



M.V.Lomonosovun anadan olmasının 275-illiyi şərəfinə buraxılmış medal.



M.V.Lomonosovun anadan olmasının uyğun olaraq 250 və 275-illiyinə həsr olunmuş poçt markası və metal pul.

Lomonosovun ölümündən sonra onun laboratoriyası tənəzzülə uğramağa başladı. Bu laboratoriyaya kimya tarixində heç bir izi olmayan insanlar, əsasən də əcnəbilər rəhbərlik edirdilər. XVIII əsrin sonu və XIX əsrin əvvəllərində Rusiyada, Qərbdə çoxdan formalaşmış, kimyaçı-tədqiqatçı ixtisasının əsası hələ də qoyulmadı. İstisna kimi Toviy Yeqoroviç (Iohan Tobias) Lovisin fəaliyyətini göstərmək olar. O almaniyalı olsa da onun bütün elmi fəaliyyəti Rusiya ilə bağlıdır. 1785-ci ildə Lovis məhlullardan kömürün maddələri udmasını müşahidə etmiş, yəni faktiki olaraq adsorbsiya hadisəsini kəşf etmişdir. Bu, Vətən kimyasında ən fundamental kəşfdir. Lovis həmçinin kristallik sirkə turşusunu və bəzi xlorsirkə turşularını almışdır. Kristallaşma hadisəsini öyrənərkən Lovis elmə "ifrat soyuma" və "ifrat doyma" anlayışlarını gətirdi, kristalların tədqiqində mikroskopik analizdən yararlandı. İlk olaraq o, şəkərlər kimyası ilə məşğul olmuşdur. Yeni kimyəvi elementlər – stronsium (şotland A.Krouford və U.Kruykşenkdən xəbərsiz) və xromu (fransız L.Voklendən xəbərsiz) kəşf etmişdir.

Tədqiqatların orijinallığı və genişlik dairəsinə, həmçinin aldığı nəticələrin əhəmiyyətliyinə görə Lovis XVIII yüzillikdə Rusiyanın nəhəng kimyəvi eksperimentatoru olmuşdur. Onun işləri xaricdə geniş vüsət almışdır. Valden deyirdi: "Əgər Rusiyanın Lomonosovun uzaqgörən ideyalarını Lovisin ixtiraçılığı ilə birləşdirən bir kimyaçısı da olsaydı, onda Rusiya kimya elmi Qərbi Avropa kimya elmilə bir səviyyədə durardı".

Lovisin faktiki olaraq köməkçiləri yox idi. Bəzi təcrübələrdə Konstantin Siqizmundoviç (Konstantin Qotlib Siqizmund) Kirxhof (1764-1833) ona assistentlik edirdi. Kirxhof 1811-ci ildə nişastanın üzüm şəkərinə çevrilməsində sulfat turşusunun katalitik təsirini aşkar etmişdir. Bu proses elə həmin andan məişətdə tətbiq edildi.

XIX əsrə qədər Rusiya imperiyasında 1755-ci ildə Lomonosovun səyi nəticəsində yaranmış Moskva Universiteti yeganə idi. XIX əsrin ilk onilliklərində Derptdə, Xarkovda, Vilnada, Kazanda, Sankt-Peterburqda yeni universitetlər və digər ali tədris müəssisələri açılır. Əsasən tərcümə olunan dərsliklər işıq üzü görür. Deyilənlər XIX əsrin 30-cu illərində Rusiyada kimyadan sistematik tədqiqatların aparılması üçün zəminlər yaratdı. Bu tədqiqatlar əsasən German İvanoviç Hessin, Aleksandr Abramoviç Voskresenskinin, Nikolay Nikolayeviç Zininin adları ilə bağlıdır.



Aleksandr Abramoviç Voskresenskinin (1809-1880) əsas tədqiqatları təbii birləşmələrin tərkib və xassələrinin öyrənilməsi olmuşdur. A.A.Voskresenski rus kimya məktəbinin yaradıcısı kimi tanınır.



M.V.Lomonosovun kimya laboratoriyasındakı smalta və boyalardan nümunələr.



M.V.Lomonosovun kimya laboratoriyasının maketi.

ANTUAN LORAN LAVUAZYE (1743-1794)

1794-cü il mayın 8-də gilyotinin bıçağı XVIII əsrin nəhəng aliminin həyatına son qoydu. Onun müasirlərindən biri yazırdı: "Bu başı kəsmək üçün bir an kifayət etmişdir, lakin ona oxşarını yaratmağa bəlkə də yüzilliklər bəs etməyəcək". İctimai-siyasi xadim, sahibkar Antuan Loran Lavuazye yakobin terrorunun qurbanı olmuşdur. Onun elmi xidmətləri nəzərə alınmamışdır.

O, elmdə öz yolunu kimyada flogiston nəzəriyyəsinin tüğyan etdiyi dövrdə başlamışdır. Bəzi tədqiqatçılar bu nəzəriyyədə nöqsanlar tapsa da, onların etirazları çox cəsarətsiz görünürdü.

1777-ci ildə Lavuazye lakonik ada malik "Ümumiyyətlə yanma haqqında" memuarını nəşr etdirir. Burada yanma zamanı daim müşahidə olunan hadisələr haqqında danışır. Bu hadisələr aşağıdakılar idi:

1) işığın və istiliyin ayrılması; 2) yanma "saf havada" (yəni 1774-cü ildə Pristli tərəfindən kəşf edilmiş oksigendə) baş verir (yeni qazın təbiətini məhz Lavuazye düzgün başa düşmüşdür); 3) "yanmış maddənin çəkisi udulmuş havanın miqdarı qədər artır"; 4) qeyri-metalların yanması zamanı turşular, metalların yanması zamanı isə "metal əhənglər" (oksidlər və ya o vaxt olanlar adlandırılan kimi "torpaqlar") əmələ gəlir. Bu dörd tezisdən Lavuazyenin yanmanın oksigen nəzəriyyəsi istifadə olunurdu. Bu nəzəriyyə Ştalın bütün yanan maddələrin tərkib hissəsi olan flogistonunu "alt-üst" etdi.

Yanma nəzəriyyəsi ilk kimyəvi inqilabın istinad nöqtəsi oldu. Lavuazye 1783-cü ildə Yan Menye ilə birlikdə suyu parçaladı. Sən demə, hər yerdə yayılmış bu maddə 2:1 nisbətində hidrogen və oksigendən təşkil olunmuşdur. Beləcə flogiston sudan "qovuldu". Alim deyirdi: "Təcrübədən əvvəl və ondan sonra ilkin maddələrin və məhlulların çəkisinin ölçülməsi kimyada ediləcək xeyirli işlərin əsasıdır". Çəkisinin dəqiqliyinə o böyük əhəmiyyət verirdi. Sonradan D.İ.Mendeleyev deyəcək: "Kimya əlinə tərəzi aldıqdan sonra dəqiq elm oldu". Çəki metodu Lavuazyeyə materiyanın saxlanması qanununu dəqiq ifadə etməyə imkan verdi: "...istənilən əməliyyatda təcrübədən əvvəl və ondan sonra materiyanın miqdarı eynidir"; bu zaman "əsasın (başlanğıcın) tərkibi və miqdarı dəyişmir", o yalnız dəyişikliyə və şəkildəyişməyə məruz qalır. "Əsaslar" deyəndə alim kimyəvi elementlər başa düşürdü.

"İbtidai kimya kursunda" (1789) Lavuazye "kimyəvi element" anlayışına tərif vermişdir: "...heç bir üsulla parçalaya bilmədiyimiz bütün maddələr bizim üçün elementlər adlanır". O öz kitabına "Bəsit cisimlər cədvəlini" daxil etmişdir. Mahiyyət etibarı ilə bu cədvəl məlum olan və

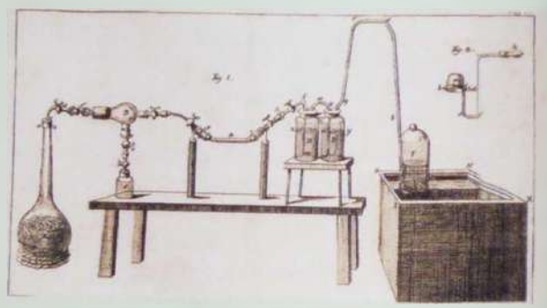


Fransız rəssamı Jak Lui David (1748-1825) tərəfindən 1778-ci ildə çəkilmiş bu şəkildə Lavuazye öz həyat yoldaşı ilə

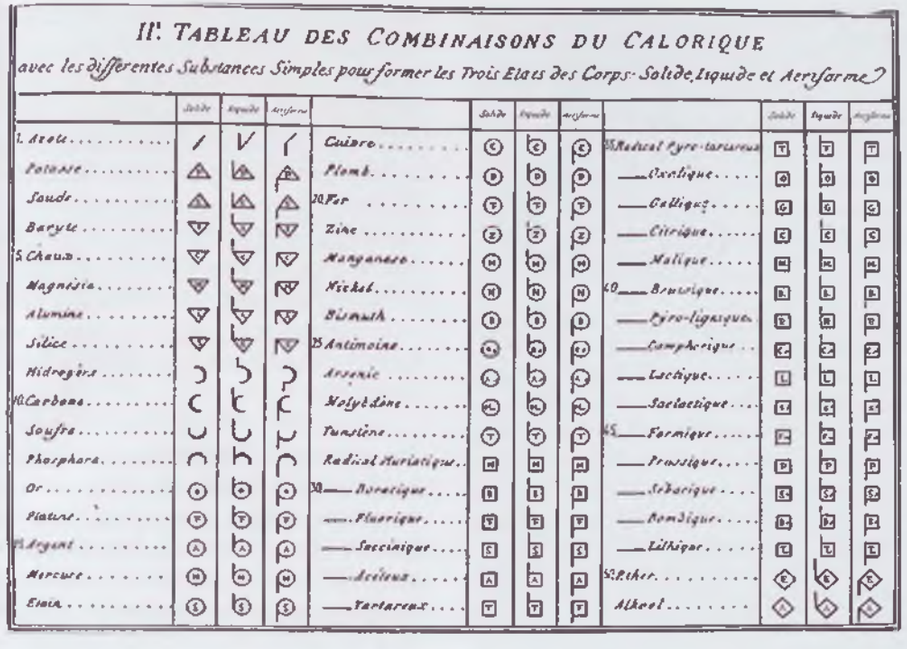
ehtimal edilən kimyəvi elementlərin ilk təsnifatı idi. İş orasında idi ki, kəşf olunmuş elementlərlə yanaşı bu cədvəldə öz tərkibində hələ kəşf edilməmiş elementlər saxlayan bir sıra "mürəkkəb cisimlər" (torpaqlar) də öz əksini tapmışdır. O vaxtdan kəşf ediləcək yeni elementlər (XIX əsrdə onlar az deyildi: natrium, kalium, calsium, barium, alüminium, silisium və s.) bu və ya digə şəkildə "cədvəllə" uyğun olmalı idi.

Lavuazye maddələrin analizinin əsasını qoymuşdur. Bu üzvü kimyanın kimya elminin ayrıca bölməsi kimi formalaşmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərmişdir.

Həmyerliləri Lui Qiton de Morvo, Antuan Fukrua və Klod Bertolle ilə birlikdə 1786-1787-ci illərdə Lavuazye sonradan kütləvi "kimyəvi dilə" çevrilmiş, kimyəvi maddələrin yeni nomenklaturasının əsasını qoymuşdur.



Qazlarla aparılan təcrübələr üçün kimyəvi cihazlar. A.L.Lavuazyenin "Kimyəvi flogiston kimyasının əsasları" kitabından. 1792-ci il nəşri.



II. TABLEAU DES COMBINAISONS DU CALORIQUE
avec les différentes Substances Simples pour former les Trois Etats des Corps: Solide, Liquide et Aeriforme

	Solide	Liquide	Aeriforme		Solide	Liquide	Aeriforme		Solide	Liquide	Aeriforme
1. Azote	/	V	⌠	Cuivre	C	C	C	35. Radical Pyro-tartareux	T	T	T
Potasse	△	▽	△	Plomb	P	P	P	— Oxalique	O	O	O
Soude	△	▽	△	20. Fer	F	F	F	— Gallique	G	G	G
Baryte	◁	▽	◁	Zinc	Z	Z	Z	— Citrique	C	C	C
3. Chaux	◁	▽	◁	Manganese	M	M	M	— Malique	M	M	M
Magnésie	◁	▽	◁	Nickel	N	N	N	40. — Benzoique	B	B	B
Alumine	◁	▽	◁	Bismuth	B	B	B	— Pyro-ligneux	B	B	B
Silice	◁	▽	◁	25. Antimoine	Sb	Sb	Sb	— Camphorique	Ca	Ca	Ca
Hidrogène	⌡	⌡	⌡	Arsenic	As	As	As	— Lactique	L	L	L
10. Carbone	C	C	C	Molybdène	Mo	Mo	Mo	— Sorbique	So	So	So
Soufre	⌡	⌡	⌡	Tungstène	T	T	T	45. — Formique	Fo	Fo	Fo
Phosphore	⌡	⌡	⌡	Radical Muriatique	R	R	R	— Prussique	P	P	P
Or	⊙	⊙	⊙	30. — Boracique	B	B	B	— Sebacique	Se	Se	Se
Platine	⊕	⊙	⊙	— Fluorique	F	F	F	— Nombique	Nb	Nb	Nb
15. Argent	A	A	A	— Succinique	S	S	S	— Lithique	L	L	L
Mercure	☿	☿	☿	— Acéteux	A	A	A	50. Ether	◇	◇	◇
Etain	♃	♃	♃	— Tartareux	T	T	T	Alkool	◇	◇	◇

A.L.Lavuazyenin "Bəsit cisimlər cədvəli".





Fransız kimyaçısı Jozef Lui Prust (1754-1826) XVIII əsrin sonu – XIX əsrin əvvəllərində maddə tərkibinin sabitliyi qanunu formalaşdırdı. Ona görə də təsvir olunan markadakı mineral Ag_3AsS_3 onun şərəfinə prustit adlandırıldı.

qanuni statusuna malik deyildi. İşi Antuan Loran Lavuazye sona çatdırdı. O, yanmanın oksigen nəzəriyyəsini inkişaf etdirərək göstərdi ki, məhz oksigen bütün oksidlərin tərkib hissəsidir. O həmçinin "Bəsit cisimlər cədvəli"ni – faktik olaraq kimyəvi elementlərin ilk təsnifatını təklif etmişdir.

Alman alimi Yeremiya Rixter 1789-cu ildə ekvivalentlər qanununu kəşf etdi və beş il sonra "stexiometriya" anlayışını elmə daxil etdi. Bu kimyada miqdari metodların inkişafında böyük əhəmiyyətə malik idi. 1799-cu ildə fransız kimyaçısı Jozef Lui Prust kimyəvi birləşmələrin tərkibinin sabitliyi haqqında ideya təklif etdi. Bu ideya ətrafında Klod Lui Bertolle və Prust arasında uzun müddət mübahisə baş versə də, axırıncının qələbəsiylə başa çatdı.

"QUŞLARIN FƏTH ETDİYİ ZİRVƏDƏN" XIX ƏSRİN KİMYASI

Fizikada XIX əsr molekulyar-kinetik nəzəriyyənin yaranması yadda qaldı. Enerjinin bir növdən digərinə keçməsi qanunauyğunluqları molekul anlayışından istifadə etməklə izah olunurdu. Birləşmələrin tərkibini və kimyəvi prosesləri təsvir etmək üçün kimyaya konkret maddi obyektlər lazım idi. Belə obyekt atom oldu. XIX əsrin ilk illərində ingilis alimi Con Dalton (1766-1844) kimyəvi atomistikanın əsas prinsiplərini müəyyənləşdirdi. Alman filosofu Fridrix Engelsin qeyd etdiyi kimi, "kimyada yeni dövr atomistika ilə (deməli, Lavuazye yox, Dalton müasir kimyanın atasıdır), fizikada isə molekulyar nəzəriyyə ilə başlanır". Dalton prinsipləri nədən ibarət idi? Birincisi, o qəbul etmişdi ki, eyni maddənin atomları eynidir; ikincisi, müxtəlif atomlar biri-birləri ilə müxtəlif nis-

YENS YAKOB BERTSELİUS (1779-1848)



Yens Yakob Bertselius İsveç Akademiyasının prezidenti seçiləndə onun hələ otuz yaşı yox idi. İşlərinin birində o, oksigeni "ətrafında bütün kimya fırlanan" mərkəz adlandırmışdı. Mübaliğəsiz demək olar ki, XIX əsrin birinci yarısının kimyası Bertseliusun ətrafında "dövr" edirdi.

Görkəmli kimyaçı və tarixçi Paul Valden onun fəaliyyətini belə xarakterizə edirdi: "Bertselius üzünün tikinti planına üzvi kimya, qeyri-üzvi kimya, analitik kimyanı, mineraloji kimya və fizioloji kimyanı, elektrokimyanı daxil etmişdir. O, yeni elementlər kəşf və tədqiq etməklə tikinti materialı təqdim edirdi. Atomları ölçüləri, sayı və çəkilərinə görə düzərək və onları elektrik qüvvələrilə əlaqələndirərək bünövrə tökürdü. O, hamıdan çox miqdarı kimya əsərinin əsasının qoyulmasında rol oynamışdır. O, bu əsrə simvolların yeni dilini, yeni qiymətli kimyəvi anlayışlar və yeni kimya ustalarını töhfə verdi".

Antuan Lavuazye və Con Dalton XVIII əsrin yekununda təşəkkül tapmış, klassik kimyanın "ataları" hesab olunurdular. XIX əsrin əvvəllərində onların "övladları" üreksiz addımlar atırdılar. Məhz, Bertseliusun səyi nəticəsində bu addımlar möhkəmləndi.

Atom-molekul təliminin bünövrəsi əsasında klassik kimyanın binası ucalırdı. İsveç tədqiqatçısı atom çəkilərinin mükəmməl sistemini yaratdı. Hətta onların bəzilərini böyük dəqiqliklə hesabladı. Ona qədər elementlərin hamı tərəfindən qəbul olunan işarələri yox idi. Birləşmənin tərkibini və reaksiyanın gedişini kimyaçılar sözlə təsvir edirdilər, özü də müxtəlif dillərdə. Bertselius beynəlxalq kimya dili yaratdı. O, elementlərin atomlarını onların yunan və latın adlarının baş hərfi ilə göstərməyi təklif etdi. Onun bu təklifi indiyədək dəyişilməz olaraq qalmışdır.

Bertselius dörd kimyəvi elementi – serium, selen, silisium və torium elementlərini kəşf etmişdir. Alimə kimyəvi analiz metodlarını dərindən bilməsi kömək edirdi. O, həmçinin mineralları yaxşı bilir və onların orijinal təsnifatını işləyib hazırlayırdı. Uzun illər sonra bundan Vladimir İvanoviç Vernadski istifadə edir.

Xüsusilə Bertseliusa elektrokimyəvi (dualist) nəzəriyyə şöhrət gətirdi. Bu nəzəriyyəyə görə hər bir kimyəvi birləşmə müsbət və mənfi yüklənmiş hissəciklərdən ibarətdir. Bu ideya onun sağ vaxtında tənqidə məruz qalsa da, XX əsrin əvvəllərində kimyəvi rabitənin elektron nəzəriyyəsi şəklində yenidən vüsət almışdır.

O, kimya elmini "kataliz", "katalizator", "izomerlik", "allotropiya" və s. terminlərlə zənginləşdirmişdir. İlk dəfə "üzvi kimya" məfhumunu işlətmişdir. Bertseliusun yazdığı beşcildlik "Kimya" dərsliyi onun tədqiqatçı müasirlərinin masaüstü kitabı olmuşdur. 1821-ci ildə o, gələcək referativ jurnalların nümunəsi olan "Kimya və fizikanın uğurlarına dair illik məlumat"ı nəşr etdirir.

Bertselius bir çox akademiyaların və elmi cəmiyyətlərin əcnəbi üzvü seçilmişdir. 1820-ci ildə Peterburq Elmlər Akademiyasının fəxri üzvü olmuşdur.

bətdə birləşə bilərlər; üçüncüsü "sadə" atomların mütləq bölünməziyini qəbul etmişdir (Dalton molekulları "mürəkkəb atomlar" adlandırırdı). Nəhayət, 1803-1804-cü illərdə Dalton elmə fundamental atom çəkisi anlayışını daxil etdi. Faktik olaraq bu anlayış atomu xarakterizə edən ilk miqdarı parametr id. Elementlərin atom çəkilərini bilmək, kimyəvi çevrilmə dərəcəsini və maddələrin kimyəvi nisbətlərini müəyyən etmək və reaksiyaların miqdarı tənliklərini tərtib etmək olar.

Atom çəkisi anlayışı ətrafında sonradan atom molekul təliminin sürətlə möhkəmlənməsi başlandı. Bu yolla mühüm məqamlar fransız Gey-Lüssak (1802, 1808-ci illər) və italiyalı Amədeo Avoqadro (1811-ci il) tərəfindən yaradılmış qaz qanunları; fransız alimləri Pyer Dyulonq və Aleksi Pti (1819-cu il) tərəfindən yaradılmış istilik tutumu qanunu; alman kimyaçısı Eylxard Miçerlix tərəfindən kəşf edilmiş (1819-cu il) izomorfizm hadisəsi idi. Buraya ingilis həkimi Vilyam Prautun 1815-1816-cı ildə irəli sürdüyü hipotezi də daxil etmək olar.



Con Dalton.



ХИМИЧЕСКІЙ КОНГРЕСЪ
въ
КАРЛСРУЭ.

Химическій конгресъ, только-что окончившійся въ Карлсруэ, составилъ столь-замѣчательное явленіе въ исторіи нашей науки, что я считаю обязанностью хотя въ краткихъ словахъ описать ваши засѣданія конгресса и результаты, до которыхъ онъ достигъ.

Существенныхъ поводовъ къ созванію международнаго химическаго конгресса служило желаніе уяснить и, если возможно, согласить основныя разногласія, существующія между послѣдовательными развитіемъ химическихъ идей. Сначала г. Кекуле предложилъ было для разрѣшенія многихъ вопросовъ; вопросъ о реальныхъ частицы, атома и элементовъ

D.İ.Mendeleyevin Karlsruedəki Kimyaçıların Beynəlxalq konqresinə həsr olunmuş "Sankt-Peterburq xəbərləri" qəzetinin 2 noyabr 1860-cı il saylı nömrəsindəki məqaləsi.

Bu hipotezə görə bütün kimyəvi elementlər "ilkin materiyadan" — atom çəkisi 1 olan hidrogendən əmələ gəlmişdir.

Atom-molekul təliminin (bütövlükdə kimyanın) inkişafına İsveç kimyaçısı Yakob Bertseliusun da rolu böyük olmuşdur.

Yeni təlimin postulatları uzun mübahisələrin gedişi zamanı müəyyən olunurdu. Bertselius nəzəriyəsi son nəticədə klassik kimyanın bərqərar olmasına xidmət edən bir çox tədqiqatların dayaq nöqtəsinə çevrilmişdir. Maraqlıdır ki,

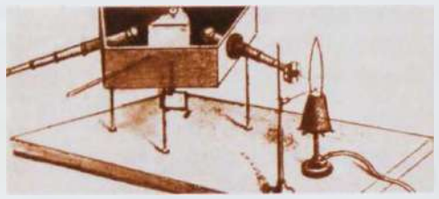


Alman kimyaçısı Karl Remiqiy Frezenius (1818-1897) vəsfi və miqdarı analiz üzrə klassik dərslik yazdı; 1848-ci ildə o Avropada ən yaxşı laboratoriyalardan birini yaratdı.

Karlsruedə keçirilən ilk Beynəlxalq kimya konqresi (Almaniya 1860-cı il) məhz atom-molekulyar təliminin problemlərinə həsr olunmuşdur.

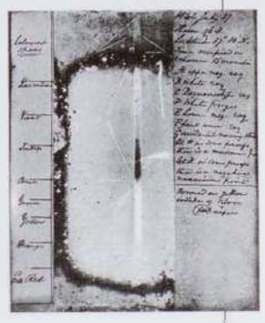
XIX əsr boyu qeyri-üzvi kimyanın, üzvi kimya, analitik kimya və fiziki kimyanın müstəqil bölmələr kimi formalaşması davam edirdi. Qeyri-üzvi kimyanın nailiyyətləri əsasən kimyəvi analizin köməyilə çoxlu sayda yeni elementlərin kəşfindən və bir çox qeyri-üzvi birləşmələrin alınmasından ibarətdir.

XIX əsrin birinci yarısı ərzində 25 yeni element kəşf edilmişdir. 1859-cu ildə alman alimləri Robert Bunzen və Qustav Kirxhof optik spektral analiz metodu yaratdılar. Bu metodun köməyilə elementləri onların xarakterik spektral xətlərinə görə aşkar etmək olar. Sezium, rubidium, tallium və indium bu yolla aşkar edilmişdir. 60-cı illərin sonuna yaxın artıq 63 element məlum idi və onların çoxunun xassələri demək olar ki, tam öyrənilmişdir. Bu da Dmitri İvanoviç Mendeleyev tərəfindən dövri qanunun və kimyəvi elementlərin dövri sisteminin (1869) işlənib hazırlanması üçün zəmin yaratdı.



Bunzen və Kirxhof spektroskopu (1860-cı il).

Günəş spektrinin daqerotipi. 1842-ci il.



Analitik kimyada vəsfi və miqdarı analiz metodları müəyyən sistemə gətirildi. Alman kimyaçısı Karl Frezenius kationların analiz sxemini (1841) işləyib hazırladı və metalları altı analitik qrupa böldü (hər bir qrupun ionları hidrogen sulfidlə reaksiyalarda xarakterik xüsusiyyətlərə malikdir). 1862-ci ildə sırf analitik kimya jurnalı təsis etdi.

Üzvi kimyanın əsasını bitki və heyvan mənşəli çoxsaylı maddələrin analizi



Xüsusən öz vətəni İsveçdə rəğbət qazanmış alimin anadan olmasının 200 illiyinə həsr olunmuş marka.

PYER EJEN MARSELEN BERTLO (1827-1907)



O, iki dəfə yüksək dövlət vəzifəsi tutmuşdur – Xalq Təhsili və İncəsənət Nazirliyinə başçılıq etmiş, Fransanın xarici işlər naziri olmuşdur.

Parisdə onun adını daşıyan küçə və meydan vardır. Pyer Ejen Marselen Bertlo XIX əsrin böyük alimi şöhrətini dövlət vəzifələrindəki xidmətlərinə görə qazanmamışdır. O, təkcə kimyadan deyil, həmçinin fizika və biologiyadan çoxsaylı tədqiqatların müəllifidir. O, humanitar elmlərə (fəlsəfə, arxeologiya, tarix, pedaqogika və s.) həsr etdiyi yüzlərlə məqalənin müəllifidir.

Alim çox xoşbəxt ömür sürmüşdür. Onun altı oğlundan biri xatırlayırdı: "Mənim anam və atam birbirinə dua edirdilər və heç nə onların xoşbəxtliyinə kölgə sala bilməzdi". Onlar eyni gündə, martın 18-də dünyalarını dəyişmişlər. Marselen həyat yoldaşından 3 saat sonra dünyasını dəyişmişdir.

Nadir erudisiya, fenomenal yaddaş və böyük işləmək həvəsi onun əsas cəhətlərindən biri idi. Alman kimyaçısı Yustus Libix deyirdi ki, Bertlo sanki hər gün yeni bir kəşf edirdi.

1854-cü ildə çap etdirdiyi əsər ona dünya şöhrəti gətirdi. Qliserin və yağ turşuları qarışığını qapalı ampulalarda qızdıraraq Bertlo bitki və heyvanı mənşəli yağların analoqu olan maddələr almışdır. Bu tədqiqatlar "həyat gücü" haqqındakı təlimi tam iflasa uğratdı. Bu təlimə görə üzvi maddələr yalnız təbiət tərəfindən yaradıla bilərdi.

Alim üzvi sintezin dahi "ustalarından" olmaqla yanaşı, onun əsas prinsiplərini də yaratmışdır. O, ilk olaraq, etilendən sulfat turşusu iştirakında hidratlaşdıraraq etil spirtini, karbon oksidi və sudan qarışqa turşusunu almışdır. Bertlo hidrogen mühitində kömür elektrodları arasındakı elektrik qövsü yaradaraq asetileni birbaşa sintez etmişdir. Asetilendən o, bir sıra aromatik karbohidrogenlərin sintezində xammal kimi istifadə edirdi. Onun nailiyyətləri siyahısını hələ çox uzatmaq olar.

Həmvətənləri Bertlonu "termokimyanın ixtiraçısı" adlandırırdılar. Bu fikirdə az da olsa həqiqət var idi. Düzdür Bertlo "termokimyanı ixtira etməmişdir", lakin termokimyəvi tədqiqatları yeni səviyyəyə qaldırmışdır. Onun kimyəvi proseslərin istilik effektlərinə dair nəzəri təsəvvürlərin yaranmasında böyük zəhməti olmuşdur. Məhz ilk dəfə o, ekzotermik və endotermik reaksiyalar anlayışını elmə daxil etmişdir. O, termokimyəvi eksperimentin əsil virtuozu olmuş, kalorimetrik bomba yaratmışdır. Bu sadə cihazın köməyilə yanmanın istiliyini daha dəqiq təyin etmək mümkün oldu.

Əfsanəvi hökmdar Midas toxunduğu hər şeyi qızıla çevirə bilirdi. Bertlonun heyranedici xüsusiyyətlərindən biri də o idi ki, onun diqqətini cəlb edən istənilən problem öz həllini tapırdı. Üzvi sintez və termokimya buna misal ola bilər. Onu da deyək ki, o, kimyəvi kinetika postulatlarının yaranmasının astanasında idi.

Bertlo kimya tarixilə də maraqla məşğul olmuşdur. Özünün fundamental "Əlkimyanın mənşəyi" monoqrafiyasında (1885) əlkimyanın yaranması, yayılması və praktik əhəmiyyətinə dair prinsipcə yeni ideyalar səsləndirmişdir. O "Kimyəvi inqilab. Lavuazye" adlı kitabını dahi həmyerlisinə həsr etmişdir.

təşkil edirdi. Onların öyrənilməsi zamanı məlum oldu ki, onlar məhdud sayda eyni elementlərdən (karbon, hidrogen, oksigen, azot və başqaları) ibarətdir. "Üzvi kimya" məfhumunu ilk dəfə Bertselius 1806-cı ildə işlətmişdir. Onun fikrincə yalnız qeyri-üzvi maddələr süni yolla alına bilər, üzvi maddələr isə yalnız bitki və heyvan orqanizmlərində "həyat qüvvəsinin" təsiri altında yaranır. Bu yanlış təsəvvürlər üzvi kimyanın inkişafını ləngidirdi. Lakin, 1828-ci ildə alman kimyaçısı Fridrix Völer ilk olaraq üzvi maddə olan sidik cövhərini, qeyri-üzvi maddədən – ammonium sianatdan almışdır. Bu hadisə müxtəlif üzvi maddələrin sintezi üçün yollar açdı.

XIX əsrin ortalarında üzvi kimya kimyəvi tədqiqatlarda hakim mövqe tuturdu. Qısa müddətdə üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinə aid bir çox üzvi maddələr sintez edilmiş və təbii obyekt-lərdə aşkar edilmişdir. Üzvi maddələrin bu cür bolluğu nəzəri ümumiləşmə tələb edirdi. 40-50-ci illərdə üzvi maddələrin kimya təbiətini və quruluşunu izah edən bir çox nəzəriyyələr yarandı. Üzvi maddələrin qənaətlə az təsnifatı işlənib hazırlandı.

1849-cu ildə ingilis kimyaçısı Eduard Franklend ilk metalüzvi birləşmələr (dimetil- və dietil-sink) almış, 1852-ci ildə isə "metalüzvi birləşmələr" anlayışını elmə daxil etmişdir. O, həmçinin kimyəvi elementlərin valentliyi haqqında ilkin təsəvvürlərin əsasını qoydu. 1858-ci ildə alman kimyaçısı Avqust Kekule kimyəvi elementlərin valentlik nəzəriyyəsini üzvi maddələr üzərində inkişaf etdirir və göstərir ki, karbon bu birləşmələrdə dördvalentlidir. 1865-ci ildə o, benzolun tsiklik quruluşunu təklif edir. Aleksandr Mixayloviç Butlerov 1861-ci ildə maddələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini yaradır. Bu nəzəriyyə üzvi maddələrin çoxsaylı olmasını izah etdi. Sonradan bu nəzəriyyə molekulda atomların qarşılıqlı təsiri haqqındakı təsəvvürlərlə tamamlandı. 1874-cü ildə eyni vaxtda Yakob Vant-Hoff Hollandiyada və Aşil Le Bel Fransada stereokimyanın – molekulların fəza quruluşu haqqındakı təlimin əsasını qoydular. Üzvi kimya XIX əsrin sonuna yaxın kimya elminin ən güclü və şaxələnən bölməsinə çevrilmişdi.

Fiziki kimyanın formalaşması özünəməxsus baş verirdi. O, ayrı-ayrı elmi istiqamətlər, xüsusən də elektrokimya, termokimya və fotokimya formalaşdıqca və təşəkkül tapdıqca yaranırdı. Elektrokimya öz uğurlarına görə çox şeydə elektroliz qanunlarını yaratmış (1833-1834) Maykl Faradeyə borcludur. Rus kimyaçısı German İvanoviç Hesin, danimarkalı Yulius Tomsenin, fransız Marselen Bertonun işləri termokimyanın əsasını təşkil edir. 90-cı illərin əvvəlində Hollandiyada Vant-Hoffun, Almaniyada Vilhelm Ostvaldın, Fransada Fransua Raulun apardığı tədqiqatlar nəticəsində məhlullar haqqındakı təlim mütəşəkkillik tapdı. Son dərəcə mühüm hadisə kimyaçı Svante Arrenius tərəfindən elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin yaradılması olmuşdur (1887).

Kimyəvi reaksiyaların getmə şərtləri və mexanizmlərin xüsusiyətləri nəzəri cəhətdən əsaslandırıldı.

Kimyəvi tarazlıq haqqındakı təsəvvürlər, kimyəvi kinetikanın və kataliz haqqındakı təlimin uğurları deyilənlərə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərdi. 1864-1867-ci illərdə Norveç alimləri Kato Quldberq və Peter Vaaqe kimyəvi tarazlıq anlayışını elmə daxil etmiş və kütlələrin təsir qanununu – kimyəvi reaksiyanın sürətinin qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığından asılılığının riyazi ifadəsini almışdır. Kimyəvi kinetikanın sonrakı uğurları Bertlonun, Vant-Hoffun, Arreniusun, Ostvaldın adları ilə bağlıdır.

Yeni bir sahə – kimyəvi termodinamika Amerika alimi Cozaye Hibbsin səyi nəticəsində formalaşmışdır. Ayrı-ayrı fiziki-kimyəvi istiqamətlərin kimyanın ayrıca bölməsi altında birləşməsinin özünəməxsus yekunu Almaniyada "Fiziki kimya" jurnalının təsis edilməsi oldu (1887).

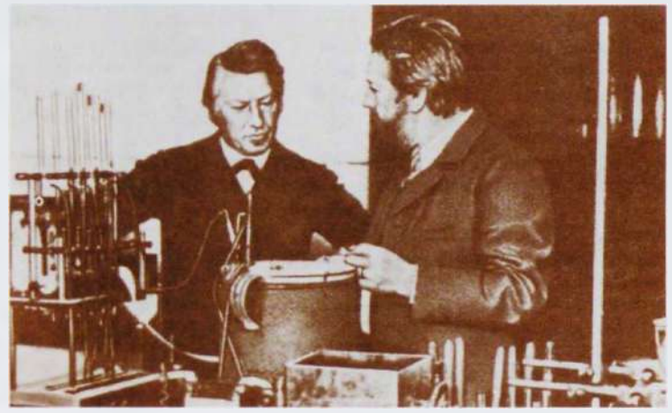


F.Völerin vəfatının 100-illiyinə AFR-də buraxılmış poçt markada ammonium-sianatın sidik cövhərinə izomerləşməsi reaksiyası təsvir olunmuşdur.



Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin banisi Aleksandr Mixayloviç Butlerov (1828-1886).

Gələcəkdə Nobel mükafatı laureatları Yakob Hendrik Vant-Hoff (1852-1911) və Vilhelm Fridrix Ostvald (1852-1932) laboratoriyada (şəkil təxminən 1890-cı ildə çəkilib).



AĞ GEYİMLİLƏR...

Elmi işçini təqdim etdikdə adətən, onun elmi dərəcəsini (əgər varsa) qeyd edirlər. Hazırda Rusiya Federasiyasında iki elmi dərəcə mövcuddur – elmlər namizədi və elmlər doktoru. İlk dəfə Rusiyada elmi dərəcələr XIX əsrin əvvəllərində meydana çıxmış və ora Almaniyadan keçmişdir. Almaniyada birinci dövlət imtahanını vermiş şəxs namizəd adlanırdı. Məs., ilahiyyat, tibb, hüquq namizədləri və s.

Tarixən namizəd sözünün mənşəyi Qədim Romaya gedib çıxır. Romalılarda hər hansı bir vəzifəyə iddialı olan şəxs "candidatus" – hərfi tərcümədə "ağ geyimli" adlanırdı. Namizəd gözqamaşdırıcı ehrama (toga candida) bürünür və vətəndaşlara baş çəkərək, onlardan seçkilər zamanı ona səs vermələrini xahiş edirdi. Bəzən indinin özündə də elmlər namizədliyinə namizəd olanlar elmi şuranın üzvlərinə əvvəlcədən baş çəkir, onlara dissertasiyanın avtoreferatını təqdim edir, açıq və ya gizli formada xahiş edirlər ki, elmi şuranın iclasında gizli səsvermə zamanı onun lehinə səs versinlər. Düzdür, onlar bu vaxt ağ rəngli paltar geymirlər.

"Doktor" sözü latıncadan tərcümədə "müəllim" deməkdir. Əvvəllər, bütün müəllimləri doktor adlandırırdılar. Doktor fəxri adı ilk dəfə 1130-cu ildə Boloniya universitetində meydana çıxmışdır. Sonralar, digər universitetlər də Müqəddəs Roma imperiyasının imperatorundan səlahiyyətlər alaraq, qədim Roma dövlət qanunlarını öyrənmiş şəxslərə doktorluq elmi dərəcəsini təqdim edirdilər. 1231-ci ildən etibarən Paris universiteti də ilahiyyat elmlər doktoru elmi dərəcəsini təsis etdi. Sonralar isə tibb, fizika, məntiq, qrammatika və hətta notarius sənəti üzrə də elmlər doktoru elmi dərəcələri təsis olundu.

Elmlər doktoru ən ali elmi dərəcə hesab olunurdu (indi də hesab edilir). Vaxtilə elmlər doktoruna malik olan şəxs zadəgan təbəqəsinə bərabər tutulurdu. Bəzi universitetlər xüsusi xidmətləri olan şəxslərə "ən yüksək fərqlənən" (*lat.* "honoris causa") fəxri doktor diplomu təqdim etməyə başladılar. Belə diplomu, 1925-ci ildə Kaliforniya Texnologiya İnstitutunda XX əsrin məşhur kimyaçısı, iki dəfə Nobel mükafatı laureatı Laynus Karl Polinq (1901-1994) məşhur "Kaltex"də almışdır. Polinq qeyd edirdi ki, doktorluq dərəcəsinin belə qiymətləndirilməsi "Kaltex"in tarixində yeganə hal olmuşdur.

Yeri gəlmişkən, bir sıra ingilisdilli ölkələrdə, o cümlədən ABŞ-da qədim ənənələrə sadiq qalaraq doktor-alimlər fəlsəfə doktoru adlandırılır (*ing.* "Philosophy Doctor, qısaca PhD"). Bəzi universitetlər elmlər doktoru elmi dərəcəsini yalnız təbiət elmləri sahəsində təqdim edirlər (Doctor of Science). Digər elm sahələrində doktorların xüsusi adları olur. Məs., DD (Doctor of Divinity) – ilahiyyat doktoru; DL (Doctor of Laws) – hüquq doktoru və s.

Hal-hazırda bir çox ölkələrdə universiteti bitirmiş bütün məzunlar üçün ilk elmi dərəcə mövcuddur. I dərəcə – bakalavr (*ing.* "bachelor") dərəcəsidir. Fransada isə imtahan verərək orta təhsilini başa vuran və ali məktəbə girmək hüququ qazanan məzunlar bakalavr adlanır. Doktorlar kimi bakalavr dərəcələri də müxtəlif olur: BS və ya BSc (Bachelor of Science) – təbiət elmləri bakalavrı; BA (Bachelor of Arts) – humanitar elmləri bakalavrı; BMus – musiqi bakalavrı və s. Qeyd etmək lazımdır ki, bachelor sözü, həmçinin "subay" mənasını daşıyır. Əgər tərcüməçi təcrübəsiz olarsa, qəribə anlaşılmazlıq yarana bilər.

Bakalavrdan sonra ikinci universitet elmi dərəcəsi – magistrdir (*ing.* "master"). Magistr elmi dərəcələri də müxtəlif olur: təbiət elmləri üzrə (MS, MSc); humanitar elmləri üzrə (MA); incəsənət üzrə (MFA – Master of Fine Arts), iqtisadiyyat və idarəetmə üzrə (MBA – Master of Business Administration) və hətta stomatologiya üzrə (MDS – Master of Dental Surgery). Lakin MC (Master of Ceremonies) magistr deyil, aparıcı (konferansye) deməkdir.



D.İ.Mendeleyev Edinburq universitetinin mantiyasında. 1884-cü il.

Rusiyada elmi dərəcələrin tarixi sadə olmamışdır (hələ bu gün də başa çatmamışdır). Bütün XIX əsr boyu elmi dərəcələrin təqdimat qayda-qanunu bir neçə dəfə dəyişdirilmişdir. Dəyişikliklər ən çox əvvəlcədən verilən imtahanların sayına və müdafiə qaydalarına aid olmuşdur. Elmi dərəcələr almaq üsulu çoxmərhələli olmuşdur. Əvvəllər dörd elmi dərəcə vardı: həqiqi tələbə, magistr, namizəd və doktor. Universitetin tam kursunu keçmiş bütün tələbələr həqiqi tələbə elmi dərəcəsi alırdı. Universiteti bitirdikdə orta balı 4,5-dən aşağı olmayan və əlyazma şəklində dissertasiya təqdim edən (diplom işinə oxşar) tələbələrə namizədlik dərəcəsi verilirdi.

1884-cü ildən etibarən Rusiyada yalnız magistr və doktor elmi dərəcələri saxlanıldı. Magistr elmi dərəcəsi almaq üçün (o təxminən indiki elmlər namizədliyinə uyğundur) imtahanlar verməli, çap olunmuş dissertasiya təqdim etməli və dissertasiyanı elmi şurada müdafiə etmək lazım idi. Lakin doktorluq dərəcəsi üçün heç bir imtahan tələb olunmurdu və belə hesab edilirdi ki, doktorluq dərəcəsinə iddia edənin biliyi şura üzvlərininkindən az deyildir.



Zati-aliləri həqiqi mülki müşavir A.P.Borodin.

Dövlət qulluğuna daxil olan şəxslərin elmi dərəcələri, Rusiya imperiyasının "Rütbə dərəcələri"nə əsasən, onlara müəyyən vəzifələr və mövcud vəzifəsinə görə mülki rütbələr almağa imkan verirdi. Məs., həqiqi tələbə mövcud olan XIV dərəcədən ancaq XII dərəcəni ala bilər və quberniya katibi mülki rütbəsinə iddia edə bilərdi. Bu orduda poruçik (çar ordusunda kiçik poruçikdən yüksək, ştabs-kapitandan aşağı zabit rütbəsi; hal-hazırkı Rusiya ordusunda leytenant rütbəsinə uyğundur) rütbəsinə uyğun gəlir. Magistr və elmlər namizədi X (kollec katibi) və IX (titullu müşavir) dərəcələri tuta bilər, bu da orduda ştabs-kapitan və kapitan (süvaridə ştabs-rotmist və rotmist) rütbələrinə uyğun gəlir. Onların hamısına "Cənabınız" (*rusca* "Ваше благородие") deyə müraciət edirdilər. Elmlər doktoru daha yüksək VIII dərəcə ilə qiymətləndirilirdi (mülki rütbə – kollec assessoru; 1884-cü ilə qədər hərbi rütbə – mayor). Onlara isə müraciət forması "Zati-cənabınız" (*rusca* "Ваше высокоблагородие") idi.

Daha yüksək rütbələrə qədər də qulluq etmək olardı. Məs., elmlər doktoru D.İ.Mendeleyev "gizli müşavir" rütbəsinə malik idi (III dərəcə, hərbi rütbə – general-leytenant, müraciət forması "Zati-aliləri", *rusca* "Ваше превосходительство"). Çox yaxşı kimyaçı və bəstəkar, sonradan tibb doktoru A.P.Borodin həqiqi mülki müşavir hesab edilirdi (IV dərəcə, hərbi rütbə – general-mayor) və o da "Zati-aliləri" idi.

1917-ci il 10 noyabr dekreti ilə "Rütbə dərəcələri" ləğv edildi. 30-cu illərdə SSRİ-də elmlər namizədi və elmlər doktoru elmi dərəcələri qəbul olundu. Həmin dövrdə də bu elmi dərəcələrin verilməsini təsdiq edən Ali Attestasiya Komissiyası (AAK) yaradıldı.

İndi elmlər namizədi alimlik dərəcəsi almaq üçün, ali təhsil haqqında diplomu təqdim etməklə 3 illik aspiranturanı bitirmək lazımdır (qiyabi aspiranturada təhsil 4 il davam edir). Digər variant – uyğun ixtisaslaşmış elmi şurası olan ali təhsil müəssisəsində və ya elmi-tədqiqat institutunda dissertant kimi rəsmi qeydiyyatdan keçənlər özünə elmi rəhbər seçməlidir. Hər iki halda üç imtahan verilməlidir: ixtisasdan, xarici dildən (bir qayda olaraq, kimyaçılar üçün ingilis dilindən) və fəlsəfədən. Təcrübi işlər başa çatdıqdan, dissertasiya və onun qısa xülasəsi – avtoreferat yazıldıqdan sonra, həmin ixtisas üzrə mütəxəssisləri olan müəssisədə ilkin müdafiə keçirilir. Elmi şurada rəsmi opponentlər və dissertasiya haqqında səlahiyyətli rəy verə biləcək aparıcı müəssisə təsdiq olunduqdan sonra müdafiə günü təyin olunur və orada bütün arzu edənlər çıxış edə bilərlər. İddiaçının məruzəsi üçün cəmi 20 dəqiqə vaxt ayrılır (doktorluq müdafiəsi üçün 40 dəqiqə).

İddia olunan elmi dərəcəni alarkən rast gəlinən ən böyük çətinlik, xüsusilə kimyaçılar üçün, dissertasiyanın əsasını təşkil edən təcrübələrin yerinə yetirilməsi zamanı olur. O bir ildən tutmuş (çox nadir hallarda) on il və daha çox davam edə bilər. Çox vaxt gözlənilən nəticə alınmır və yaxud, ümumiyyətlə, reaksiya getmir. Bunun çoxlu sayda səbəbləri ola bilər.

Bəzi Qərb ölkələrindən nümunə götürülərək XX əsrin 90-cı illərindən Rusiyada da aralıq elmi dərəcələrin verilməsi təbiq edilir. İnstitutda dördillik kursu bitirənlərə bakalavr, tam ali təhsil alanlara isə magistr dərəcələri verilir. Gələcək göstərəcək – bunun xeyri olacaqmı? Hal-hazırda Azərbaycanda da elmi dərəcələrin verilməsi, demək olar ki, Rusiyada olduğu kimidir).





"Fiziki kimya" jurnalı. 1890-cı il.

Kolloid kimya təşəkkül tapmağa başladı. Onun əsas anlayışlarını ingilis Tomas Qrem işləyib hazırlamışdır.

1893-cü ildə İsveçrə alimi Alfred Verner kompleks birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsinin – koordinasion nəzəriyyənin əsaslarını yaratdı.

Beləliklə, 90-cı illərin ortasına yaxın klassik kimyanın binası bütünlüklə ucaldılmışdır. XIX əsrdə kimyanın uğurları onunla bağlı idi ki, o atom-molekul təliminə söykənirdi. Lakin əsrin sonlarına yaxın sonrakı inkişaf imkanlarını itirdi. Çünki, atomun necə təşkil olunduğu məlum deyildi. Hesab edirdilər ki, istənilən kimyəvi elementin atomları eynidir. Neçə kimyəvi element varsa, bir o qədər də növ atom vardır. Atom çəkiyə malik maddi cisimdir. Klassik atomistikanın "verilənlər bankı" bunlardan ibarət idi. 1892-ci ildə Mendeleyev çox ədalətli olaraq qeyd edirdi ki, "kimyəvi element atomları mahiyyətcə naməlumdur və yalnız hipotez təşkil edir".

Əlbəttə ki, yaranmış vəziyyət kimyəvi tədqiqatların sonrakı inkişafını dayandıra bilməzdi. Lakin çox hallarda yeni kəşflər, müşahidələr, eksperimentlərin nəticələri lazımi nəzəri izahlar ala bilmədi.

XX ƏSR

Kimya yeni dayaq nöqtəsinə malik olmalı idi. Onu yeni inqilab gözləyirdi və bu inqilab həqiqətən də baş verdi. Baş vermiş inqilab XIX əsrin onilliyində təbiətşünaslıqda və xüsusən də fizikada baş verən inqilabi hadisələrlə əlaqədar idi. Onların içərisindən rentgen şüalarının (1896) kəşfini, elektronun mənfi yüklənmiş kiçik maddi hissəcik kimi mövcud olmasının yeni isbatını (1897), həmin vaxt ehtimal edilən kimi, heç bir kimyəvi reaksiyaya daxil olmayan elementlərin – təsirsiz qazların aşkar edilməsini (1894-1898), Kvant hipotezinin yaranmasını (1900) göstərmək olar. Bu kəşflər müasir atomistikanın – atomun quruluşu və xassələri haqqında təlimin əsasını qoydu. Bu təlim XX əsr kimyasının inkişafının xüsusiyyətlərini müəyyən etdi.

Müəyyən edildi ki, atom nüvədən və onun ətrafında müəyyən qaydada yerləşmiş elektronlardan ibarət mürəkkəb sistemdir. Bundan başqa, əksər atomlar "daimi deyillər" və radioaktiv parçalanma nəticəsində bir element atomu digərinə çevrilə bilər. Nəhayət, eyni bir elementin atom şəkildəyişmələri – izotoplar var. Onlar bir-birindən kütlələrinə görə fərqlənir (nüvədə neytronların sayı müxtəlif olduğuna görə), lakin eyni kimyəvi xassələrə malik olurlar.

Dövri qanun ciddi fiziki əsaslandırıldı. Kimyəvi rabitənin elektron nəzəriyyələri (ion və kovalent) meydana gəldi. Maddənin dərinliklərinə nüfuz etməyə imkan verən rentgenquruluş və rentgenfaza analiz metodları yarandı. Kvantlar haqqında hipotez atom quruluşunun kvant nəzəriyyəsini, sonradan isə kvant mexanikasını doğurdu.

XVIII əsrdə kimya öz uğurlarına görə nisbətən az sayda alimə borclu idi. XIX əsrdə kimyəvi tədqiqatlar kütləvi və sistemli xarakter aldı. Elə bu əsrdə də görkəmli kimyaçı alimlərin siyahısını, mühüm kəşflərin və hadisələrin xronoloji ardıcıllığını tərtib etmək mümkün idi. XX əsr üçün oxşar əməliyyatı həyata keçirmək mümkün deyildi. Ola bilsin ki, yüzilliyin yalnız birinci yarısı üçün az və ya çox dərəcədə mənzərəni tam təsvir etmək olar. Lakin istənilən halda bu təsvir tam olmayacaq, yalnız ayrı-ayrı fraqmentləri təcəssüm etdirəcəkdir. 50-ci illərdə cəmiyyətin mədəni həyatında çox böyük sıçrayışa səbəb olan müasir elmi-texniki inqilab başlandı. Sürətlə inkişaf edən elmlər arasında kimya da var idi. Tarixçilər müasir kimyanın əsas fundamental nailiyyətlərini aydınlaşdırmaq və obyektiv qiymətləndirmək üçün, gələcəkdə kifayət qədər çalışmalı olacaqlar.

1901-ci ildən başlayaraq alimlər kimya sahəsində (həmçinin, fizika, fiziologiya və tibb) görkəmli nailiyyətlərinə görə Nobel mükafatı ilə təltif olunurlar. İndiyə qədər 140-dan çox məşhur kimyaçı alim bu mükafata layiq görülmüşdür. XX əsrin yalnız əsas "kimyəvi hadisələrinin" sadalanması bir neçə səhifə tələb edərdi. Oxucu müasir kimyanın müvəffəqiyyətlərilə bu kitabın uyğun bölmələrində tanış olacaqdır.

Müasir kimyaya xas olan əsas əlamətləri müzakirə etməklə kifayətlənək.

Onlardan biri belə ifadə oluna bilər: kimya nəhəng "istehsal" qüvvəsinə malik olmuşdur. "İstehsal" sözü ona görə dırnağa alınmışdır ki, o, ikili məna daşıyır. Bir tərəfdən, bu qüvvə müxtəlif kimyəvi məhsulların çoxtonnajlı istehsalını, digər tərəfdən isə, kimyəvi birləşmələrin, əsasən üzvi birləşmələrin sayının yüksək sürətlə artmasını ifadə edir. İyirmi-otuz il bundan əvvəlki hesabatlar bunu təsdiq edir: hər həftə dünyada 20 minə yaxın yeni üzvi maddə sintez olunur və onların ümumi sayı 5 milyon tərtibində qiymətləndirilirdi. Hal-hazırda üzvi maddələrin sayı 18 milyonu keçmişdir. Faktiki olaraq, üzvi sintezin imkanları sonsuzdur. Qeyri-üzvi birləşmələrin sayı isə təqribən bir tərtib azdır, lakin kifayət qədər böyük ədədlə ifadə olunur.

Beləliklə, kimya daima və kütləvi sayda yeni maddi mənbələr yaradır. Lakin bu o demək deyildir ki, onların hamısı tədqiqat mənbəyi olur. Ola bilər ki, bu gün həmin birləşmələrin çox az hissəsi maraq kəsb etsin və praktiki əhəmiyyət daşısın. Sabah isə digərləri diqqəti cəlb edə bilər. Digər təbiət elmləri üçün belə fenomen xarakterik deyil. Kimyanın klassik tərifində deyilir: kimya – maddələr və onların çevrilmələrini öyrənən elmdir. Bu tərifə onu da əlavə etmək lazımdır ki, təkcə öyrənmir, hətta daima əvvəllər məlum olmayan maddələr alır.

Çox zaman deyirlər ki, kimya "ikinci təbiəti" yaradır. Doğrudan da, sintez olunmuş maddələrin sayı təbiətin insana bəxş etdiyi maddələrin sayından kifayət qədər çoxdur. Lakin kimya "ikinci təbiəti" yaratmaqla "birinciyə" zərbə vurur. Ətraf mühitin çirklənməsi qlobal xarakter daşıyır. Bütün canlı aləmə məhvedici təsir edən müxtəlif kimyəvi maddəlrin tullantısı yüz milyon tonlarla ölçülür.

Yüz illər ərzində kimya elmi yoxlamalar və səhvetmələr yolu ilə irəli getmişdir. Hətta XIX əsrdə əksər kimyəvi maddələr çox zaman, təsadüfi olaraq sintez edilir və ya təbii maddələrdən alınırdı. Bu ona oxşayırdı ki, D.İ.Mendeleyev dövri sistemi yaradana qədər yeni kimyəvi elementlər təsadüf nəticəsində kəşf olunurdu. Bu və ya digər nəticəni alarkən, kimyaçılar aydın şəkildə izah edə bilmirdilər ki, həmin nəticəni necə və nə üçün almışlar.

Elmdə əlahəzrət "təsadüf" hökmranlıq edirdi. Bu şıltaq (tərs) cənab yalnız nəzəriyyəyə tabe olmağa meyil edirdi. Hər halda o, elmi müəyyən çərçivəyə salırdı. Elmi nəzəriyyə nəinki izah edirdi, həm də irəlicədən görməyə imkan yaradırdı. Hadisələri qabaqcadan görməyə imkan verən nəzəriyyələr yarandıqdan sonra, kimya təcrübi elmlər sırasından dəqiq elmlər sırasına keçdi. Kimyəvi məqalələrdə söz "çələngi"ni riyazi düsturlar və tənliklər "naxışı" daha çox kəsirdi. Onlar tədqiqatçılara vaxta qənaət etməyə imkan verirdi. Onlarla təcrübənin əvəzinə, çox zaman bir-ikisi kifayət edirdi.

Zamanın tələbi: bu gün kimyaçı ali riyaziyyatı bilməlidir. Müasir kimya qüdrətli nəzəri aparata arxalanır. "Nəzəri kimya" bir çox ixtisas kitablarının sərlövhəsi olmuşdur. Müasir kimya – təcrübi nəticələrin nəzəriyyəyə əsaslandığı elmdir.



Rentgen şüalarının kəşfinin 100-illiyinə həsr olunmuş AFR moneti.



Fransız alimi Antuan Anri Bekkerel (1852-1908) tərəfindən radioaktivliyin kəşfinin 50-illiyinə həsr olunmuş marka.



Rəssam tərəfindən bu markada təsvir olunmuş üzvi birləşmə hələ heç kim tərəfindən alınmayıb, amma bu tələb olunarsa, kimyaçılar onu asanlıqla ala bilərlər.



Rentgenoqramla maddənin quruluşunu açmaq üçün kimyaçılara güclü kompüter təminatı tələb olunur.



Müasir kimya zavodu. Belə zavodlarda kimyaçılar tərəfindən əvvəlcə sınaq şüşələri və kolbalarda sintez olunmuş maddələr milyon tonlarla istehsal olunur.



MADDƏNİN QURULUŞU

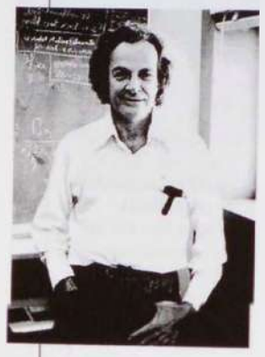
KAİNAT NƏDƏN TƏŞKİL OLUNMUŞDUR?

ATOM NƏZƏRİYYƏSİNİN BAŞLANĞICINDA

Element, atom və eyni növ atomların öz aralarında birləşməsi nəticəsində əmələ gələn molekullardan təşkil olunmuş bəsit maddə haqqında müasir anlayışlar nisbətən yaxın zamanlarda formalaşmışdır. Ancaq materiya quruluşunun atomistik nəzəriyyəsi – "bütün maddələr kiçik hissəciklərdən təşkil olunmuşdur" təlimi çox uzun və çətin yol keçmişdir.

Qədim mütəfəkkirlərin ancaq düşüncəyə əsaslanan fərziyyələri, prinsipcə müasir təsəvvürlərdən çox da fərqlənmir: müəyyən atom növləri (elementlər) mövcuddur, onlar bir-biri ilə müxtəlif cür birləşir və bu zaman fərqli xassələrə malik çoxlu sayda maddələr əmələ gəlir. Belə təlim insan dərrakəsinin ən böyük nailiyyəti idi. Amerikalı fizik, Nobel mükafatı laureatı Riçard Feynman təşbihlə bu haqda belə demişdir: "Əgər hansısa bir dünya fəlakəti nəticəsində toplanmış bütün elmi biliklər məhv olarsa və bu bilikləri canlı həyatın gələcək nəsli-nə ancaq bir cümlə ilə ötürməklazım gələrsə, onda ən az sözdən təşkilolunmuş, lakin ən çox məlumat verə bəcək fikir necə olmalıdır? Mən belə hesa edirəm ki, bu atom haqqında olan hipezdir (onu hipotez deyil, fakt da adlandırmaq olar, lakin bu heç nəyi dəyişmir): bütün cisimlər atomlardan – kiçik hissəciklərdən təşkil olunmuşdur və onlar daima hərəkətdə olur, kiçik məsafələrdəbiri-birini cəzb edir, lakin onlardan biri digərinə çox yaxınlaşdıqda qarşılıqlı dəf olunur. Bu bir cümlədə kainat haqında ağlasığmaz dərəcədə çoxlu məlmat verilir, bura ancaq bir qədər təxəyyül və bir az mülahizə əlavə etmək lazımdır.

Riçard Feynman (1918-1988).



ATOMLARIN QURULUŞU

XX əsrin əvvəllərində fiziklər tərfindən aparılmış çoxlu sayda təcrübələr göstərdi ki, atomlar ətrafında elektronlar hərəkət edən *nüvələrdən ibarətdir*. Bu nöqteyi-nəzərdən atomlar Günəş sstemini xatırladır. Bu səbəbdən də, 1911-ci

ildə ingilis fiziki Ernest Rezerford (1871-1937) tərəfindən təqdim edilən atom modeli planetar model adlandırılmışdır. Günəş sistemində əsas kütlə (99,87%) mərkəzdə (Günəşdə) toplanmışdır, planetlər isə ümumi kütlənin yalnız yüzdə bir faizini təşkil edir. Məlum olmuşdur ki, atomlarda da kütlə nüvədə toplanmışdır (o cümlədən hidrogen atomunda – 99,95%).

Əgər kütlələri deyil, ölçüləri müqayisə etsək, məlum olar ki, atom Günəş sisteminə nisbətən daha çox "boşdur". Günəş sisteminin ümumi diametri Günəşin öz diametrindən təqribən 4 min dəfə böyükdür. Atomların ölçüsü isə (10^{-10} m tərtibində) nüvələrin ölçüsündən (yüngül nüvələr üçün 10^{-15} m tərtibində) təqribən 100 min dəfə böyükdür. Əgər nüvəni 1 mm-ə qədər (sancaq ucu) böyütsək, onda atomun özü 100000 mm = 100 m-ə qədər böyüyər (futbol meydançasının sahəsi boyda).



Avro istifadə olunana qədər 10 dirhəm yunan sikkələrində atomun və onun "ixtiraçısı" Demokritin təsviri verilirdi.



E.Rezerfordun anadan olmasının 100-illiyinə həsr olunmuş poçt markasında atom nüvəsinin varlığını sübut edən təcrübənin sxemi təsvir olunub.

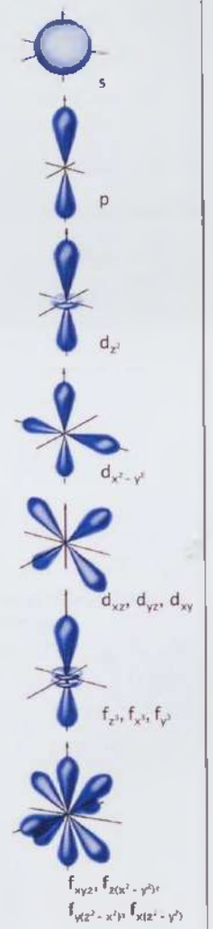


Kopernikin anadan olmasının 500-illiyinə həsr olunmuş AFR-in sikkəsində (1973-cü il) təsvir olunduğu kimi, XX əsrin əvvəllərində belə düşünürdülər ki, elektronlar nüvənin ətrafında planetlər Günəşin ətrafında fırlandığı kimi fırlanır.

Nüvənin və atomun həcmlərinin müqayisəsi daha çox heyrət doğurur – bu fərq 15 tərtibindədir. Bu o deməkdir ki, tili 100 m olan qurğuşun kubun (11 milyon tondur), demək olar ki, bütün kütləsi, ümumi həcmi kibrit başlığından kiçik olan qurğuşun atomu nüvəsində yerləşir. Təsəvvür etmək belə çətindir ki, nüvənin sıxlığı nə qədər yüksəkdir.

Bütün elementlərin nüvələri müsbət yüklü *protonlardan* (p; *yun.* "protos" – "birinci" deməkdir) və yüksüz *neytronlardan* (n; *lat.* "neutrum" – "nə o, nə bu" mənasındadır) ibarətdir. Yalnız hidrogen atomunun nüvəsi bir protondan ibarətdir. Nüvədə protonların sayı (Z) kimyəvi elementin *atom nömrəsini* müəyyən edir (bu nömrə altında element dövri sistemdə yerləşir). Protonların və neytronların cəmi elementin *kütlə ədədi* (A) adlanır və aydındır ki, bu ədəd həmişə tam qiymətə malik olmalıdır. Proton və neytronların ümumi adı "*nuklonlar*"*dır* (*lat.* nucleus – "nüvə" deməkdir). Nuklid dedikdə isə, müəyyən atom nömrəsi (Z) və kütlə ədədi (A), yəni müəyyən sayda proton və neytronları olan atom nəzərdə tutulur. Eyni atom nömrəli, kütlə ədədləri isə müxtəlif olan nuklidlər *izotop nuklidləri* və ya sadəcə olaraq *izotoplar* adlanır (*yun.* "izos" – "bərabər"; "topos" isə "yer" deməkdir). Başqa sözlə, istənilən elementin bütün izotoplarının nüvəsində eyni sayda proton, müxtəlif sayda neytron olur.

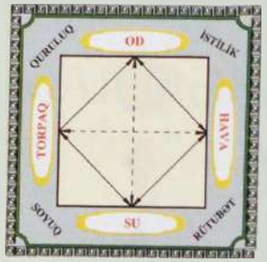
Nuklidlər elementin işarəsi və kütlə ədədi ilə göstərilir: ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O. Onların digər yazılış forması belədir: karbon-12,



Atom orbitallarının forması.

QƏDİMDƏKİLƏRİN ATOMİSTİKASI

Çox güman ki, ilk dəfə olaraq qədim yunan mütəfəkkirləri belə bir fərziyyə irəli sürmüşlər ki, maddi aləm vahiddir, ona görə də dərk ediləndir. Fales (b.e.ə. təxm. 625 – təxm. 547) maddələrin müxtəlif çevrilmələrini müşahidə edərək belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, onlar bütün maddələrin başlanğıc maddəsi olan "ilkin elementin" şəkildəyişmələridir. Fales belə elementi su hesab edirdi. Anaksimen (b.e.ə. VI əsr) havanı, Heraklit (b.e.ə. VI-V əsr) isə odu "ilkin element" adlandırmışdır. Aristotel (b.e.ə. 384-322-ci illər) maddi dünyanın dörd başlanğıcı – od, hava, su və torpaq haqqında təlimi inkişaf etdirmişdir. O, elementləri su və yaxud torpağa oxşar maddi varlıq kimi deyil, bütün cismi əhatə edən müəyyən xüsusiyyətlərin daşıyıcısı kimi qəbul edirdi. Bu xüsusiyyətlər istilik, soyuqluq, quruluq və rütubət idi.



Aristotelin dörd başlanğıcı.



5 dirhamlik yunan sikkəsi üzərində Aristotelin surəti belə təsvir olunmuşdur.

Materiyanın quruluşu haqqında təlimə Levkipp (b.e.ə. V əsr) və onun tələbəsi Demokrit başqa formada yanaşırdılar. Onları materiyanın daha kiçik hissəciklərə bölünməsi məsələsi maraqlandırırdı – bu proses sonlu və yaxud sonsuzdur? Əgər bu bölünməni sonsuz davam etdirmək mümkündürsə, onda materiya kəsilməzdir və istənilən "böyümə" zamanı onun quruluşu prinsipial olaraq dəyişməyəcəkdir. Əgər bölünməni sonsuz davam etdirmək mümkün deyilsə, onda biz gec və ya tez olaraq Demokritin "atom" adlandırdığı hissəciyə gəlib çatmalıyıq. "Atom" *yun.* "bölünməz" deməkdir. Bu halda materiyanın "diskretliyi" (*lat.* "discretus" – "fasiləli" deməkdir) fərz olunur: onun kiçik hissəcikləri arasında boşluqlar vardır.

Atomistik nəzəriyyənin köməyilə qədim filosoflar maddi aləmin forma müxtəlifliyini izah etməyə çalışırdılar. Məs., məntiqi olaraq belə düşünmək olardı ki, ölçülərinə və formalarına görə fərqlənən müxtəlif "növ" atomlar mövcuddur. Onlar hansısa üsullarla biri-birinə bağlana bilərlər. Bu isə maddələrin xassələrindəki müxtəlifliyi başa düşmək üçün bir açardır. Konstruktor uşaq oyuncaqlarındakı detallar kimi, maddədəki atomları da başqa cür qruplaşdırmaqla bir maddəni digərinə çevirmək olar. Atomların və ya "ilkin elementlərin" bu cür mövcudluğunu qədim Roma şairi və filosofu Tit Lukresi Kar (b.e.ə. I əsr) "Maddələrin təbiəti haqqında" poemasında təsvir etmişdi:

...cisimlər var ki, hansı ki, biz onları görə bilmirik...
Və nəhayət ki, dəniz sahilində çırpan dalğalar,
Paltar həmişə nəm olur və gün altında quruyur;
Lakin nəmin ona hopması və onun buxarlanması görünmür;
Deməli, su elə kiçik hissəciklərə bölünür ki, onlar bizim gözümüzə görünməz olur...
Yaxud da hissiyyatımızdan kənarda yerləşir
Yaranışdan belədir təbiət.
Bizim görə bilmədiklərimizin hərəkəti də fərqlidir.
Bax hər dəfə günəş işığı otağımıza daxil olub,
Qaranlığı öz şüaları ilə dağıtdıqda
sən görərsən ki, çoxlu sayda kiçik
Hissəciklər gün işığının şüasında boşluqda,
önə-geriyə hərəkət edirlər.
Bil ki, yaranışdan bu qarışıqlıq gedir.
Beləliklə, yaranışdan başlayaraq hərəkət
yavaş-yavaş bizim hisslərimizə toxunur
və gözlə görünən olur.
Günəş işığında hərəkət edən hissəciklər görünür.
Lakin onların hərəkəti başlanğıcdan görünmür...



Lukresinin "Maddələrin təbiəti haqqında" poemasının titul vərəqi. 1563-cü ilin nəşri.

Bu sətirləri oxuyarkən təəccüblənməmək olmur ki, iki min il bundan əvvəl insanlar heç bir elmi cihaza malik olmadan atomların mövcudluğunu və onların Broun hərəkətinə oxşar fasiləsiz hərəkəti haqqında necə də incəliklə fikirləşə bilmişlər.

azot-14, oksigen-16. Əgər kütlə ədədi göstərilmirsə, onda verilmiş elementin bütün təbii izotopları nəzərdə tutulur. Bəzən elementin atom nömrəsi də göstərilir, lakin bu bir o qədər vacib deyil, çünki elementin işarəsi birmənalı şəkildə müəyyən *Z*-lə bağlıdır. Məs., hidrogen atomları üçün *Z*=1; azot üçün *Z*=7; oksigen üçün *Z*=8 və s. Müxtəlif nuklidlərin sayı elementlərin sayına nisbət kifayət dərəcədə çoxdur. Məs., təbiətdə hidrogenin üç izotopu – ^{1}H, ^{2}H (digər işarəsi D-deyterium) və ^{3}H (və yaxud T-tritium) nuklidləri, karbonun üç izotopu (^{12}C, ^{13}C və ^{14}C), kükürdün – dörd, kalsiumun – beş, selenin – altı, molibdenin – 7, kadmiumun – səkkiz, ksenonun – doqquz, qalayın isə on (rekord) izotopu tapılmışdır. Cəmi bir nuklidlə təmsil olunan "tənha-elementlər" də vardır: ^{9}Be, ^{19}F, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{31}P və s. Bəzi təbii nuklidlər davamsızdır, onlar zaman keçdikcə parçalanır: bunlar radionuklidlərdir ("Atom nüvələrinin çevrilməsi" məqaləsinə bax).

Əgər atom neytraldırsa, onda onun müsbət yüklü nüvəsi nüvədəki protonların sayı qədər mənfi yüklü *elektronlar* (e) tutub saxlayır. Elektronlar atomda *energetik səviyyələr* adlanan təbəqələr əmələ gətirir.



Dalğa mexanikasının banisi Avstriya fiziki Ervin Şredingerə (1887-1961) Nobel mükafatının verilməsinin 50-illiyinə həsr olunmuş İsveç poçt markasında *s*- və *d*-orbitallarının təsviri.

Verilmiş element atomunda elektronların mümkün olan yerləşmələri elə baş verir ki, bu zaman atomun enerjisi, yəni "nüvə-elektron" sisteminin enerjisi minimum olsun. Elektronlar nüvəyə yaxın yerləşdikcə, onlarla nüvə arasındakı cəzbetmə qüvvəsi bir o qədər artır və atomun ümumi enerjisi azalır. Elektronların sayı artdıqca, onlar bir-birindən daha uzaq məsafədə yerləşməyə çalışır, bu da elektronların qarşılıqlı itələmələrini azaldır və beləliklə də, atomun enerjisi aşağı düşür. Atomun tam enerjisini hesablayan zaman hər iki amili nəzərə almaq lazımdır. Təəccüblü deyildir ki, bu cür hesablamalar çox mürəkkəb məsələlər hesab olunur.

Elektron nüvənin ətrafında *atom orbitalı* adlanan müəyyən fəzada hərəkət edir. Orbitallar müxtəlif formada ola bilər – kürəvi (*s*-orbital), qanteləoxşar (*p*-orbital) və daha mürəkkəb formada (*d*-, *f*-orbitallar və s.). Bu nöqteyi-nəzərdən planetlərin Günəş ətrafındakı hərəkəti ilə elektronların nüvə ətrafında hərəkətləri arasında heç bir oxşarlıq yoxdur: elektronların hərəkəti digər qanunlara (kvant qanunlarına) tabedir. Hər bir orbi-



Platon akademiyası. Mozaika. B.e.ə. I əsr.



talda, eyni zamanda, əks spinə (spin – elektronun kvant təbiətli xüsusi xarakteristikasıdır) malik maksimum iki elektron yerləşə bilər. Qrafiki olaraq orbitallar xana şəklində, onlarda yerləşən elektronlar isə oxlarla işarə olunur (əks istiqamətli oxlar iki elektronun müxtəlif spinlərə malik olduğunu göstərir).

Ən aşağı birinci energetik səviyyədə (*K*-təbəqə) yalnız *s*-orbital, ikinci (*L*-təbəqə) – *s* və *p*, üçüncü (*M*-təbəqə) – *s*, *p* və *d* orbitalları yerləşir və s. Təcrid olunmuş atomda eyni formalı və enerjili orbitallar energetik yarımsəviyyələr (yarımtəbəqələr) əmələ gətirir. Onları energetik səviyyənin nömrəsini və orbitalın xarakterini (formasını) göstərməklə işarə edirlər; məs., $2s$, $4f$ və s. Yuxarıda sağda verilmiş orbitaldakı elektronların sayı göstərilir; məs., $1s^1$ (hidrogen atomunda) və ya $5d^{10}$ (qızıl atomunda). Hər bir yarımsəviyyədə ancaq müəyyən sayda elektron yerləşə bilər; məs., *s*-yarımsəviyyədə maksimum 2 (bu yarımsəviyyədə yalnız bir *s*-orbital olur), *p*-yarımsəviyyədə maksimum 6 (üç *p*-orbitalı: p_x, p_y və p_z kimi üç orbital), d-yarımsəviyyədə maksimum 10 (beş *d*-orbital), *f*-yarımsəviyyədə isə maksimum 14 (yeddi *f*-orbital) elektron yerləşə bilər.

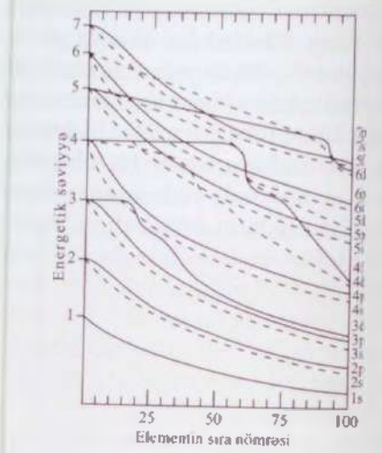
Elektronlar yarımsəviyyələri ardıcıl doldurarkən, təxminən boş avtobusa daxil olan sərnişinlər kimi özlərini aparır: onlar əvvəlcə oturacaqlarda tək-tək əyləşir və yalnız pəncərə yanında bütün yerlər dolduqdan sonra Pauli prinsipini gözləməklə qonşu yerlərə otururlar.

Verilmiş orbitalın enerjisi sabit deyildir: o, yüngül atomlardan ağır atomlara keçdikcə azalır (həm də nəzərə almaq lazımdır ki, azalma həmişə rəvan baş vermir). Bu onunla izah olunur ki, yüngül atomlar üçün verilmiş səviyyənin enerjisi əsasən elektronların nüvəyə cəzb edilməsilə müəyyən olunur, ağır atomlarda isə, həmçinin elektronların qarşılıqlı itələnməsinin təsiri də çox böyükdür. Nəticədə, müxtəlif energetik səviyyələr arasında nüvəyə yaxınlaşmaq uğrunda, sanki yarış baş verir.

Bu xüsusiyyətlər bəzi elementlərdə elektronların energetik səviyyələr və yarımsəviyyələr üzrə yerləşməsi zamanı bir sıra "kənaraçıxmaları" izah etməyə imkan verir. Bütün bunlar elementlərin kimyəvi xassələrinin izahında çox vacibdir: belə ki, atomların bir-birinə yaxınlaşması zamanı elektron orbitallarının yenidən dəyişilməsi kimyəvi reaksiyanın mahiyyətini təşkil edir.



1925-ci ildə Avstriya fiziki, Nobel mükafatı laureatı Volfanq Pauli (1900-1959) tərəfindən verilmiş qadağan prinsipinə əsasən, atomda eyni kvant halında olan iki elektron ola bilməz.



Elementin sıra nömrəsindən asılı olaraq orbitalların enerjisinin dəyişməsi.

ARİSTOTEL ATOMLARA QARŞI

Hansı səbəbə görə qədimdəkilərin son dərəcə məntiqli atom təlimi uzun müddət qəbul edilmədi? Demokrit və digər atomistlərin təlimi Aristotel tərəfindən kəskin müqavimətə rast gəldi. Aristotel iddia edirdi ki, atom təlimi üçün danılmaz anlayış olan "boşluq" anlayışı özündə məntiqi ziddiyyət saxlayır: boşluq – "heç nə"dirsə, bəs "heç nə" necə mövcud ola bilər? Beləliklə, maddi aləmdə boşluq yoxdur, o, mənası olmayan mücərrəd fikirdir. "Natura abhorret vacuum" – "təbiət boşluğa dözmür" (*lat.*). Bu postulat uzun əsrlər boyu Aristotel fizikası adlanan elmin əsasını təşkil edirdi. Aristotelin çox böyük nüfuzuna görə materiyanın quruluşu haqqında atom hipotezi iki min il elm qapılarının arxasında qaldı...

BELƏ MÜXTƏLİF MATERİYA

Materiyanın mövcud olan əsas formaları onun *aqreqat* və ya *faza halları* adlanır. Ənənəvi olaraq, belə hallar kimi – bərk maddə, maye və qaz hesab olunur. Lakin materiyanın müxtəlif mövcudluq formaları bununla bitmir. Məs., plazma – eyni sayda mənfi və müsbət yüklü hissəciklərdən ibarət olan qaz – materiyanın dördüncü aqreqat halı hesab olunur.



Maddə bərk haldan qaz halına keçdikdə hissəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir zəifləyir.

QAZLAR

Qazlar xüsusi forma və həcmə malik olmur və bir qayda olaraq, bir-birilə istənilən nisbətdə qarışırlar (əlbəttə, əgər onlar arasında reaksiya baş vermirsə). Qazların bu xassəsi onunla bağlıdır ki, onlarda molekullar bir-birindən kifayət qədər uzaqda yerləşir. Normal şəraitdə (p=1 atm; t=0°C) qazlarda boş həcm hissəsi, yəni qaz molekullarının özləri tərəfindən tutulmayan fəza, 99%-dən çox təşkil edir. Bu həcmdə, qaz molekulları daima bir-birilə toqquşaraq böyük sürətlə xaotik hərəkət edir. "Qaz" sözünün özü *yun.* "xaos" sözündən yaranmışdır: bu məfhumu elmə XVII əsrdə Niderland təbiətşünası Yan Baptist van Helmont (1579-1644) daxil etmişdir.

Kiçik təzyiqlərdə qazlarda molekullararası qarşılıqlı təsirini nəzərə almamaq olar, yəni müxtəlif qazlar özlərini praktiki olaraq eyni aparır (əlbəttə, söhbət qazların kimyəvi deyil, fiziki xassələrindən gedir). Qazın bu halı *ideal hal* adlanır. İdeal qazın təzyiqi (p), həcmi (V), mol sayı (n) və temperaturu (T) arasındakı əlaqə aşağıdakı tənliklə ifadə olunur: $pV = nRT$, burada R – universal qaz sabitidir [R = 8,31 C / (mol · K) = = 0,082 (l · atm)/(mol · K)].

Yüksək təzyiq və aşağı temperaturlarda qaz molekulları bir-birinə çox yaxınlaşmış olur və bu zaman güclü molekullararası qarşılıqlı təsir müşahidə olunur. Bu halda real qazın xassələrini xarakterizə edərkən molekulun öz həcmini, həmçinin, onlar arasındakı cazibə qüvvələrini nəzərə almaq lazımdır ("Kimyaçıların sehrli rəqəmi" məqaləsinə bax).





QAZLARIN MAYELƏŞMƏSİ VƏ BÖHRAN HALI

Qaz o vaxt maye hala keçir ki, molekulların qarşılıqlı cəzbetmə enerjisi onların kinetik enerjisindən (hərəkət enerjisi) böyük olsun. Molekullararası cazibə qüvvəsi molekullar arasındakı məsafə kiçik olarkən əhəmiyyət kəsb etdiyi üçün, təzyiqin artması qazların mayeləşməsi və yaxud *kondensləşməsinə* (*lat.* "condensatio" – "qatılaşma", "sıxlaşma")

Avstriya fiziki Lüdviq Bolsman (1844-1906) və ingilis fiziki Ceyms Klerk Maksvell (1831-1879) qazlarda molekulların sürət və enerjiyə görə paylanma qanununauyğunluğunu vermişlər.

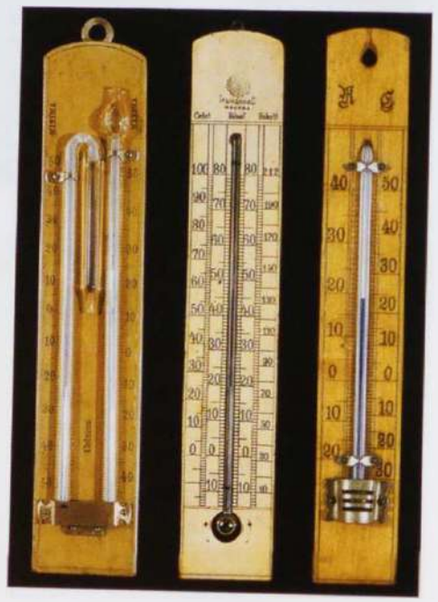


Sərbəstdüşmə halında damcı kürəcik formasına malik olur.

səbəb olur. Bundan əlavə, temperaturun azaldılması da qazların mayeləşməsinə gətirib çıxarır, çünki, bu vaxt molekulların kinetik enerjisi azalır.

Deməli, əgər temperaturu azaltmasaq, onda qazı mayeləşdirmək üçün təzyiqi kifayət qədər artırmaq lazımdır. Temperatur nə qədər yüksək olarsa, bir o qədər də təzyiqi qaldırmaq tələb olunur. Nəhayət, elə bir temperatura gəlib çatmaq olar ki, artıq heç bir təzyiq altında qazı mayeləşdirmək mümkün olmasın. Təzyiqi artırmaqla qazın hələ də maye halına keçə biləcəyi ən yüksək temperaturu, onun *böhran temperaturu* adlanır. Uyğun olaraq böhran temperaturunda qazı maye hala keçirmək üçün lazım olan təzyiq, *böhran təzyiqi* adlanır. Maddənin böhran temperaturu və böhran təzyiqi molekullararası cəzbetmə qüvvəsindən asılıdır, ona görə də onlar hər bir maddə üçün xüsusi qiymət alır və xarakterik (səciyyəvi) olaraq sabitdir.

Böhran temperaturundan yüksək temperaturlarda maddə xüsusi halda olur. Bu halda o, qazlar kimi, qabın bütün



Qədim termometrlər. Solda – qurulma anından maksimal və minimal temperaturu göstərən termometr. Mərkəzdə – temperaturu Selsi, Reomyur və Farenheyt şkalası ilə göstərən termometr. Sağda – Reomyur və Selsi şkalalı, XIX əsrin sonlarına aid termometr.

həcmini tutur, lakin onun sıxlığı qazların sıxlığından əhəmiyyətli dərəcədə çox olur. Qazların bu halı *ifrat böhran halı axıcılıq* (*flüid*) adlanır (*lat.* "fluidus" – "axıcı" deməkdir).

MAYELƏR

Mayelər qazlar və bərk maddələr arasında aralıq vəziyyət tutur. Mayelərdə molekullararası cəzbetmə qüvvələri kifayət qədər böyük olduğundan molekulları bir yerdə saxlamağa imkan verir. Ona görə də, qazlardan fərqli olaraq mayelər sabit həcmə malik olur. Eyni zamanda, bu qüvvələr molekulları bərk nizamlı quruluşda saxlamağa imkan vermir, ona görə də mayelərin sabit forması yoxdur.

Qazlarda molekullararası sərbəst həcm 99% təşkil edirdisə, mayelərdə bu həcm təxminən 3 faizdir. Yəni mayelərin sıxlığı kifayət qədər yüksəkdir və bərk maddələrin sıxlığına yaxındır. Maye maddələrdə molekullar sıx təmasda olduğundan, mayelərin sıxılması qazlara nisbətən bir neçə tərtib həddində aşağıdır.

Mayenin daxilindəki molekullar ən çox sayda "qonşular" ilə əhatə olunmuşdur, səthdə olanlar isə daha az əlaqə yaradır və ona görə də artıq enerjiyə malik olur. Bu səbəbdən mayelərin ən mühüm xassələrindən biri – *səthi gərilmə* meydana çıxır: mayelər həmişə öz səthini azaltmağa çalışır. Bax buna görə də sərbəst düşən maye damcı formasını, çəkisizlikdə isə kürə formasını alır (verilmiş həcmdə kürənin səthi minimum olur).

Qaz molekulları kimi, maye molekulları da, baxmayaraq ki, güclü məhdudiyyət var, fasiləsiz hərəkətdədir. Bu molekullardan bəziləri kifayət dərəcədə yüksək enerjiyə malik olduğu üçün, molekullararası cəzbetmə qüvvəsinə üstün gəlir və mayenin səthindən ayrılaraq qaz fazasına keçir. Bu proses – *buxarlanma* fasiləsiz baş verir. Eyni zamanda əks proses

kondensləşmə gedir, yəni molekullar qaz fazadan maye fazaya qayıdır. Qapalı həcmdə sabit temperaturda buxarlanma və kondensləşmə prosesləri arasında dinamik tarazlıq yaranır. Bu halda, buxarın təzyiqi sabit qiymət alır və ona verilmiş temperaturda *doymuş buxar təzyiqi* deyilir.

Əgər temperatur artırılarsa, onda mayedəki molekulların daha çox hissəsi buxarlanmaq üçün lazım olan enerjiyə malik olur, ona görə də doymuş buxarın təzyiqi artır. Nəhayət, buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olduqda, nəinki mayenin səthində, həmçinin onun daxilində də intensiv buxarlanma – *qaynama* başlayır. Sabit təzyiqdə istənilən mayenin qaynama temperaturu da sabitdir.

Alman fiziki Qabriel Daniel Farenheyt (1686-1736) hazırladığı ilk dəqiq termometrləri dərəcələyərkən mayelərin qaynama temperaturunun xarici təzyiqdən asılılığını nəzərə almışdır. Məs., atmosfer təzyiqini 760-dan 735 mm civə sütununa qədər aşağı saldıqda, suyun qaynama temperaturu 100°C-dən 99°C-yə düşür. Yüksək dağlıq ərazilərdə atmosfer təzyiqi az olduğu üçün, su daha aşağı temperaturda qaynayır, ona görə də xörəyi daha çox qaynatmaq lazım gəlir. Əksinə, xüsusi tezbişirən qapalı qazanlarda 1,9 atm təzyiq altında su 118°C-də qaynayır və yemək tez bişir.

BƏRK CİSİMLƏR

Bərk maddədə hər bir molekul molekullararası qüvvələr hesabına öz qonşularına nisbətən müəyyən vəziyyətdə dayanır. Bərk maddələrdə, mayelərə nisbətən, sərbəst həcmə düşən pay, adətən daha az olduğundan, onlar çox kiçik sıxılma qabiliyyətinə malik olur. Ona görə də verilmiş maddənin bərk halda sıxlığı bir qayda olaraq, maye halına nisbətən böyük olur. Müstəsna hallardan biri sudur, belə ki, normal təzyiqdə onun sıxlığı buzun sıxlığından böyükdür.

Əksər bərk maddələr *kristallik formada* olurlar. Kristalda molekul, atom və ya ionlar ciddi nizamla düzülərək fəza quruluşu – kristal formada olur: onların hissəcikləri – molekullar və ya ionlar – nizamlı qaydada düzülərək, müntəzəm fəza quruluşu – *kristal qəfəsi* əmələ gətirir. Ona görə də mayelər bərk hala keçdikdə, onların molekulları özlərini "düzlən" komandası almış əsgərlər kimi aparır. Bununla bərabər, kristal qəfəsdəki hissəciklər hərəkətsiz deyildir, onlar daim rəqsi hərəkətdə olur. Əgər bərk maddənin səthində yerləşən hissəciklər, kristaldakı digər hissəciklər tərəfindən təsir edən cazibə qüvvəsinə üstün gələ biləcək enerjiyə malik olsalar, onda onlar "uçaraq" buxar əmələ gətirir. Bütün bərk maddələr müəyyən buxar təzyiqinə malik olur, adətən onun qiyməti, xüsusilə də ion kristalları üçün çox kiçikdir. Məs., xörək duzunun (NaCl) cəmi 0,001 mm civə sütununa (0,133 Pa) bərabər buxar təzyiqi, onu 567°C-yə qədər qızdırdıqda meydana çıxır. CaF_2 üçün həmin buxar təzyiqini almağa 1195°C temperatur lazımdır. Bəzi metallar daha çətin buxarlanır; rekord volframa məxsusdur: 0,001 mm civə sütunu buxar təzyiqi 2975°C-də alınır.

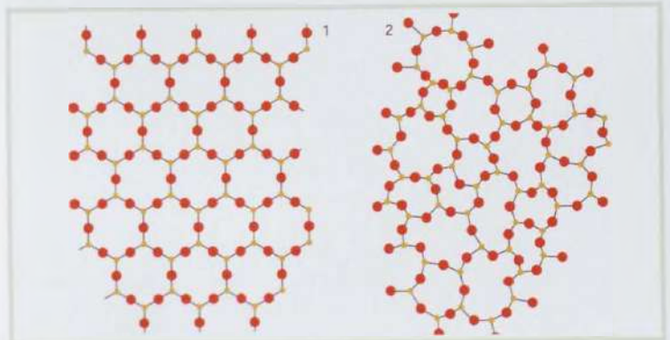
Temperatur artdıqca bərk maddə molekullarının rəqs enerjisi artır və bu enerji



Müasir 100-dərəcəli şkalanı kəşf edən isveç alimi Anders Selsi (1701-1744).

Maddənin bərk haldan buxara keçmə prosesi sublimasiya adlanır. Tərs proses buxardan kristallaşmadır.

Ərimə – bərk maddənin mayeyə çevrilmə prosesidir. Tərs proses maye fazadan (ərintidən) kristallaşmadır.



Kristal (1) və amorf (2) maddənin quruluşu.

PƏNCƏRƏ ŞÜŞƏSİ AXIRMI?

Adi pəncərə şüşəsi quruluşuna görə kristallik maddə deyil, mayedir, ancaq çox özlülüdür və yalnız bərk qızdırıldıqda şüşə gözə çarpacaq dərəcədə axıcı olur. Kristal quruluşlu cisimləri xarakterizə edən ərimə temperaturu şüşədə mövcud deyildir: temperatur artdıqca şüşənin yumşalması tədricən baş verir. Bu cür xassəli maddələri şüşəyəbənzər və ya sadəcə olaraq şüşə adlandırırlar.

Ancaq bu günə qədər heç kim şüşənin pəncərəaltına tərəf axmasını müşahidə etməmişdir. Əgər şüşə azacıq da olsa axıcı olsaydı, onda insanlar Çilinin Atakama səhrasında yerləşən, dünyada ən böyük olan və "Çox böyük optiki" adlanan teleskop kimi çox güclü müasir optiki teleskopları qura bilməzdilər. Onun güzgüsünün diametri 8,2 m-dir, cilalanma dəqiqliyi son dərəcə yüksəkdir və şüşənin kiçik də olsa deformasiyası yolverilməzdir.

Digər tərəfdən kimyaçılarda belə bir inanc vardı ki, uzun şüşə boruları və çubuqları uzun müddət şaquli vəziyyətdə saxlamaq olmaz, çünki onlar tədricən əyilir. Bu haqda hələ XX əsrin əvvəllərində, kimya üzrə Nobel mükafatı laureatı Vilhelm Ostvaldın (1853-1932) "Fiziki-kimyəvi tədqiqatlar" kitabında oxumaq olar.

Məşhur fizik Nobel mükafatı laureatı Con Uilyam Releyin oğlu ingilis tədqiqatçısı Robert Con Releydə (1875-1947) bu fikri təcrübi olaraq yoxlamaq qərarına gəldi. Belə yoxlamalar adətən, özlülüyün dəyişməsi ilə bağlı idi: özlülüyü bilməklə, məs., 10 və ya 100 ilə bərabər deformasiyanın qiymətini hesablamaq olar.

Ancaq Reley otaq temperaturunda şüşənin özlülüyünü ölçə bilmədi. 500°C-dən yuxarı qızdırılmış şüşənin özlülüyünün ölçülməsinə əsasən müəyyən edir ki, şüşə, qatrana nisbətən, 10 trilyon dəfə çox özlü mayedir.

1923-cü ildə Reley növbəti təcrübəni aparır. O, uzunluğu 1 m və diametri 5 mm olan şüşə çubuğu kərpic divara çaxılmış və dişləri olan iki mişarın üzərinə elə yerləşdirir ki, çubuq ona ancaq uclar ilə söykənir. Çubuğun mərkəzindən çəkisi 300 q olan yük asılır. Bu ağırlığın təsiri altında çubuq mərkəzi hissədən dərhal 28 mm əyildi və 7 il ərzində bu qiymət, praktiki olaraq dəyişmədi. 1930-cu ildə təcrübə başa çatanda, yük altında olan çubuğun əyilməsi cəmi 1 mm artmışdı, özü də divara nisbətən yükə tərəf olan bu dəyişiklik birinci üç ildə baş vermişdi, çox güman ki, divarın özünün deformasiyası ilə bağlı olmuşdur.

Reley bu qeyri-adi təcrübəsinin nəticələri haqqında "Şüşə borular və çubuqlar öz çəkilərinin təsiri altında əyilə bilərmi?" adlı məqaləsində geniş yazmışdı. Məqalə 1930-cu ildə "Nature" ("Təbiət") jurnalında dərc olunmuşdu. Qeyd etmək lazımdır ki, həmin nömrədəki digər müəlliflərdən fərqli olaraq, məqalə müəllifinin familiyasında inisiallar (öz adı və ata adının baş hərfləri) göstərilməmişdir. Bu heç də mətbəə xətası deyildi: alim lord idi. Bu titul Releyə atasından nəslən keçmişdi, belə ki, ata-Reley bu titula görkəmli elmi nailiyyətlərinə görə layiq görülmüşdü. Alim-lordlar öz məqalələrini imzasız çap etdirirdilər.

Lakin ən maraqlı hadisə Releyin nəşrindən düz 2 ay sonra baş verdi. Həmin jurnalda və eynilə həmin başlıq altında digər alimin – K.D.Spenserin məqaləsi çap olundu. Məlum olur ki, Spenser də oxşar təcrübə aparmışdır, lakin fərq ondadır ki, o bu işi maraq xatirinə deyil, vəzifə ▶

molekullararası cazibə enerjisinə böyük olduqda kristal qəfəs dağılır – kristalların *əriməsi* baş verir.

Elə bərk maddələr vardır ki, onların hissəcikləri həqiqi kristallik qəfəs əmələ gətirməsi üçün o dərəcədə nizam düzülməmişlər. Belə maddələri *amorf* maddələr (*yun.* "amorfos" – "formasız" deməkdir) adlandırırlar. Kristallik maddələrdən fərqli olaraq amorf maddələrin sabitərimə temperaturu olmur, onlar müəyyən temperatur intervalında yumşalır. Şüşə, təbii və sintetik qatranlar, müxtəlif plastiklər amorf maddələrə aiddir.

MATERİYANIN "QEYRİ-ADİ" HALI

Plazma – müsbət yüklənmiş ionlar elektronlar və neytral molekullardan təşkil olunmuş, elektroneytral yüksək dərəcədə ionlaşmış qazdır. Bir çox cəhətdən azma özünü adi qaz kimi aparır və qaz qanunlarına tabe olur.

Qazı plazmaya çevirmək üçün (onu ionlaşdırmaq üçün) böyük miqdarda enerji sərf etmək lazımdır, bu enerji *ionlaşma enerjisi* adlanır. Qələvi metal buxarları ən asan ionlaşır (seziumun ionlaşma enerjisi 375 kC/mol-dur), təsirsiz qazlar isə ən çətin ionlaşan maddələrdir (heliumun ionlaşma enerjisi 2372 kC/moldur). Plazma havada ildırım çaxdıqda, ayda yaranır. Yer atmosferinin yuxarı qatları da, Günəş şüalarının təsiri ilə yaranmış plazmadan ibarətdir.



Plazma odluğu.

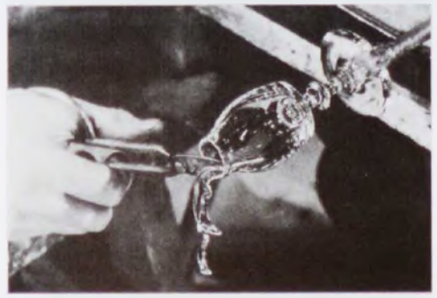
Seyrəkləşdirilmiş neytral qaza elektrik sahəsinin təsiri ilə (gündüz işığı lampasında olduğu kimi) və ya onu çox yüksək temperatura qədər qızdırmaqla plazmanı süni yolla yaratmaq olar.

Ulduzlar yüksək ionlaşmış plazmadan ibarətdir, belə plazmada atomlar yalnız xarici elektronlarını deyil, bütün elektronlarını itirmiş olur və bunun üçün çox böyük temperatur tələb olunur. Belə ki, berillium atomundan birinci elektronu qoparmaq üçün 900 kC/mol, ikincini 1760 kC/mol, üçüncünü 14850 kC/mol, dördüncünü isə (axırıncını) 20900 kC/mol enerji tələb olunur. Toqquşma zamanı atomların belə kinetik enerjiyə malik olmaları üçün, maddəni təxminən 2 milyon dərəcəyə qədər qızdırmaq lazımdır.

Görünür ki, Kainatın böyük hissəsi həddindən artıq yüksək temperaturun və ya radiasiyanın təsirindən yaranmış plazmadan ibarətdir. Beləliklə, materiyanın bu "qeyri-adi" halı, yalnız bizim Yer planetinin nöqteyi-nəzərindən qeyri-adidir.

Şüşəni birmənalı şəkildə materiyanın iki halından birinə – mayeyə və ya bərkə aid etmək çox çətindir. O, bərk maddələrin xassələrini daşıyır, eyni zamanda mayelərin quruluşuna malikdir.

Nə üçün əridilmiş şüşə soyudulduqda kristallaşmır? İş ondadır ki, əridilmiş şüşəni



Sobadan çıxarılmış və azca soyumuş şüşə kütləsi yumşaqdır və onu qayçı ilə kəsmək olar.



Şüşəüfürmə sənətinə həsr olunmuş İtaliya markası.

▶ borcu kimi yerinə yetirmişdir. Bu alim Amerikanın məşhur "Ceneral Elektrik" firmasının şüşə texnologiyası laboratoriyasında işləyirdi. Spenser öz təcrübəsində çubuq əvəzinə uzunluğu 1,1 m, diametri 1 sm və divarlarının qalınlığı 1 mm olan düz şüşə borudan istifadə etmişdir. Onun təcrübəsindəki yük daha ağır – borunun möhkəmlik həddinə yaxın olan 885 q idi.

Spenser təcrübəni 1924-cü ildə başlamışdı və əgər Releyin məqaləsini oxumasaydı, çətin demək olardı ki, onun təcrübəsi neçə il davam edəcəkdi. Bundan sonra onun hövsələsi çatmadı və öz nəticələrini çap edilənlərlə müqayisə etmək istədi. Beləliklə, təcrübə başlayandan altı il sonra Spenser yükü götürdü. Bu dəfə də dəyişiklik göz qabağında idi: şüşə boru mərkəzdən 9 mm sallanmışdı.

Bu təcrübənin nəticələrini qiymətləndirərkən yaddan çıxarmaq olmaz ki, yük möhkəmlik həddinə yaxın idi və şüşə borunun öz çəkisindən on dəfə ağır idi. Üstəlik, təcrübə də az vaxta davam etməmişdi. Əsas nəticə budur: daha sonrakı təcrübələr də göstərdi ki, oxşar deformasiyalar şüşənin özlü axıcılığının nəticəsi deyildir.

Bunu Spenser sübut etdi. O, diametri 2 sm olan boruya nazik şüşə iplər doladı və onları bu vəziyyətdə, azacıq qızdırmaqla, uzun müddət saxladı. İpləri borudan açdıqda məlum oldu ki, onlar təxminən 60 sm radiuslu qövs kimi əyilmişlər. Lakin bu ipləri praktiki olaraq sürtünmə olmayan civənin səthi üzərinə qoyduqda, onlar əvvəlcə sürətlə, sonra isə tədricən düzlənməyə başlayır. Əgər deformasiya şüşənin axıcılığının nəticəsidirsə, onda iplər heç vaxt düzlənməməli idi.

Şüşənin qalıq deformasiyasının səbəbi yalnız 50-ci illərin əvvəllərində izah edildi. Məlum olur ki, yükün ağırlığı altında, adi şüşədə artıq miqdarda olan natrium kationlarının Na^+ yavaş diffuziyası baş verir. Yük götürüldükdən sonra isə həmin kationlar tədricən başlanğıc vəziyyətə qayıdır və nəhayət, şüşə məmulat yenidən öz əvvəlki formasını alır.

Beləliklə, təcrübələr birmənalı nəticə verdi: şüşə yükün təsiri ilə, xüsusən də, öz ağırlığı altında axmır.

Bəs onda nə üçün şüşə borular, həqiqətən, çox vaxt aşkar əyriliyə malik olur və qədim şüşələr aşağı hissədə qalınlaşır?

Spenser bu suallara həqiqətə uyğun izahat verdi. XX əsrin 20-ci illərinin lap başlanğıcında şüşə çubuqların maşın üsulu ilə dartılması tətbiq edilənə qədər, bu iş əllə yerinə yetirilirdi. Ən mahir şüşəüfürən usta da 1 metr və daha çox uzunluqlu ideal düz şüşə ala bilməzdi. Laboratoriyalarda şüşə boruları, haradasa otağın küncündə şkafın arxasında, xüsusi dayaqlarda şaquli vəziyyətdə saxlayırlar (indinin özündə də çox vaxt belə saxlanılır). Şübhəsiz, kimyaçılar özləri üçün düz boruları seçmək istəyirdilər və beləliklə, əyilmiş şüşə boruların təbii seçilib ayrılması baş verirdi. Boruların öz-özünə əyilməsi haqqında fərziyyə də bu cür meydana gəlmişdir (və hətta, bəzi dərsliklərə də daxil olmuşdur).



Şüşə qırıqlarına nəzər salsaq, onun qeyri-kristallik quruluşlu bərk maddə olduğunu görərik.

soyutduqda onun özlülüyü çox sürətlə artır və ionlar yenidən düzülərək, düzgün kristal qəfəsi əmələ gətirməyə imkan tapmır. Çox çətin kristallaşan qliserin də ($t_{ər}$=20°C) özünü bu cür aparır. Əgər metalı əridib, sonra onu çox böyük sürətlə (saniyədə milyon dərəcə) soyutsaq, onda şüşəyə oxşar metal da almaq olar.

Bütün bunlara baxmayaraq, xüsusi şəraitdə şüşəni, hətta kristallik halda da almaq olar. Belə materiallar *sitallar* adlanır. Onlar çox qiymətli mexaniki, optiki və elektrik xassələrinə malik olur və şüşənin kimyəvi tərkibini dəyişdirməklə, bu xassələri məqsədəuyğun şəkildə dəyişmək olar.

Maye kristallar – eyni zamanda özünü həm mayelər, həm də bərk cisimlər kimi aparan maddələrdir. Maye kristallarda molekullar, bir tərəfdən, xeyli dərəcədə mütəhərrikdir, digər tərəfdən isə nizamla yerləşərək, kristal qəfəsə oxşar quruluşlu qəfəs əmələ gətirir (birölçülü və ya ikiölçülü). Çox vaxt, hətta azacıq qızdırıldıqda molekulların nizamlı yerləşməsi pozulur və maye kristal adi mayeyə çevrilir. Əksinə, kifayət qədər aşağı temperaturlarda maye kristallar donaraq, bərk maddələrə çevrilir.

Maye kristallarda molekulların nizamlı düzülüşü, onların xüsusi optiki xassələrinə səbəb olur. Elektrik və ya maqnit sahələrinin təsirilə maye kristalların xassələrini asanlıqla idarə etmək olar. Bu, saatların, kalkulyatorların, kompüterlərin və müasir televizorların mayekristallik indikatorlarında istifadə olunur.

KİMYAÇILARIN SEHRLİ ƏDƏDİ

BAŞLANĞICDA STEXİOMETRİYA VAR İDİ...

Görkəmli alman filosofu İmmanuil Kant bir dəfə qeyd etmişdir ki, təbiət elmlərinin bəzi qollarında riyaziyyat nə qədər varsa, bir o qədər həqiqi elm var. Bu sözlər alman kimyaçısı İyeremiy Veniamin Rixterə (1762-1807) çox güclü təsir etmişdir: o hətta öz doktorluq dissertasiyasını "Riyaziyyatın kimyada istifadə olunması" adlandırmışdı. Rixter kimyaçıların artıq 200 ildən çox istifadə etdiyi bir qanun da yaratmışdır. O öz təcrübələrinə və həmçinin sələflərinin işlərinə əsaslanaraq göstərmişdir ki, maddələr ancaq müəyyən nisbətdə bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olur, bununla belə həm başlanğıc maddələrin və həm də reaksiya məhsullarının kütlələrini əvvəlcədən hesablamaq olar. Kimya tarixində ilk dəfə olaraq Rixter reaksiyaların *miqdari* tənliklərini yazdı və bu, müasir kimyaçıların dediyi kimi, "reaksiya məhsulunun nəzəri çıxımını hesablamağa" imkan verdi.



İşləri kimyəvi atomistikanın əsaslandırılmasına kömək edən alman kimyaçısı I.V.Rixter.

İndi hər bir məktəbliyə məlum olan bu ideyaları, Rixter 1793-cü ildə özünün əsas elmi əsəri olan "Stexiometriyanın başlanğıc əsasları"nda şərh etmişdir. Onun tərəfindən elmə daxil edilmiş *stexiometriya* (*yun.* "stoyxeon" – "element", "özül" və "metreo" – "ölçürəm" deməkdir) anlayışı, yəni reaksiyaya daxil olan maddələrin kütlə və ya həcm nisbətləri, kimya elminin ən mühüm anlayışlarından biri oldu.

AVOQADRO HİPOTEZİ: YARIM ƏSR QƏBUL EDİLMƏMƏ

Fransız alimi Jozef Lui Gey-Lüssak (1778-1850) həm fizik, həm də kimyaçı kimi məşhur idi. Atom-molekul nəzəriyyəsinin işlənib hazırlanmasında böyük rol oynamış qaz qanunları onun adı ilə



Oqüst Kont (1798-1857).



İmmanuil Kant (1724-1804).

bağlıdır. 1802-ci ildə Gey-Lüssak müəyyən etdi ki, sabit təzyiqdə qazın həcmi temperaturla mütənasib olaraq artır. Bir qədər sonra o, daha bir yeni qanunu ifadə edir: qapalı həcmdə qazın təzyiqi temperaturla düz mütənasibdir.

1808-ci ildə Gey-Lüssak (alman təbiətşünası Aleksandr Humboldtla birgə) kimyanın inkişafı üçün çox vacib olan həcmi nisbətlər qanununu kəşf etdi. Bu qanuna görə reaksiyaya daxil olan və reaksiya nəticəsində alınan qaz halındakı maddələrin həcmləri nisbəti, sadə tam ədədlərin nisbəti kimidir (bu şərtlə ki, təzyiq və temperatur sabitdir). Məs., 2 həcm hidrogen 1 həcm oksigenlə birləşir və 2 həcm su buxarı əmələ gəlir; 1 həcm xlor 1 həcm hidrogenlə reaksiyaya girdikdə 2 həcm yeni qaz – hidrogen-xlorid alınır; 3 həcm hidrogen 1 həcm azotla 2 həcm ammonyak əmələ gətirir və s. İndi biz bu reaksiyaların stexiometrik tənliklərini sadə və aydın şəkildə yaza bilərik: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$; $Cl_2 + H_2 = 2HCl$; $3H_2 + N_2 = 2NH_3$. Lakin həmin vaxtlarda atom və molekul anlayışları arasında dəqiq sərhəd yox idi, həm də kimyəvi elementlərin müasir işarələri və onların əmələ gətirdiyi birləşmələrinin formulları mövcud deyildi.



Gey-Lüssak qazların reaksiyada hansı hissəciklər şəklində iştirak etməsi haqqında heç nə deməmişdir. O zaman belə hesab edirdilər ki, bütün qazlar atomlardan ibarətdir. Uzun müddət bu fikri XIX əsrin görkəmli alimlərindən biri və faktiki olaraq Avropa kimyasının başçısı Yens Yakob Bertselius da müdafiə etmişdi. Bu və ya digər element atomlarının ölçüləri eyni olmadığından, hesab edirdilər ki, müxtəlif qazların eyni həcmlərində müxtəlif sayda atomlar "yerləşə bilər". Belə baxış təcrübi nəticələrlə ziddiyyət təşkil edirdi.

İtaliya kimyaçısı Amadeo Avoqadro (1776-1856) problemi həll etməyə mü-

KONT KANTA QARŞI

Kimya və riyaziyyatın qarşılıqlı əlaqəsi haqqında, Kantdan əlavə fransız alimi, pozitivizm fəlsəfəsinin banisi və elmlərin formal təsnifatının müəllifi Oqüst Kont da öz fikirlərini söyləmiş və həm də tamamilə əks fikirlər demişdi. 1830-cu ildə Kont yazırdı: "Kimyəvi məsələlərin öyrənilməsində riyazi üsulların tətbiqinə edilən hər hansı bir təşəbbüsə tam ağılsızlıq və kimya ruhuna ziddiyyət kimi baxmaq lazımdır... Əgər nə vaxtsa riyazi araşdırmalar kimyada mühüm yer tutacaq – xoşbəxtlikdən bu, demək olar ki, mümkün deyildir – onda bu həmin elmin tam və sürətlə cırlaşmasına səbəb olacaqdır".

Bizim üçün Kontun söylədikləri nə qədər qəribə səslənsə də, ancaq 200 il bundan əvvəl bir çox kimyaçılar, hətta riyaziyyatın 4 adi qaydasını belə möhkəm bilmirdilər. Buna misal olaraq Rixterin "Stexiometriyanın başlanğıc əsasları" əsəri ola bilər, belə ki, o burada öz həmkarlarına izah edirdi: "Əgər bir ədədi digərinin üstünə gəliriksə, onda onların arasında "+" (plyus adlanır) işarəsi qoymaq lazımdır, yox, əgər ədəddən digərini çıxırıqsa onda, onların arasında "–" (minus kimi oxunur) işarəsi qoyuruq. Məs., 19+424 o deməkdir ki, biz 19-u 424-ün üstünə gəlirik, bu isə 443 edir; 424-19 yazılışı isə onu göstərir ki, biz 424-dən 19-u çıxırıq, bu isə 405 edir".



Aleksandr Humboldtun (1769-1859) şərəfinə dəmir oksalat $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ – humboldtin mineralı adlandırılmışdır.

◄ Fransız alimi Jozef Lui Qey-Lüssak (1778-1850).

KİM BİRİNCİDİR?

XVIII əsrin axırı – XIX əsrin əvvəllərində qazların xassələrini bir çox alimlər araşdırmışlar. Məs., qazın həcmi ilə temperaturu arasındakı asılılığı (sabit təzyiqdə) Qey-Lüssaka qədər fransız fiziki Jak Aleksandr Sezar Şarl (1746-1823) tədqiq etmişdi. Lakin o, aldığı nəticələri vaxtında dərc etdirməmiş, Qey-Lüssak isə qanunu dəqiq ifadə etmişdir. Bu qanun Rusiyada Qey-Lüssak qanunu, lakin, Amerika və İngiltərədə isə Şarl qanunu adlanır. Qazın təzyiqilə mütləq temperaturu arasındakı asılılıqda isə (sabit həcmdə) hər şey əksinədir: o, Rusiyada Şarl qanunu kimi, Amerika və İngiltərədə isə Qey-Lüssak qanunu kimi qəbul edilmişdir. Bəzən bu qanunları uyğun olaraq Qey-Lüssakın birinci və ikinci qanunları adlandırırlar.

Maraqlıdır ki, hər iki alim hava şarlarında uçuşları ilə də tanınmışdır.

1783-cü ilin dekabrında Şarl həmkarı Fransua Roberlə 400000 tamaşaçının iştirakı ilə hidrogenlə doldurulmuş hava şarında ilk uçuş etmişdir. Qey-Lüssak isə fizik Jan Batist Bio ilə birlikdə 1804-cü ildə 7000 metr hündürlüyə qalxaraq rekord qazanmışdır.



vəffəq oldu. Yeri gəlmişkən, onun tam adı belədir: Lorenso Romano Amadeo Karlo Avoqadro di Kvarenya e di Çerreto. Qey-Lüssakın və digər alimlərin təcrübələrinin nəticələrini diqqətlə analiz edən Avoqadro sadəliyinə və dərinliyinə görə dahiyanə bir ideya irəli sürdü. 1811-ci ildə Avoqadro yazırdı: "Qəbul etmək lazımdır ki, qaz halında olan maddələrin həcmlərilə onları əmələ gətirən sadə və mürəkkəb maddələrin molekulları sayı arasında çox sadə nisbət vardır. Bununla əlaqədar olaraq meydana çıxan və yeganə qəbul edilən birinci fərziyyə ondan ibarətdir ki, istənilən qazın tərkibini təşkil edən molekulların sayı eyni həcmdə bərabər sayda olur". Avoqadro atomları "sadə molekullar" adlandırırdı və onun fikrinə görə, qaz halında olan maddələrin "mürəkkəb" və ya "tərkib" molekulları onlardan təşkil olunmuşdur.



Amadeo Avoqadro.

Üç il sonra Avoqadro öz nəzəriyyəsini daha dəqiq ifadə etdi və onun adını daşıyan qanun şəklində formalaşdırdı:

Eyni təzyiqdə və temperaturda qaz halında olan maddələrin bərabər həcmlərində bərabər sayda molekul olur və ona görə də müxtəlif qazların sıxlığı onların molekullarının kütlə meyarı ola bilər...

Bu əlavə çox mühümdür: o göstərir ki, müxtəlif qazların sıxlığını ölçməklə, onları təşkil edən molekulların nisbi molekul kütləsini müəyyən etmək olar. Məs., əgər 1 litr hidrogen 1 litr oksigendə olan qədər molekul saxlayırsa, onda bu qazların sıxlıqları nisbəti, onların molekul kütlələri nisbətinə bərabərdir. 1814-cü ildə məşhur fransız fiziki Andre Mari Amper (1775-1836) də həmin nəticəyə gəlmişdir. Ancaq, bir çox kimyaçıların etdikləri kimi, Amperi Avoqadro qanununun həmmüəllifi hesab etmək, çətin ki, ədalətli olsun.

Avoqadro dövründə onun qanununu nəzəri baxımdan əsaslandırmaq mümkün deyildi. Belə imkan sonralar – qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinin inkişafı ilə yarandı. Molekulun qabın divarına endirdiyi zərbənin enerjisi onun kütləsindən deyil, ancaq temperaturdan asılıdır. Bu ona görə baş verir ki, yüngül molekullar sürətlə, ağır molekullar yavaş

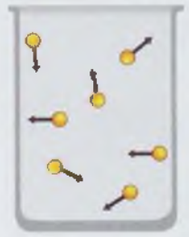
hərəkət edir, ancaq onların kinetik enerjiləri isə (verilmiş temperaturda) bərabər olur. Beləliklə, verilmiş həcmdə molekulların bərabər sayı eyni təzyiq yaradır və əksinə, iki qazın bərabər təzyiqi onu göstərir ki, onların molekulları sayı eynidir.

Avoqadro qanunu kimyaçılara, təcrübi olaraq, qaz halında olan maddələrin molekul tərkibini müəyyən etməyə imkan verdi. Hidrogen, oksigen və su buxarının həcm nisbətləri (2:1:2) təcrübi müəyyən edildikdən sonra, məntiqi olaraq iki nəticə çıxarmaq olar. Birinci, başlanğıc qazların molekulları ikiatomlu, su molekulu isə üçatomludur, onda $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ kimyəvi tənliyi doğrudur. İkincisi, hidrogen molekulları biratomlu, oksigen və su molekulları isə ikiatomludur, onda isə həmin həcmlər nisbətində $2H + O_2 = 2HO$ tənliyi doğru olar. Yeri gəlmişkən, hətta Qey-Lüssakın işlərindən 50 il sonra bəzi alimlər təkid edirdilər ki, suyun formulu H_2O deyil, HO-dur. Ancaq digər təcrübələrə əsaslanaraq bu dilemmanı həll etmək mümkün olur. Məs., onlardan bunu göstərmək olar ki, hidrogen və xlorun bərabər həcmləri hidrogen xloridin ikiqat artırılmış həcmini əmələ gətirir.

Bu fakt dərhal hidrogenin biratomlu molekul olmasını inkar edir: $H + Cl = HCl$ reaksiyası HCl-ın ikiqat artırılmış həcmini vermir. Deməli, hidrogen molekulları (həmçinin, oksigen və xlor) ikiatomludur və $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ kimyəvi tənliyi doğrudur.

Təəccüblüdür ki, belə sadə mühakimələr bəzi kimyaçıları Avoqadro qanununun düzgünlüyünə (dərindən) inandıra bilmədi. Çox təəssüf ki, onun nəzəriyyəsi bir neçə onilliklər ərzində, praktiki olaraq, nəzərə çarpmamışdır.

Sadə və məntiqli Avoqadro qanununun qəbul edilməməyinin əsas səbəbi, həmin dövrdə Bertselius tərəfindən yaradılmış dualist kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin hakim olması idi. Həmin nəzəriyyəyə görə bütün atomlar elektrik yükünə malik olur, molekullar isə bir-birini cəzb edən əks-yüklü atomlardan əmələ gəlmişdir. O cümlədən, hesab edirdilər ki, oksigen atomları güclü mənfi yükə, hidrogen atomları isə müsbət yükə malikdir. Bu nəzəriyyə baxımından, məs., oksigen molekulunun yaranmasını təsəvvür etmək mümkün deyildi. Ona görə də kimyaçılar arasında, şübhəsiz, böyük nüfuza malik olan Bertselius Avoqadro hipotezini rədd etdi və digər alimlər də onunla həmrəy idilər.



Qazın təzyiqi molekulların qabın divarlarına zərbələrilə yaranır.

"XLORDAN ALT PALTARI"

XIX əsrin 30-cu illərində fransız kimyaçısı Jan Batist Düma (1800-1884) üzvi birləşmələrdə hidrogenin xlorla əvəz olunması reaksiyalarını tədqiq etmişdir. Məs., alim sirkə turşusunu CH_3COOH xlorlaşdırmaqla trixlorsirkə turşusu CCl_3COOH almışdı. Lakin, bir çox kimyaçılar Dümanın işlərinə inanmırdılar. Belə ki, Bertseliusun hamı tərəfindən qəbul edilmiş dualist təliminə görə üzvi maddənin müsbət yüklü hidrogen atomlarını mənfi yüklü xlor atomları əvəz edə bilməzdi.

Məşhur alman alimi Fridrix Völer yaranmış şəraitə "gülmək" fikrinə düşdü. 1840-cı ildə o öz dostu məşhur alim və "kimya salnamələri" jurnalının naşiri Yustus Libixə Ş.Vindler (Shvindler almanca "fırıldaqçı" deməkdir) adı altında məqalə göndərdi. Bu məqalədə Dümanın kəşf etdiyi reaksiyaya yeni uğurlu əlavələrdən danışılırdı və açıq istehza ilə göstərilirdi ki, sirkə turşusunun ikivalentli manqan duzunda $Mn(CH_3COO)_2$ (o dövrdə bu duzu $MnO \cdot C_4H_6O_3$ kimi yazırdılar) bütün elementləri xlorla əvəz etmək mümkün olmuşdur, nəticədə yalnız xlordan ibarət olan $Cl_2Cl_2 \cdot Cl_6Cl_6Cl_6$ formullu sarı rəngli kristallik maddə alınmışdır. Məqalədə daha sonra göstərilirdi ki, guya İngiltərədə, üzvi birləşmədəki bütün atomları tədricən xlor atomları ilə əvəz etmək yolu ilə adi parçanı xlorparçaya çevirir və bu zaman paltar öz xarici görünüşünü saxlayır. Haşiyədə göstərilirdi ki, London mağazalarında bu materiallar çox sürətlə satılır, çünki yalnız xlordan ibarət olan bu xlorparçalar isti alt geyimləri və gecə köynəkləri üçün çox əlverişlidir.



Jan Batist Düma.

Zarafat Libixin xoşuna gəldi və o, Ş.Vindlerin məqaləsini (fransız dilində) öz jurnalında, Dümanın məqaləsindən bir neçə səhifə sonra çap etdirdi. Völerin istehzası çox aydın idi, ancaq sonra yenə Düma haqlı çıxdı.

В

ВАКСИНАСИЈА — бах *Горуjучу пеjвәндләр.*

ВАКСИНЛӘР — өлдүрүлмүш, jахуд зәифләдилмиш микроорганизмләрдән (бактерија, риккетсија, вирус) вә ја онларын һәjат фәалиjjәти мәһсулларындан алыныб, мүхтәлиф хәстәликләрә гаршы фәал иммунитет jаратмаг үчүн профилактика вә мүаличә мәгсәди илә ишләдилән препаратлар. В.-и илк дәфә 1796 илдә инкилис һәкими Е.Ченнер ишләтмиш, инсанлара, онлары тәбии чичәк хәстәлиjиндән горумаг үчүн инәк чичәjи В.-и ("В." ады да бурадандыр) пеjвәнд етмишдир. В. 4 чүр олур: дири В., өлдүрүлмүш В., кимjәви В. вә анатоксин.

Дири В. хәстәликтөрәтмә габилиjjәтини итирмиш, лакин организмдә артыб чохаларағ иммунитет jарада билән зәифләдилмиш микроорганизм культураларындан һазырланыр. Гарajараjа (1881) вә гудузлуға (1885) гаршы илк дири В.-и франсыз микробиологу Л.Пастер алмышдыр. 1926 илдә франсыз алимләри А.Калметт вә К. Керенин тәклиф етдикләри дири вәрәм В.-и (БСЖ) вәрәм хәстәлиjини хejли азалтмышдыр. Алимләрдән И.И.Мечников, Д.К.Заболотны, Н.Ф.Гамалеjа, Л.А.Тарасевич вә б. сәпкили jаталаг, грип, бруселлjоз, чичәк вә с.-jә гаршы В. jаратмышлар. Бә'зи хәстәликләрдә (гудузлуг, чичәк, таун, туляремиjа) В. ефектли jеканә пеjвәнд препаратыдыр. Дири В. адәтән, узунмүддәтли иммунитет jарадыр.

Өлдүрүлмүш В. физики (гыздырмагла) вә ја кимjәви үсулла өлдүрүлмүш микроорганизмләрдән һазырланыр.

Кимjәви В. бактерија һүчеjрәләриндән мүхтәлиф кимjәви үсулларла чыхарылан вә тәркибиндә иммунитет jарада биләчәк әсас компонентләр олан маддәдир; гарын jаталағы, Б паратифи вә риккетсиоз хәстәликләринә гаршы ишләдилир.

Анатоксин ганда мүәjjән токсинин тә'сирини нejтраллашдыран әксичисим әмәлә кәтирмәклә иммунитет jарадыр. Илк дәфә 1923 илдә франсыз алими Г.Рамон алмышдыр. Дифтерија, күзәз. ботулизм, газлы гангрен вә стафилококк инфексиjаларында профилактика мәгсәди илә ишләдилир.

В. бир инфексија төрәдичисиндән һазырландыгда моноваксин, ики вә ја бир нечә инфексија төрәдичисиндән һазырландыгда исә поливаксин адланыр. Поливаксинләр бир нечә инфексион хәстәлиjә гаршы иммунитет jарадыр. Полиомиелит ваксини ичилир, грип ваксини бурун бошлуғуна дамыздырылыр вә ја пүскүрдүлүр; чичәк, гарajара вә туляремиjа В.-и чәртилмиш дәриjә сүртүлүр, бруселлjоз ваксини дәри дахилинә, гарын jаталағы ваксини исә дәри алтына вурулур вә с. Кәскин инфексиjа jаjылмасы гәбләкәси ортаjа чыхдыгда профилактика мәгсәди илә мүвафиг В. ишләдилир. Азәрб.-да планлы сурәтдә ваксинасиjа тәтбиг едилмәси нәтичәсиндә чичәк, полиомиелит тамамилә лә'в едилмиш, скарлатина, гызылча, дифтериja, туляремиja, гарajара вә с. хәстәликләр хejли азалмышдыр.

ВАКИНИТ — бах *Колит.*

ВАННАЛАР — Су ванналары мүаличә, профилактика вә кикиjеник мәгсәдлә тә'jин едилир.

Һәкимин мәсләһәтинә уjғун олараг В., jарым В., jерли В. вә үмуми В. ишләдилир.

Ваннадакы суjун һәрарәтинә көрә соjуг (20°С-дән ашағы), сәрин (20—33°С), индифферент (34—36С°), исти (37—39°С вә чох исти (40—42°С) В. тәтбиг едилир.

Әмәлиjjатдан габаг ванна хүсуси шоткаларла, сабунлу су илә jуjулур, 1—2%-ли хлорамин мәһлулу илә дезинфексиja едилир.

Кикиjеник В. исти һалда (36—38°С) тә'jин олунур. Су илә долу ваннада отуран шәхс бәдәнини сабунла вә хүсуси парчадан (лифдән) һазырланмыш һамам дәсти илә сүртүб jуjур. Кикиjеник В. дәринин тәмизләниб мәһкәмләнмәсинә, физиоложи фәалиjjәтинин тәнзим олунмасына шәраит jарадыр. Шиj вә тәр вәзиләринин функсиjаларыны jахшылашдырыр, маддәләр мүбадиләсини сүр'әтләндирир, дәри тәнәффүсүнү күчләндирир.

Кикиjеник В. һәфтәдә 1—2 дәфә 15—20 *дәг* мүддәтинә тә'jин олунур.

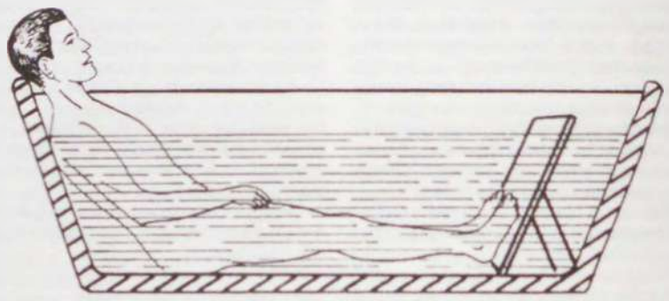
Мүаличә В.-ы — һәкимин тә'jинаты үзрә, гибб ичиләринин назирәти илә ишләдилир. Һәким тә'jинаты олмадан мүаличә В.-ының гәбул едилмәси хejирдән чох зиjан кәтирир. Мүаличә В.-ы гәбул едәчәк шәхсләрин үрәк-дамар системинин функсионал фәалиjjәти әввәлчәдән чидди jохланылмалыдыр. Ванна сәрбәст узанмалы, баш, боjун вә үрәк нahиjәләри су илә өртүлмәмәлидир. Башын алтына jумшаг, галын дәсмал гоjулмалыдыр.

Соjуг вә сәрин В. организмин үмуми тонусуну jүксәлдир, үрәк-дамар системинин фәалиjjәтини стимуллашдырыр, маддәләр мүбадиләсини күчләндирир.

Индифферент вә исти В. әсәлә кәркинлиjини азалдыр, ағрылары сакитләшдирир, синир системинин рahатлығына вә jухунун jахшылашмасына сәбәб олур. Исти В. һәм дә төрләнәни вә маддәләр мүбадиләсини күчләндирир, организмә зәифләдичи тә'сир көстәрир.

Кимjәви төркибләринә көрә мүаличә В.-ы мүхтәлиф олур:

Ади су В.-ы — һәкимләрин көстәриши илә мүхтәлиф температурда тә'jин едилир; организмин мөһкәмләнмәсинә, синир системинин сакитләшмәсинә, jухунун нормаллашмасына вә маддәләр мүбадиләсинин тәнзим олунмасына көмәк едир.



Үмуми ванналарын гәбулунда хәстәнин вәзиjjәти.

Дәрман В.-ы — ваннадакы суjа һәкими тә'jинаты илә мүхтәлиф дәрман маддәләри (шам ағачы екстракты, ефир jағлары, скипидар вә с.) әлавә едиб, хүсуси мүаличә тә'сири көстәрәк мәһлуллар һазырлаjыб ишләдирләр. Бу заман суjун тә'сири илә jанашы, әлавә едилмиш дәрманлар да өз мүаличә тә'сирини көстәрир.

Минерал суларла (мә'дән сулары) верилән В. jерин дәринликләриндән чыхан мә'дән сулары мүхтәлиф вә мүрәккәб кимjәви тәркибдә, мүхтәлиф һәрарәтдә олур. Бу сулар бир сыра хәстәликләрин мүаличәсиндә мүвәффәгиjjәтлә тәтбиг едилир. Мә'дән сулары В.-ы курорт шәраитиндә вә курортдан кәнарда фәалиjjәт көстәрән хүсуси су мүаличәханаларында гәбул едилир.

Дүнjанын мүхтәлиф рajонларында газма үсулу илә jерин дәринликләриндән натриум-хлоридли, jодлу, бромлу вә с. тәркибли мә'дән сулары чыхарыб мүаличә мәгсәди илә ишләдирләр.

Азәрб. Респ.-сының әразиси мүхтәлиф тәркибли, мүаличә әһәмиjjәтли мә'дән сулары илә зәнкиндир. Белә мә'дән сулары Бөjүк вә Кичик Гафгаз дағлары рajонларында мүхәлиф минерал газлы чешмәләр jер сәтһинә чыхыр. Респ.-нын демәк олар ки, бүтүн әразиләриндән газма үсулу илә дә мүхтәлиф тәркибли минерал сулар чыхармаг вә онлардан мүаличә мәгсәди илә истифадә етмәк мүмкүндүр.

Ванна гәбул едиләn күн адам өзүнү соjугдан, jорулмадан горумалыдыр. Ваннадан сонра хүсуси отагда азы 20—30 *дәг* динчәлиб сонра һаваjа чыхмаг мәсләһәтдир.

Ачгарына, еләчә дә jемәкдән азы 2 *саат* кечмәмиш үмуми ванна гәбул етмәк зәрәрли тә'сир көстәрә биләр.

ВАРИКОСЕЛЕ — хаjа веналарынын варикоз кенәлмәси. Сәбәби: хаjа венасынын гапагчыгларынын чатышмазлығы, бөjрәк венасында дурғунлуг вә с. Әксәр һалларда сол тәрәфли олур (анатомик хүсусиjjәтиндән асылы олараг). Сағ тәрәфли олдугда бөjрәjин вә гарын арха нahиjәсинин шиш хәстәлиjинә шүбһә оjаныр.

Әламәтләри: биринчи мәрһәләдә веналарын кенишләнмәси jалныз хаjанын jухары hиссәсиндә jеҝ олунур. Икинчи мәрһәләдә исә дамарлар чох кенишләнәрәк хаjанын саллanмасына сәбәб олур. Әлләдикдә кенишләнмиш веналар тығылмыш сохулчанлары хатырладыр. Үчүнчү мәрһәләдә дамарларын кенишләнмәси илә jанашы хаjанын кичилмәси дә мүшаһидә едилир. Узанмыш вәзиjjәтдә кенишләнмиш дамарлар бошалыр, аjаг үстдә дурдугда вә хүсусән чох кәздикдә дамарларын кенишләнмәси вә ағырлыг вермәси даһа чох нәзәрә чарпыр

Ағырлашмасы: хаjанын атрофиjасы, бә'зи һалларда сонсузлуг вә с.

Мүаличәси: пунксиjа етмәклә хаjа венасына хүсуси електрод салыныр вә венанын мәнфәзи jандырмагла тутулур. Тохум чиjәси вә ја галча чүхуру нahиjәсиндә кенишләнмиш хаjа венасы чәрраһи үсулла кәсилиб бағланылыр.

ВЕКЕТАТИВ СИНИР СИСТЕМИ — синир системинин бир шө'бәси; дахили органларын, вәзиләрин, үрәjин, ган вә лимфа дамарларынын фәалиjjәтини тәнзимләjир. "Векетатив синир системи" терминини илк дәфә 1800 илдә франсыз һәкими, тәбиәтшүнасы М.Биша тәклиф етмишдир. Инкилис алими Ленгли 1898 илдә В.с.с.-нә "мүхтар", jахуд "иради олмаjан" синир системи ады вермишдир. В.с.с. симпатик вә парасимпатик шө'бәләрә бөлүнүр.

Симпатик синир системи онурға бejнинин jан буjнузларында jерләшән мәркәзләрдән башлаjыр (бах *Мәркәзи синир системи*), симпатик көтүк ганглионларында, jахуд онурғаөнү ганглионларда тамам олур. Симпатик көтүк кәлләнин харичи әсасындан башлаjараг бүздүмә гәдәр давам едир, сағ вә сол олмагла онурғанын jанларында jерләшәрәк боjун, дөш, бел вә чанаг hиссәләринә бөлүнүр. Һәр симпатик көтүк 22—23 ганглиондан тәшкил олунмушдур. Бунлар 2—3 боjун, 10—12 дөш, 3—5 бел, 3—5 ома вә тәк бүздүм ганглионларындан ибарәтдир. Бүздүм ганглиону илә симпатик көтүкләрин ашағы учлары бир-бириlә бирләшир.

Симпатик көтүк ганглионлары бирләшдиричи шахәләрлә бирликдә, һәм онурға бejниндә jерләшән симпатик синир мәркәзи илә, һәм дә онурға бejни синирләри илә рабитәдәдир. Ганглиондан габагкы (преганглионар) лифләр онурға бejнинин jан буjнузларында олан мәркәзләрдән башлаjыр, миелин гишалыдыр. Ганглиондан сонракы (постганглионар) лифләр миелинсиз олуб, симпатик көтүк ганглионларындан башлаjыр вә онурға бejни синирләри илә бирләшәрәк органа чатыр. Симпатик көтүjүн боjун (VIII боjун, I—IX дөш вә I—III бел сегментләриндән башга), ашағы бел вә чанаг hиссәләриндә преганглионар лифләр олмур. Она көрә дә бу hиссәләрдә симпатик синир системинин постганглионар лифләри перифериjа кедәрәк онурғаөнү ганглионда (Күнәш кәләфи, алт чөз — мүсаригә кәләфи вә с.) гуртарыр.

Симпатик синир системи көз бәбәjини кенәлдир, ағыз суjу вәзиләринин ифразыны азалдыр, үрәк дөjүнмәни сүр'әтләндирир вә күввәтләндирир, мә'дә-бағырсагларын jығылмасыны ләнкидир, ган дамарларыны даралдыр (үрәjин тач дамарларындан башга), бронхиоллары кенишләндирир, сидикличын, дүз бағырсағын jығылмасыны ләнкидир.

Парасимпатик синир системинин мәркәзләри бejнидә вә онурға бejнинин ома hиссәсиндә jерләшир. Ома hиссәсинин синир мәркәзләри кичик чанагдакы органларын (сидиклик, дүз бағырсаг, чинсиjjәт органлары), бejин hиссәсинин синир мәркәзләри исә көзүн һәрәкәти, үз, дил-удлаг вә азан синирләринин васитәсилә ишләк органларын фәалиjjәтини тәнзимләjир. Бунлардан башлаjан преганглионар лифләр мүәjjән ганглионда гырылыр вә бурадан постганглионар лифләр синирләрин тәркиби илә көз алмасына, көзашы, чәнәалты, дилалты, гулагалты вәзиләрә секретор лифләр дашыjыр. Парасимпатик синир системинин ома hиссәси II—IV ома сегментләриндә jерләшмиш вә II—IV ома синирләри тәркибиндә кедәрәк уч ганглионларында тамам олур вә бурадан чыхан постганглионар лифләр дүз бағырсағы, "S"-ә бәнзәр, енән чәнбәр бағырсағы, сидиклиjи, чинсиjjәт органларыны иннервасиjа едир. Парасимпатик синир системинин ома hиссәсинин синирләри дүз бағырсаг вә сидиклиjин әзәләләрини jығыр, сидиклиjи бошалдыр.

Векетатив синир системи хәстәликләри вә онларын профилактикасы. Бә'зән В.с.с.-нин тәнзимләjичи функсиjасы анадангәлмә кифаjәт гәдәр инкишаф етмәмиш олур. Белә шәхсләр истилиjа, jахуд соjуғу пис кечирир, һәjәчанландыгда сифәти тез гызарыр вә ја авазыjыр, соjуг тәр басыр, үрәк дөjүнмәләри артыр. В.с.с.-нин дикәр нәзәрә чарпачаг позғунлуглары хроники инфексион хәстәликләр, зәһәрләнмәләр, авитаминоз, күчлү әсәб сарсынтылары кечирмиш шәхсләрдә баш верир. В.с.с.-нин мәркәзи шө'бәси зәдәләндикдә онун тәнзимләjичи функсиjасы позулур. Белә хәстәләр әтраф мүһитин дәjишикликләринә, физики ишә вә емосиjалара чәтинликлә уjғунлашырлар, үрәк-дамар системи хәстәлиjинә тутулур, дамар дистониjасы мејдана чыхыр (бах *Дамар дистониjасы*). Векетатив кәләф вә дүjүнләрин хәстәликләриндә органларын функсиjасынын позулмасындан ағры баш верир. Боjун, jахуд дөш симпатик көтүк ганглионларынын хәстәликләриндә (ганглионит), jахуд симпатик көтүjүк хәстәликләри (трунсит) заманы дөш гәфәсинин архасында вә өнүндә әмәлә кәлән ағрылар чиjинә, боjуна jаjылыр. Гарын бошлуғунда jерләшән Күнәш кәләфинин хәстәликләриндә (солjарит) гарында ағрылар, көп, исһал, гәбизлик, өjүмә вә иштаһасызлыг мејдана чыхa биләр. Боjунда jерләшән векетатив дүjүнләр зәдәләндикдә күчлү әзиjjәтверичи ағрылар баш верир, хәстәнин сифәти гызарыр, jахуд авазыjыр, бәдәнин мүәjjән нahиjәси тәрләjир вә с.

В.с.с. хәстәликләринин профилактикасы үчүн синир jорғунлуғунун, соjугдәjмәнин гаршысыны алмаг, зәрәрли вә зәһәрли кимjәви маддәләрин истеһсалат шәраитиндә техники тәһлүкәсизлик тәдбирләрини чидди көзләмәк лазымдыр. Хәстәнин гидасы витаминләрлә зәнкин олмалыдыр. Илтиһаб, jолухучу хәстәликләрдә һәкимә вахтында мүраҹиәт етмәк мәсләһәтдир. В.с.с. хәстәликләринин мүаличәсиндә ону төрәдән сәбәбләри арадан галдырмаг лазымдыр. Мүаличә үчүн дәрман маддәләри, физиотерапиja тә'jин олунур. Хәстәлиjин дәрәчәсиндән асылы олараг хәстәләрин мүаличәси хәстәханада, поликлиникада, jахуд да курортда апарылыр.

ВЕНАЛАР — бах *Үрәк-дамар системи.*

KİMYAÇILAR AVOQADRO QANUNU İLƏ SİLAHLANIRLAR



Stanislao Kannissaro.

XIX əsrin 50-ci illərində gənc İtaliya kimyaçısı Stanislao Kannissaro (1826-1910) Avoqadro hipotezini canlandırdı və öz həmkarlarını onun doğruluğuna inandırdı. Öz müəllimi Rafael Piria (1814-1865) kimi Kannissaro da qaz molekulları üçün həqiqi (ikiləşmiş) formulları, məs., H_2, O_2, Cl_2, Br_2 və s. qəbul edərək, təcrübi nəticələri Avoqadro qanunu ilə uyğunlaşdırdı.

Kannissaro yazırdı: "Avoqadro qanunu müasir atom nəzəriyyəsinin möhək daşıdır. Bu nəzəriyyə molekul və atomlar haqqında əsas ideyaları izah etməyə imkan verir və onların mövcudluğunu sübut edir. Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, fiziki faktlar bu nəzəriyyə ilə uyğun gəlmir... Ona görə bu nəzəriyyə bir kənarda qalaraq tezliklə unuduldu. Lakin sonradan, elm inkişaf etdikcə müxtəlif, hətta əks mövqedə dayanan bütün kimyaçılar özləri də bilmədən eyni bir nəzəriyyəyə gəlib çıxdılar. Təcrübi faktları qabaqcadan görməyə imkan verən bu nəzəriyyə adi elmi quraşdırma deyil, nə isə çox böyük bir tapıntı olmalı idi. O, həqiqətin özü olmalı idi".

Vilhelm Ostvald.



Avoqadro hipotezi və atom-molekul təlimi hamı tərəfindən qəbul olunduqdan sonra, kimyaçılar Rixterin stexiometriyasını nəzəri əsaslandırdılar. Onlar müxtəlif maddələrin nisbi molekul kütlələrini bilərək, bu birləşmələrin hansı kütlə nisbətində reaksiyaya girəcəklərini hesablamağı öyrəndilər.

Məs., $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ reaksiya tənliyinə əsasən bir etilen molekulu bir xlor molekulu ilə birləşir. Lakin kimyaçılar molekullarla deyil, qram və litrlə işləməyi öyrənmişdilər. Ona görə də qarşılıqlı təsirdə olan molekulların kütlə nisbətlərini bilmək lazım idi. Xlor qazı etilendən 2,53 dəfə ağır olduğu üçün, xlor molekulunun kütləsi də etilen molekulunun kütləsindən 2,53 dəfə ağırdır. Ona görə də reaksiyanın axıradək getməsi üçün etilen və xlor 1:2,53 kütlə nisbətində və ya 1:1 həcm nisbətində götürülməlidir. O dövrdə molekul kütlələrini hidrogen molekulunun kütləsinə nəzərən hesablayırdılar. "Hidrogen vahidində" etilenin molekul kütləsi 28, xlorunku isə 71 idi. Deməli, 28 q etilenlə reaksiya üçün 71 q xlor götürmək lazım idi ki, onların molekullarının sayı eyni olsun. Yəni maddələrin kütləsini qramla ölçərək kimyaçılar sanki molekulların sayını idarə edirdilər.

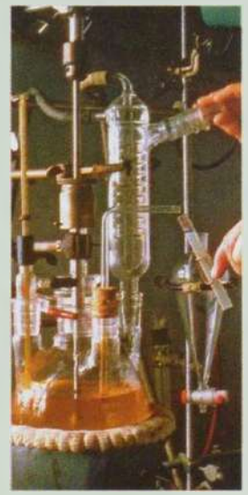
Beləliklə, kimyada qram-molekul və ya mol adlanan kəmiyyət meydana gəldi (mol sözünü ilk dəfə məşhur alman kimyaçısı Vilhelm Ostvald düşünüb, *lat.* "moles" – "kütlə" deməkdir). Bu yaxınlaradək kimya kitablarında yazırdılar: "Qram-molekul (mol) – qramlarla ifadə olunmuş kütləsi molekul kütləsinə bərabər olan maddə miqdarıdır: istənilən individual maddənin bir qram-molekulunda eyni sayda molekul var". Molun bu tərifindən yüz il istifadə olunmuşdur. Sonralar məlum oldu ki, n.ş.-də (p = 1 atm, t = 0°C) 1 mol qazın həcmi 22,4 litrdir. Həmçinin, 1 mol maddədəki molekulların sayını Avoqadro sabiti adlandırdılar.

Müasir dövrdə *mola* başqa cür tərif verirlər: "0,012 kq karbon-12-də yerləşən atomların sayı qədər hissəcik (atom, molekul, ion və s.) saxlayan maddə miqdarı mol adlanır" (standart kimi ^{12}C izotopunun nə üçün seçilməsi "Hər bir qəfəsdə" məqaləsində izah olunub). 1971-ci ildə ölçü və çəki üzrə keçirilən konfransda mol Beynəlxalq vahidlər sisteminə yeddinci vahid kimi qəbul edilmişdir. Müasir səslənmədə *Avoqadro sabiti* (N_A ilə işarə olunur) istənilən maddənin bir molunda olan hissəciklərin sayıdır. Hələ Kannissaro dövründə bu say kimyaçılara aydın idi: atomlar və molekullar çox kiçik olduqlarından Avoqadro sabiti çox böyük olmalı idi. Maddənin mol miqdarını dəyişdirməklə, tədqiqatçılar onlara aydın olmayan tərzdə Avoqadro sabitini istifadə edirdilər, lakin bu sabitin konkret qiymətini heç kim təsəvvür etmirdi. Kimyaçılar bu ədədin nəyə bərabər olduğunu bilmədən çox gözəl stexiometrik hesablamalar aparırdılar, ona görə də bu problem onları narahat etmirdi.

FİZİKLƏR AVOQADRO SABİTİNİ HESABLAYIRLAR

Fiziklər tədricən molekulların ölçülərini və Avoqadro sabitinin qiymətini təyin etməyi öyrəndilər. Bu təyinatlar əvvəllər çox kobud, sonralar isə daha dəqiq xarakterə malik idi. Hər şeydən əvvəl, onlara məlum idi ki, bu iki kəmiyyət bir-birilə bağlıdır, atom və molekullar nə qədər kiçik olarsa, N_A-nın qiyməti bir o qədər böyük olar. İlk dəfə atomların ölçülərini Avstriya fiziki Yozef Loşmidt (1821-1895) qiymətləndirdi. O, qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinə və mayelərin buxarlandıqda həcmlərinin artmasına əsasən apardığı tədqiqatlar nəticəsində 1865-ci ildə azot molekulunun diametrini hesabladı və bunları

QAZ QAZA UYĞUN GƏLMİR...



Məlumat kitabçalarında oxumaq olar ki, bir mol qaz normal şəraitdə 22,41108 litr həcm tutur. Ancaq, bu yalnız ideal qazlar üçün doğrudur. İdeal qazda molekullar arasında cazibə və itələmə qüvvələri yoxdur, molekulların məxsusi həcmi isə çox az olduğu üçün nəzərə alınmır. Aydındır ki, belə qaz təbiətdə yoxdur və real qazlar az və ya çox dərəcədə ideal qaz qanunlarından kənara çıxır. Real qaz molekulları arasında cazibə qüvvələri həmişə mövcuddur, ona görə də, onların həcmi ideal qazın həcmindən fərqlidir. Bu fərqin nə dərəcə olması konkret qazdan asılıdır. Bəzi qazların sıxlıqlarından hesablanmış yuvarlaq molyar həcmləri belədir:

Qaz	Qaynama temperaturu, °C	Molyar həcmi, litr	Qaz	Qaynama temperaturu, °C	Molyar həcmi, litr
He	-268,9	22,42	HBr	-66,8	22,1
H_2	-252,8	22,42	HJ	-35,4	22,1
N_2	-195,8	22,40	NH_3	-33,4	22,1
CO	-191,5	22,41	Cl_2	-34,1	22,0
O_2	-183,0	22,39	SO_2	-10,0	21,9
CH_4	-161,5	22,3	CH_3Cl	-24,2	21,8
Xe	-108,1	22,3	izobutan	-11,7	21,7
HCl	-85,1	22,2	butan	-0,5	21,4

Qanunauyğunluq aydın görünür – qazların qaynama temperaturu 0°C-yə yaxınlaşdıqca, onlar ideal qazdan daha çox fərqlənir. Real qazlar üçün hal tənliyini 1873-cü ildə Hollandiya fiziki Yohannes Diderik Van-der-Vaals (1837-1923) təklif etdi. İdeal qazın hal tənliyindən $pV=nRT$ fərqli olaraq, Van-der-Vaals tənliyi $(p+n^2a/V^2)(V-nb) = nRT$ eksperimentlə tapılan düzəlişlər saxlayır. Birinci düzəliş n^2a/V^2 real qaz molekulları arasında qarşılıqlı təsiri nəzərə alır (həcm nə qədər çox, yəni təzyiq nə qədər az olarsa, bu düzəliş o qədər kiçik olur). İkinci düzəliş nb qaz molekullarının məxsusi həcmini nəzərə alır.



Yüksək təzyiqdə götürülmüş qazlar üçün bu düzəlişlər hiss olunacaq dərəcədə olur. Belə ki, 80 atm təzyiq altında olan azot qazı üçün ideal və real tənliklərlə hesablamaların qiyməti 5% fərqli olur, 400 atm təzyiqdə isə bu fərq 100% olur.

Nobel mükafatı laureatı holland fiziki Yohannes Diderik Van-der-Vaals (1837-1923) 1873-cü ildə onun adını daşıyan və bu tənliyin 120-illiyinə həsr olunmuş markada təsvir olunan real qazların hal tənliyini çıxarmışdır.

NƏ ÜÇÜN SƏMA MAVİDİR?

Avoqadro sabitini bir çox dolayı yollarla təyin etmişlər. Məs., səmanın mavi rəngdə olması göstərir ki, Günəş işığı havada səpələnir. Əgər səpələnmə baş verməsəydi, biz Günəşi səmada tamam qara görərdik. C.U.Reley göstərdi ki, səpələnmənin intensivliyi havanın vahid həcmindəki molekulların sayı ilə müəyyən olunur və bu, molekulların ölçülərindən asılı deyil (çünki onların ölçüləri işığın dalğa uzunluğundan kiçikdir). Deməli, birbaşa Günəş işığının intensivliyinin, mavi səmada səpələnmiş işığın intensivliyinə nisbətini ölçməklə Avoqadro sabitini təyin etmək olar. Ölçmələri tozların və su buxarının olmadığı yüksək dağlıq ərazilərdə aparmaq üçün alpinist-alimlər tələb olunurdu. İlk belə ölçmələri italiyalı riyaziyyatçı və siyasi xadim Kvintino Selfa (1827-1884) İsveçrənin cənubundakı Monte-Roza dağının zirvəsində (4634 m) həyata keçirdi. Bu ölçmələr və ingilis fiziki Uilyam Tomsonun (Lord Kelvin, 1824-1907) apardığı yeni ölçmələrin nəticələri əsasında hesablamalar aparıldı. Məlum oldu ki, bir molda $3 \cdot 10^{23}$-dən çox, $15 \cdot 10^{23}$-dən az sayda molekul var. 1910-cu ildə fransız fiziki Leon Brillüen həmin dağda ölçmələr aparıb Avoqadro sabiti üçün $6 \cdot 10^{23}$ qiymət aldı. Bu ədəd Avoqadro sabitinin müasir qiymətinə çox yaxın idi.



Nobel mükafatı laureatı fransız fiziki J.B.Perren 1913-cü ildə təcrübi olaraq Avoqadro sabitini təyin etmişdir.

Fransız alimi Jan Batist Perren (1870-1942) başqa üsuldan istifadə etmişdir. O, mikroskop altında diametri təxminən bir mikrometr (1 mkm = 10^{-6} m) olan kiçik kürəcikləri saydı. Bu kürələr əvvəlcədən çəkilmişdi. Sonra Perren kürələrin ümumi molyar kütləsini bir kürəciyin kütləsinə bölməklə Avoqadro sabitini hesabladı. Perrendə təxminən $6{,}8 \cdot 10^{23}$ alındı. Perrenin istifadə etdiyi kürəciklər qummiqut boyaq maddəsinin tozvari dənəcikləri idi.



Hans Heyger.



Vilhelm Konrad Rentgen.



Iohan Yozef Loşmidt.



Con Uilyam Reley.

Loşmidt bir kubmetrdə (1 m³) olan qazın 1 sm³ həcmindəki molekulların sayını hesabladı. Bu hesablama ilmin şərəfinə *Loşmidt ədədi* (N_L) adlandırılmışdır. Bu ədədi ideal qazın həcmindəki molekulların sayına (22,4 *l*) vurduqda, Avoqadro sabitinin qiyməti alınır.





MOL NƏ QƏDƏR BÖYÜKDÜR?

Avoqadro sabiti o qədər böyükdür ki, onu çətinliklə təsəvvür etmək olur. Kimya müəllimləri və tədqiqatçılar bu ədədi təsəvvür etmək üçün onlarla metod fikirləşmişlər. Onlardan bəziləri aşağıda verilmişdir.

Saxara səhrasındakı qumun dənəciklərinin sayı 3 mol-dan azdır.

Əgər futbol topunun həcmini N_A dəfə artırsaq, Yer kürəsi bu topun içərisində yerləşə bilər. Əgər futbol topunun diametrini N_A dəfə artırsaq, bu topa yüz milyard ulduzları olan ən böyük qalaktika da yerləşə bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, kainatın özündə təxminən N_A sayda ulduz var.

Əgər bir mol boya (təxminən 1 stəkan) götürüb, onun bütün molekullarını hansı yollasa işarələyib, dünya dənizinə töksək və boyanın dənizin bütün həcmində (dibinədək) bərabər paylanmasını gözləyib, Yer kürəsinin istənilən yerindən bir stəkan su götürsək, orada onlarla işarələnmiş molekul aşkar etmək olar.

İnsan hər dəfə nəfəs alanda onun ağ ciyərlərinə Yuli Sezarın son nəfəsində verdiyi havada olmuş bir neçə oksigen və azot molekulu daxil olur.



Əgər bir mol sayda kağız dollarlar götürsək, onunla Yerin bütün materiklərini 2 kilometr qalınlığında sıx layla örtmək olar.

Digər misal isə qədim Şərq əfsanələrinin motivləri əsasında yaradılıb. Nağıllar ölkəsində tilinin uzunluğu 1 km olan nəhəng qaya yerləşir. 100 ildə bir dəfə bu qayaya bir qarğa qonur və dimdiyini ona sürtməklə təmizləyir. Hər dəfə qaya 0,0001 qram ovxalanır. Qayadan bir dənəcik qalmayana qədər keçən illərin sayı Avoqadro sabitindən kiçikdir.

Loşmidtdən sonra bir çox alimlər N_L və N_A qiymətini hesabladılar. XIX əsrdə bütün bu təyinatlar dolayı yolla aparılırdı. Con Uilyam Reley (1842–1919) və ondan xəbərsiz alman alimi Vilhelm Konrad Rentgen (1845–1923) belə bir təcrübə apardılar:

Onlar suya bir damcı zeytun yağı əlavə edib, su üzərindəki yağ ləkəsinin qalınlığını təyin etdilər. Yağın həcmini V və ləkənin sahəsini bilərək onun qalınlığını $d = V/S$ tənliyilə hesablamışdılar. Yağ ləkəsinin qalınlığı çox kiçik – 0,6–1 nm alındı və fiziklər belə qərara gəldilər ki, məhz yağ molekulu belə ölçülərə malikdir. Prinsipcə bu nəticədən istifadə edib Avoqadro sabitini hesablamaq olardı (lakin Reley və Rentgen bunu etmədilər). Zeytun yağı – əsas tərkib hissəsi olein turşusu olan mürəkkəb qarışıqdır. Bir mol (182 q) olein turşusu 205 sm³ həcm tutur. Molekulu tilinin uzunluğu 0,8 nm = $8 \cdot 10^{-7}$ sm, ona görə də həcmi $0{,}512 \cdot 10^{-21}$ sm³ olan kub kimi təsəvvür etsək, onda 205 sm³ həcmdə $205/(0{,}512 \cdot 10^{-21}) = 4 \cdot 10^{23}$ sayda kubik yerləşər. Bu ədəd Avoqadro sabitinin müasir qiymətindən cəmi 1,5 dəfə fərqlidir.

XX əsrdə atom fizikasının inkişafı nəticəsində Avoqadro sabitini birbaşa ölçmək mümkün oldu. 1908-ci ildə alman fiziki Hans Heyger (1882–1945) və ingilis fiziki Ernest Rezerford müəyyən etdilər ki, 1 qram radium bir saniyədə 34 milyard α-hissəcik – helium nüvəsi buraxır.

α-hissəciklər elektronları tutaraq adi helium atomlarına çevrilir və tədricən qaz şəklində toplanır. Toplanan helium qazının həcmi 22,4 *l* (n.ş.) olduqda uyğun α-hissəciklərin sayını hesabladılar. Bu, birbaşa metod $6 \cdot 10^{23}$ nəticəsini verdi. Kristalda atomlararası məsafəni rentgenoqrafik metodla ölçərək Avoqadro sabitinin daha dəqiq qiymətini müəyyən etmək olar. Bu sabitin müasir qiyməti $N_A = 6{,}0221415 \cdot 10^{23}$-dür.



E.Rezerford və X.Qeygerin α-hissəciyinin sayını tapmaq üçün apardıqları təcrübənin sxemi. Bu hissəciklər kiçik yarıqdan keçərək üzəri fosforesensiyaedici tərkibli ZnS ilə örtülmüş ekrana düşərək orada işıltı əmələ gətirir. Bu işıltı isə böyüdücü şüşə ilə izlənilir.

KİMYƏVİ RABİTƏ



Fridrix Avqust Kekule.

Kimyanın əsas anlayışları – "atom" və "molekul"dur. Atomların cəmi 100-dən bir qədər çox, molekulların isə 20 milyondan çox növü məlumdur. Bu qədər çoxlu rəngarənglik onunla bağlıdır ki, müxtəlif elementlərin atomları bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, molekullar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir, bununla belə molekullar eyni növ atomun müxtəlif sayda miqdarını saxlaya bilər. Alimlər hələ XIX əsrin birinci yarısında belə bir nəticəyə gəlmişdilər. Şotland kimyaçısı Arçibald Kuper (1831–1892) və alman kimyaçısı Fridrix Avqust Kekule (1829–1896), demək olar eyni vaxtda, 1858-ci ildə, atomlar arasındakı rabitələri xətlərlə göstərməyi təklif etdilər. Bununla da müxtəlif atomların biri-birilə hansı ardıcıllıqla birləşməsini göstərən molekulların quruluş formulu meydana çıxdı.

Kimyəvi rabitələrə aid olan ən mühüm kəşf holland kimyaçısı Yakob Vant-Hoffa məxsusdur. O sübut etdi ki, üzvi birləşmələrdə karbon atomunun dörd valenti tetraedrin təpələrinə doğru istiqamətlənmişdir və tetraedrin mərkəzində isə karbon atomu dayanır. Bu göstərir ki, kimyəvi rabitələr dəyişməz bir istiqamətə malikdir, molekullar isə müəyyən həndəsi forma ilə xarakterizə olunur. İsveçrəli kimyaçı Alfred Verner (1866-1919) bu nəticəni qeyri-üzvi molekullara da aid etdi və kompleks birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsini yaratdı.

Nobel mükafatı laureatı Jozef Con Tomson (fiziklər onu sadəcə Ci-Ci adlandırırdılar).



Molekulların quruluşu haqqında bir sıra dahiyanə fikirlərin olmasına baxmayaraq, atomlar arasındakı kimyəvi rabitələrin təbiəti, fiziklərin bu işə qoşulmasına qədər sirr olaraq qalırdı. 1897-ci ildə ingilis alimi Jozef Con Tomson (1856–1940) elektronu kəşf etdi və dərhal başa düşdü: bu hissəcik kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində həlledici rol oynaya bilər. Elektronun kəşfi haqqında xəbər verilmiş məqalədə Tomson ehtimal edirdi ki, molekuldakı atomlar arasında elektrik qüvvələri mövcuddur, bununla belə, kimyəvi rabitənin bir ucu müsbət, digər ucu isə mənfi yüklüdür. İdeya çox səmərəli oldu və bütün sonrakı kimyəvi rabitə nəzəriyyələrinin əsasını təşkil etdi.

LYUİS NƏZƏRİYYƏSİ VƏ YA ELEKTRON "KOLXOZ"U

Kimyəvi rabitənin klassik elektron nəzəriyyəsini 1916-cı ildə amerikalı kimyaçı Hilbert Nyuton Lyuis (1875–1946) təklif etmişdir. Məlum olduğu kimi, təsirsiz qazların tamamlanmış elektron təbəqəsi xüsusi davamlılığı ilə fərqlənir. Lyuis ehtimal edirdi ki, kimyəvi rabitə yarananda hər iki atoma eyni zamanda aid olan elektron cütü əmələ gəlir. Beləliklə, rabitə yaranan zaman atomlar özünün xarici elektron səviyyəsini tam axıradək doldurur və uyğun təsirsiz qazın elektron quruluşunu alır. Lyuis bunu oktet qaydası adlandırdı, belə ki, bütün təsirsiz qazların (heliumdan başqa) xarici səviyyəsində səkkiz elektron vardır. *Oktet qaydasının* köməyi ilə çoxlu sayda birləşmələrin elektron quruluşunu izah etmək mümkün oldu. Ümumi elektron cütü hesabına yaranan rabitə isə kovalent rabitə adlandırıldı.

Lyuis elektronları işarə etmək üçün nöqtələrdən istifadə etdi: H : H. Çox vaxt ümumi elektron cütü sadəcə olaraq xətlə göstərilir və bu, kimyəvi rabitənin işarəsidir: H–H. H_2 molekulunda hər bir atoma iki elektron aid olur (helium atomunun elektron quruluşu) və bu elektronlar hər iki hidrogen atomuna ümumi istifadə üçün verilmişdir (bu kovalent rabitənin *dəyişmə mexanizmi* ilə əmələ gəlməsidir).

F_2 molekulu da buna oxşar yaranır. Flüor atomunun xarici səviyyəsində yeddi elektron vardır – neonun elektron quruluşuna malik olmaq üçün bir elektron çatışmır. Ona görə də hər bir F atomu ümumi istifadə üçün bir elektron verir:

$$\dot{\underset{\cdot\cdot}{F}} : \dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}$$

İndi hər bir atomun xarici təbəqəsində səkkiz elektron (oktet) olur ki, bunlardan ikisi ortaqdır, altısı (üç cüt) isə yalnız həmin atoma məxsusdur.

Çoxqat rabitələr də buna oxşar yaranır. Məs., N_2 molekulunda (N≡N) üçqat rabitə üç ümumi elektron cütünün yaranması nəticəsində əmələ gəlir.

Bəsit maddələrin (H_2, F_2, N_2 və s.) ikiatomlu molekullarında ümumi elektron cütləri hər iki atoma eyni dərəcədə məxsusdur. Belə rabitə *qeyri-polyar* rabitə adlanır. Mürəkkəb maddələrin molekullarında kovalent rabitə əmələ gələn zaman ümumi elektron cütü atomlardan birinə tərəf yerini dəyişir. Bu zaman molekul polyarlaşır: onun bir tərəfi qismən müsbət yüklü (+δ), digər tərəfi isə qismən mənfi yüklü (–δ) olur. Buna misal olaraq HF molekulunu göstərmək olar ki, burada H atomu heliumun, F atomu isə neonun elektron quruluşuna çatır:

$$H : \dot{\underset{\cdot\cdot}{F}}$$

Bu birləşmədə ümumi elektron cütü flüor atomuna tərəf yerini dəyişmişdir. Bu *polyar rabitəyə* misaldır.

Elə olur ki, kimyəvi rabitə yarananda atomlardan biri ümumi istifadəyə iki elektron (elektron donoru) verir, digəri isə (akseptor) heç bir elektron vermir. Kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin belə mexanizmi *donor-akseptor* mexanizmi adlanır (bəzi hallarda bu rabitə donordan akseptora doğru çəkilmiş oxla göstərilir).

Misal – ammonium ionu. Azot atomunun üç cütləşməmiş elektronu var ki, onlar da üç hidrogen atomu ilə üç kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iştirak

ELEKTRON CÜTLƏRİ BİRİ-BİRİNDƏN NƏ QƏDƏR UZAQ OLSALAR, ONLAR MOLEKULUN HƏNDƏSİ QURULUŞUNA BİR O QƏDƏR TƏSİR EDƏR

1957-ci ildə kanadalı fiziki-kimyaçısı Ronald Ceyms Hillespi sadə, amma gözəl nəzəriyyə yaratdı ki, bu da Lyuis quruluşuna əsasən molekulun həndəsi formasını yüksək dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir.

Bu nəzəriyyəyə əsasən, bir çox sadə molekullarda kimyəvi rabitələr elə yerləşir ki, bir atoma məxsus olan elektron cütləri maksimum dərəcədə bir-birindən uzaqlaşır.

Məs., BeH_2 molekulunda berillium atomu hidrogen atomları ilə iki elektron cütü əmələ gətirir. Rabitələr arasındakı bucaq 180° olduqda bir elektron cütü digərindən maksimum dərəcədə uzaqlaşmış olur. Bu onu göstərir ki, molekul xətti quruluşludur.

Bu nəzəriyyə AX_nE_m tipli molekulların həndəsi quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir, belə ki, həmin molekullar *n* sayda X atomu birləşmiş və m sayda elektron cütü saxlayan (E_m ilə işarə olunmuşdur) A mərkəzi atomuna malikdir. Elektron cütlərinin ümumi sayı *n+m* 2-dən 8-ə qədər dəyişə bilər.

Elektron cütləri arasında maksimum uzaqlaşma vəziyyətini tapmaq üçün mərkəzində atom yerləşən kürənin səthində hər bir cütü nöqtəvi yüklə təsvir edib, bu yüklər arasındakı məsafələrin maksimum cəmini tapmaq lazımdır.



Bir-birindən maksimal uzaqlaşmaq üçün sfera səthindəki nöqtələrin yerləşməsi.

Nüvələrin optimal düzülüşündə iki yük diametrin uclarında yerləşər, üç yük düzgün üçbucaq, dörd yük tetraedr, altı yük – oktaedr əmələ gətirər. Bu quruluşları daha əyani təsəvvür etmək üçün, şəkildə göstərildiyi kimi, elektron cütlərini hava şarlarının bağlanması kimi göstərmək olar. Tetraedrin təpələrində dörd elektron cütü olan molekullara baxaq.



Biri-birindən maksimal uzaqlaşmış 2-dən 6-ya qədər şar bağları.

CF_4 molekulunda (AX_4 tipli) bütün cütlər kimyəvi rabitədə iştirak edir, ona görə də flüor atomları da tetraedrin təpələrində yerləşir. NF_3 molekulunda (AX_3E tipli) azotun bir elektron cütü rabitələrin yaranmasında iştirak etmir, ona görə də molekul triqonal piramida quruluşludur. Nəhayət, F_2O molekulu (AX_2E_2 tipli) iki sərbəst elektron cütünə malikdir və bucaq quruluşludur.

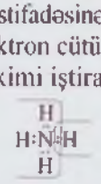
HƏYƏCANLANMIŞ MOLEKULLAR – EKSİMERLƏR

Əgər iki helium atomunu (elektron quruluşu $1s^2$) bir-birinə yaxınlaşdırsaq, ümumi enerji həmişə artacaq: onlar arasındakı istənilən məsafədə ümumi enerji izolə olunmuş atomların enerjiləri cəmindən böyük olacaq. Bu isə onu göstərir ki, He_2 molekulu belə atomlardan əmələ gələ bilməz.

Əgər atomlardan birini həyəcanlandırsaq və 1s elektronunu 2s səviyyəsinə keçirsək, onda belə atom həyəcanlanmamış atomla birləşərək davamlı molekul (enerji baxımından) əmələ gətirə bilər. Düzdür, molekul həyəcanlanmış halda az yaşayır: əmələ gələndən 10-8 saniyə sonra işıq kvantı şüalandırır və əsas hala keçir, nəticədə tez atomlara parçalanır.

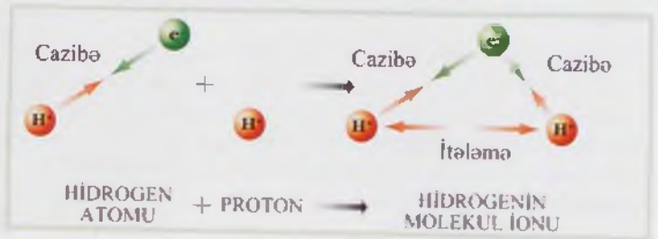
Yalnız həyəcanlanmış halda mövcud ola bilən molekullar eksimerlər (*lat.* "exicto" – "həyəcanlandırıram" deməkdir) adlanır. Onlara bir sıra ikiatomlu molekullar, məs., He_2, Ne_2, Ar_2, XeF, KrF, Hg_2 aiddir. Belə molekullarda elektron keçidləri zamanı ayrılan enerjidən ultrabənövşəyi və görünən diapazonlarda işləyən eksimer lazerlərdə istifadə olunur.

edir. Bundan başqa, azot atomunda daha bir elektron cütü vardır. H^+ ionunun ammonyak (NH_3) molekuluna birləşməsi zamanı həmin cüt, azot və hidrogen atomlarının ümumi istifadəsinə keçir. Bu halda azot atomu elektron cütünün donoru, H^+ isə akseptoru kimi iştirak edir:



C≡O molekulunda atomlar üçqat rabitə ilə birləşmişlər: onlardan ikisi dəyişmə, biri isə donor-akseptor mexanizmilə əmələ gəlmişdir.

Lyuis nəzəriyyəsi nəinki molekullarda elektronların paylanmasını təsvir edir, həmçinin atomlardakı effektiv yükləri hesablamağa imkan verir. Bunun üçün elektron "kolxozu" (ümumiləşməsi) müvəqqəti olaraq "ləğv edilir", kimyəvi



Atomlardan əmələ gələndə H_2^+ molekulyar ionunda mövcud olan qüvvələr.

rabitədə iştirak edən elektronlar atomlar arasında bərabər bölünür, hər bir atomdakı ümumi elektronlar sayılır və rabitə yaranana qədər atomda mövcud olan valent elektronlarının sayı ilə müqayisə edilir. CO molekulunda karbon atomunun payına 5 elektron düşür (ikisi özünün və 3-ü isə ümumi altı elektrondan). Sərbəst halda isə C atomunda dörd elektron var. Artıq elektron onu göstərir ki, CO molekulunda karbon atomunun effektiv yükü -1-ə bərabərdir. Molekul ümumilikdə elektroneytraldır, ona görə də oksigen atomunun effektiv yükü +1-dir.

Qeyd etmək lazımdır ki, atomlardakı həqiqi yük, demək olar ki, həmişə effektiv yükdən kiçik olur. Belə ki, HCl molekulunda H və Cl atomlarının effektiv yükü +1 və -1, həqiqi (rentgen spektroskopiyası metodu ilə müəyyən olunmuş) yükü isə uyğun olaraq +0,2 və -0,2-dir. Həqiqi yük effektiv yükə nə qədər yaxın olarsa, rabitənin ion təbiəti bir o qədər güclü olur.

KİMYƏVİ RABİTƏLƏR NİYƏ YARANIR?

Sadə H_2^+ molekulyar ionunun əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək: $H+H^+ \rightarrow H_2^+$.

Onun enerjisini başlanğıc hissəciklərin enerjisilə müqayisə edək. Əgər başlanğıc H və H^+ hissəcikləri sükunət halında bir-birindən çox uzaq məsafədədirsə, onda ümumi enerji H atomundakı elektronun kinetik enerjisilə onun atom nüvəsinə cəzb olunması potensial enerjisinin cəminə bərabərdir.

Əgər H və H^+ hissəciklərini bir-birinə yaxınlaşdırsaq, iki yeni enerji mənbəyi meydana çıxar: a) elektron, öz elektronu olmayan digər atom nüvəsi tərəfindən cəzb olunar; b) iki nüvə biri-birini itələyər. Birinci proses ümumi enerjini azaldır, ikincisi isə onu artırır.

H və H^+ yaxınlaşdıqca, əvvəlcə, sistemin ümumi enerjisi azalır – o vaxta qədər ki, elektronun digər nüvə tərəfindən cəzb olunması əsas rol oynayır. Nüvələr arasında məsafə 0,106 nm olduqda sistemin ümumi enerjisi olar. Nüvələrin sonrakı yaxınlaşması onların güclü itələnməsinə səbəb olur və nəticədə, ümumi enerjinin kifayət dərəcədə artması baş verir.

İzolə olunmuş hissəciklərə nisbətən enerji uduşu 268 kC/mol olacaqdır, həm də əsas töhfəni elektronun digər atomun nüvəsi tərəfindən cəzb olunması verir. Bu elə molekulda kimyəvi rabitə enerjisidir.

Beləliklə, kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində əsas nəticə – nüvə və elektronlar sisteminin ümumi enerjisinin azalmasıdır, bu isə müxtəlif nüvələr tərəfindən elektronların birgə istifadəsi yolu ilə baş verir. Bununla da Tomsonun "elektronların kimyəvi rabitələrdə əsas rol oynaması" adlı dahiyanə fikri təsdiq olunur.

KİMYƏVİ RABİTƏNİ NECƏ TƏSVİR ETMƏK OLAR? ELEKTRON SIXLIĞI ANLAYIŞI

Kvant mexanikası kimyəvi rabitə haqqında çox əyani təsəvvür yaradır. Bu elm molekullarda elektronların paylanmasını yüksək dəqiqliklə müəyyən edir. Elektronların molekuldakı istənilən nöqtədə olma ehtimalını göstərən funksiya *elektron sıxlığı* adlanır. O vahidin hissələri ilə ölçülür, onu təsvir etmək üçün isə eyni sıxlıqlı səthlərdən istifadə olunur. Bunun üçün hər hansı bir qiymət seçilir; məs., 0,002 və ya 0,08 və elektron sıxlıqları bu qiymətə bərabər olan nöqtələr fəzada göstərilir (üçölçülü təsvir).



C_2H_4 etilen molekulunun elektron sıxlığına bərabər olan səthlər: 1 – 0,002; 2 – 0.2; 3 – 0,36.

Başqa bir üsul isə belədir: hər hansı bir müstəvi (kəsik) seçmək və yalnız bu müstəvidəki elektron sıxlıqlarının qiymətlərinə baxmaq (kontur xəritə).

Elektron sıxlığından niyə istifadə olunur? Birincisi, molekulun elektron buludunu təsvir etməyə imkan verir. Elektron sıxlığı 0,002 olan səth, adətən, bütün elektron sıxlığının 98%-dən çoxunu özündə cəmləşdirir, ona görə də o, elektron buludunun ölçü və formasını əks etdirir.

İkincisi, elektron sıxlığının xəritəsi atomlardan kimyəvi rabitə yaranan zaman elektronların paylanmasının dəyişməsini əks etdirir. Bu xəritəni qurmaq üçün molekulun və sərbəst atomların elektron sıxlığının fərqi tapılır. Fərq müsbət olan yerdə kimyəvi rabitə mərkəzləşir.

Üçüncüsü, elektron sıxlığının paylanması kimyəvi rabitə elektronlarının hansı atoma tərəf yerini dəyişdiyini göstərir. Tərkibində hidrogen atomu olan üç: LiH, H_2, HF molekullarında eyni sıxlıqlı səthlərə baxaq.

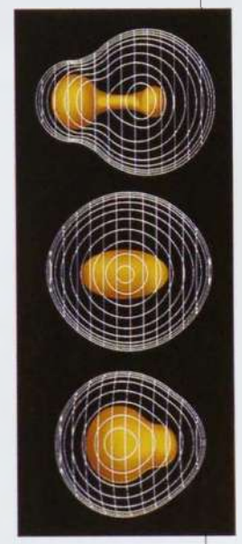
0,002 səviyyəli səth onu göstərir ki, LiH molekulunda elektronlar hidrogen atomuna tərəf yerini dəyişmiş, H_2 molekulunda elektron sıxlığı atomlar arasında bərabər paylanmış, HF-də isə flüora tərəf yerini dəyişmişdir.

Daha böyük səviyyəli sıxlığı, məs., 0,08 götürsək, onda görərik ki, LiH molekulunda atomlar arasında demək olar ki, elektron sıxlığı yoxdur, o, tam olaraq hidrogen atomuna tərəf yerini dəyişmişdir. Belə rabitə *ion* rabitəsi adlanır. H_2 və HF molekullarında elektron sıxlığı əsasən atomlar arasında yerləşir, bu isə kovalent rabitələrə uyğun gəlir. Belə ki, H_2-də simmetrik (qeyri-polyar), HF-də isə qeyri-simmetrik (polyar) rabitədir.

Nəhayət, elektron sıxlıqlarının səviyyəsinin forması molekulların həndəsi quruluşu haqqında təsəvvür yaradır, bu isə quruluş formullardan alınmış məlumatları tamamlayır.



Karbon və hidrogen atomlarının nüvələri arasından keçən müstəvidə C_2H_4 etilen molekulunun elektron sıxlığının qiyməti: 1 – üçölçülü təsvir; 2 – kontur xəritə. Elektron sıxlığının maksimumu karbon və hidrogen atomlarında yığılır.



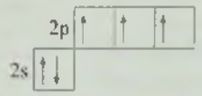
Eyni elektron sıxlıqlı LiH, H_2, HF molekulların səthləri.

VALENTLİK NƏDİR?

Kimyada valentlik anlayışı uzun müddət əsas anlayışlardan biri kimi qəbul olunmuşdur. Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin banilərindən biri məşhur alman alimi Fridrix Kekule hələ bir əsr əvvəl yazırdı: "Valentlik atomun fundamental xassəsidir. Bu xassə atom kütləsi kimi sabit və dəyişməzdir".

Amma müasir elmi ədəbiyyatlarda bu termindən çox geniş istifadə olunmur. Bundan başqa, bu termin dərsliklərdə müxtəlif cür izah olunur.

Əgər valentliyi digər atomlarla əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitələrin yaranmasında iştirak edən elektronların sayı kimi qəbul etsək, onda HNO_3-də azot 5 valentli olmalıdır, belə ki, onun atomu özünün bütün beş xarici elektronunu – iki *s* (qoşalaşmış) və üç *p*-elektronun (qoşalaşmamış) hamısı iştirak edir:

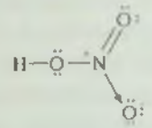


Əgər valentliyi başqa atomlarla əmələ gətirdiyi rabitədə iştirak edən elektron cütlərinin sayı kimi qəbul etsək, onda azotun maksimal valentliyi dördə bərabərdir.

Bu zaman üç *p*-elektron digər atomlarla üç kovalent rabitə əmələ gətirir, bir rabitə isə iki *s*-elektronu hesabına yaranır. Misal kimi ammonyakın turşularla reaksiyasını göstərmək olar.

Nəhayət, əgər valentliyi atomdakı tək elektronların sayı kimi qəbul etsək, onda azotun maksimal valentliyi üç ola bilər, çünki *s*-elektronlarının bu halda ayrılması mümkün deyil – bunun üçün azot atomunda uyğun orbital yoxdur. Məs., halogenidlərdə azot yalnız üç kovalent rabitə əmələ gətirir, NCl_5 və ya NBr_5 tipli birləşmələr növcud deyil (PCl_5 və ya PBr_5 isə fərqli olaraq davamlı birləşmələrdir).

Əgər azot atomu öz *s*-elektronlarından birini versə, alınan N^+ kationunda dörd tək elektron qalar və azotun valentliyi dörd olar. HNO_3 molekulunda bir elektron azot atomundan oksigen atomuna keçir:



Gördüyümüz kimi, valentliyin müxtəlif izahı hətta sadə molekullar üçün müxtəlif nəticələrə gətirib çıxarı.

Niyə belə olur? Valentliyi birqiymətli izah etmək olarmı? Bu suallara cavab vermək üçün kimyanın inkişafı boyunca bu anlayışın özünün necə dəyişməsinə baxaq.

İlk dəfə olaraq 1853-cü ildə ingilis kimyaçısı Eduard Franklend (1825-1899) metal və oksigen atomlarının "doyma tutumu" anlayışını elmə daxil etdi. XIX əsrin 50-ci illərinin sonunda kimyaçıların əksəriyyəti karbon atomlarınınvalentliyini (o vaxtlar "atomluq" adlanırdı) dörd, oksigen və kükürdün iki, halogenlərin bir olduğunu qəbul edirdilər. "Valentlik" anlayışı 1868-ci ildə Berlin professou Karl Vihelhaus (1842-1927) tərəfindən təklif olunmuş və latın dilindən götürülmüşdür (*lat.* "valentia" – "qüvvə" deməkdir), amma uzun müddət bu anlayış işlənilməmişdir. D.İ.Mendeleyev "Kimyanın əsasları" klassik əsərində bu anlayış üzərində çox dayanmadan və birqiymətli izah etmədən yalnız bir neçə dəfə valentlik anlayışına sinonim kimi "atomluq"dan istifadə etmişdir.

Bu da təsadüfi deyil. 1917-ci ildə amerikalı pedaqoq Aleksandr Smit yazırdı ki, kimyada valentlik kimi bu qədər çox aydın və dəqiq olmayan bir anlayış yoxdur. Əvvəllər kimyaçılar səhvən elə qəbul edirdilər ki, hər bir element bir valentliyə malikdir. Bu isə kimyəvi formulların təhrifinə səbəb olurdu. O vaxtlar məlum olan iki mis xloridlərin quruluşu belə yazılırdı: Cl – Cu – Cu – Cl və Cl – Cu – Cl. Bu məsələ ilə bağlı Smit vacib və həmin dövr üçün aktual bir nəticə çıxardı: "Təcrübəyə əsaslanmayan və sadə fərziyələrin nəticələrini təsdiq etmək naminə faktları təhrif etmək elmi metodlara ziddir. Ancaq elmin tarixi göstərir ki, belə səhvlərə tez-tez rast gəlinir".

Valentlik haqqında XX əsrin əvvəllərindəki təsəvvürlərin icmalını 1912-ci ildə məşhur rus kimyaçısı Lev Aleksandroviç Çuqayev (1873-1922) yazdı. O qeyd etdi ki, valentlik anlayışı ilkin mahiyyətini və birmənalılığını itirmişdir və faktiki olaraq, kimya inkişaf etdikcə bir neçə anlayışa: parsial valentlik, əsas və əlavə valentlik və s. parçalanır.

Birinci çətinlik, valentliyin dəyişən kəmiyyət qəbul olunması ilə başlandı. Çuqayev alman kimyaçısı Fridrix Karl Iohannes Tilenin parsial və ya qismən valentlik haqqındakı nəzəriyyəsini ("Aromatik – xoş iyli demək deyil" məqaləsinə bax) valentlik haqqında klassik nəzəriyyəni genişləndirməyə ilk cəhd kimi qəbul edir. İsveçrəli kimyaçı Alfred Verner əsas və ya baş valentliklə yanaşı əlavə valentliyin olduğunu qəbul etdi. Məs., $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ birləşməsində kobalt atomu eyni zamanda doqquz atomla (3Cl və 6N atomu) birləşmişdir.

Çuqayev alman alimi Rixard Abeqanın (1869-1910) həm müsbət (ali oksigenli birləşmələrdə), həm də mənfi (hidrogenli birləşmələrdə) ola bilən elektrovalentlik haqqındakı nəzəriyyəyə də toxunmuşdur. Burada reaksiya zamanı ayrılan və ya udulan elektronların sayı elə valentlik kimi qəbul olunur.

Çuqayevin icmalı valentlik anlayışının, ümumiyyətlə tətbiq oluna bilmədiyi kimyəvi birləşmələrin sadalanması ilə bitirdi. Bunlara, məs., intermetal birləşmələr: $NaCd_5$, $NaZn_{12}$, $FeZn_7$ və s. aiddir.

Əlavə olaraq, sonradan məlum olan faktları da göstərmək olar. Məs., ozonda elektron cütü iki yox, üç oksigen atomuna aiddir; başqa molekullarda kimyəvi rabitə ümumiyyətlə bir elektron ilə yarana bilər. Belə rabitələri kvant mexanikasından istifadə etmədən izah etmək olmaz. "Klassik olmayan" bu hallar heç də yeganə deyil. Məs., pentaboran B_5H_9 molekulunda H atomu iki bor atomu ilə birləşdiyindən B və H atomlarının valentliyini necə tapmaq olar? $Fe(CO)_5$ pentakarbonil molekulunda dəmirin (Fe atomu beş karbon atomu ilə birləşib) və ya natrium pentakarbonil xromatda $Na_2Cr(CO)_5$ xromun valentliyi neçədir? Valentlikdən kənaraçıxmalar (valentlik cinayətkarları) getdikcə çoxalırdı. Bu çətinliklərə görə kimyaçılar valentlik anlayışı əvəzinə, tam formal olaraq, oksidləşmə dərəcəsi anlayışından daha geniş istifadə etməyə başladılar.

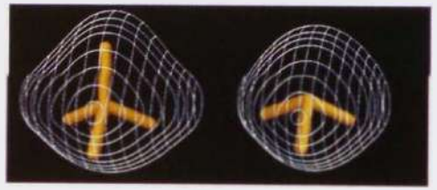
Hansı nəticələr alınırdı? Göründüyü kimi, ənənəvi valentlik anlayışı tərkibindəki bütün rabitələri ikimərkəzli (yəni yalnız iki atomu birləşdirir) olan və hər bir rabitəsi iki qonşu atomlar arasında yerləşən elektron cütü hesabına yaranan birləşmələrdə dəqiq və birmənalı anlayışdır (başqa sözlə, HCl, CO_2, C_5H_{12} və s. tipli kovalent birləşmələr üçün ödənir). Valentlik anlayışının bütün maddələrə tətbiqi cəhdi lazım deyil. Faktiki olaraq bu termin abstrakt bir terminə çevrilib. Müasir dərslik müəlliflərinin əksəriyyəti bu anlayışdan istifadə etmirlər.

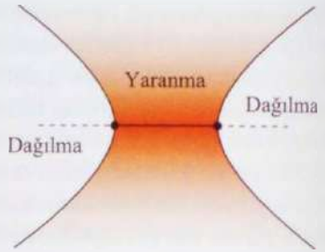
MOLEKUL ORBİTALLARI

▸ Öz vaxtının çoxunu nüvələr arasında keçirən elektronlar onları bir-birilə birləşdirir. Nüvələrdən kənarda olan elektronlar onları ayırmağa çalışır (bu effekt dağıdıcı effekt adlanır).

▸ Metan CH_4 və ammonyak NH_3 molekullarının elektron buludları.

Elektron sıxlığı molekuldakı bütün elektronlarla yaradılır. Onlardan bəziləri atomlardan molekullar əmələ gələn zaman praktiki olaraq dəyişilmirlər, digərləri isə çox dəyişirlər. Kimyəvi rabitələrin təbiətini başa düşmək üçün



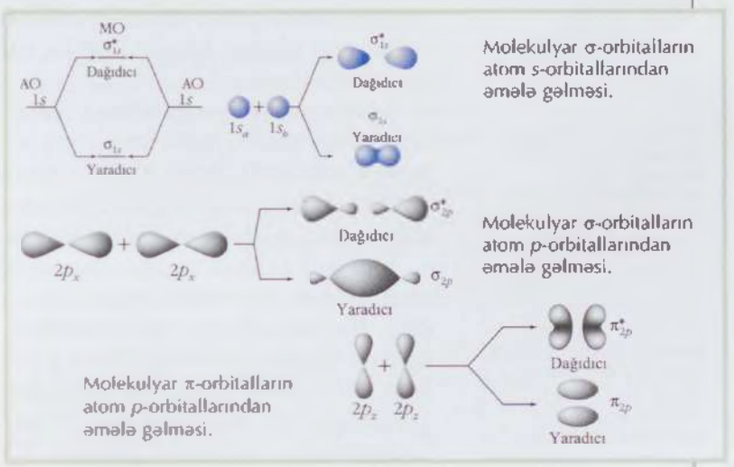


axırıncıların özünü necə aparmasını öyrənmək daha çox lazımdır.

Atomda elektronları təsvir etmək üçün atom orbitalları (AO) anlayışından istifadə olunur. AO fəzanın bütün nöqtələrində elektronların olma ehtimalını göstərir (orbitaldan kənarda elektron sıxlığı çox kiçikdir). Molekullar üçün də belədir. Hər bir elektronun molekulda halı molekul orbitalı ilə (MO) xarakterizə olunur. Əgər MO-nun forması məlumdursa, elektronun bu orbitalın hansı hissəsində daha çox vaxtı olma yerini müəyyən etmək olar.

İzolə olunmuş atomlardan fərqli olaraq, molekullarda elektronlar eyni vaxtda bir neçə nüvə tərəfindən cəlb olunur. Ona görə də MO-nun forması nüvələrin necə yerləşməsindən, yəni molekulun həndəsi quruluşundan asılıdır.

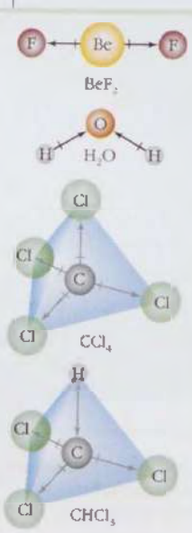
Məs., molekul iki eyni atomdan əmələ gəlirsə, iki *s*-atom orbitalının örtülməsi



METALLARDA KİMYƏVİ RABİTƏ – 10^{23} ATOM ORBİTALLARININ MƏCMUSU

Metallar üçün kimyəvi rabitənin xüsusi növü xarakterikdir: bütün atomların valent elektronları sanki elektron qazı əmələ gətirir və ionların yaratdığı kristal qəfəsdə sərbəst hərəkət edir. Hər bir elektron elə bil eyni zamanda bütün atomlara aid olur və metal kristalına bir nəhəng molekul kimi baxmaq olar.

Kütləsi 1,17 q olan litium parçasına baxaq. Onda 1/6 mol, yəni 10^{23} Li atomu var. Hər bir Li atomu yarımdolmuş 2*s* orbitalına malikdir. Molekuldakı bütün 10^{23} atom orbitalının hamısı enerjisi 100 kC/mol tərtibində dəyişən 10^{23} molekul orbitalına çevrilir. Orbitalların özləri isə bütün molekul boyunca paylanır (delokallaşır). Metalların elektrik cərəyanını yaxşı keçirmələri ona əsaslanır ki, qonşu MO-lar arasındakı enerji fərqi çox kiçikdir: $100/10^{23}=10^{-21}$ kC/mol. Ona görə də xarici elektrik sahəsinin təsirindən elektronlar bir orbitaldan digərinə sərbəst keçə bilir.



Şəkillərdəki molekullardakı bütün rabitələr polyardır. Elektron sıxlıqlarının yerdəyişmə istiqaməti oxlarla, yükün sıfıra bərabər olduğu nöqtələrdə – ştrixlərlə göstərilib. BeF_2 və CCl_4 molekulları qeyri-polyardır – onlarda rabitələr (oxlar) bir-birini kompensasiya edir. Polyar H_2O və $CHCl_3$ molekullarında belə kompensasiya yoxdur.

sindən iki MO əmələ gəlir. Onlardan biri atoma nisbətən kiçik enerjili, digəri isə yüksək enerjili olur. Birinci orbital *yaradıcı*, ikincisi isə *dağıdıcı* (onu ulduzla işarə edirlər) orbital adlanır. Rabitəyaradıcı orbitalda elektronun olması kimyəvi rabitənin möhkəmlənməsinə, rabitədağıdıcıdakı isə zəifləməsinə, sonda isə tam qırılmasına səbəb olur. Elektron sıxlığı rabitəyaradıcı orbitalda atomlar arasında, dağıdıcıda isə kənarda toplanır.

S-orbitalları həmişə atom nüvələrini birləşdirən xətt boyunca örtülür. Bu zaman əmələ gələn molekul orbitalı σ ilə işarə olunur, kimyəvi rabitə isə σ-*rabitə* adlanır.

Eyni atomlarda *p*-orbitalları nüvələri birləşdirən xətt boyunca və ya bu xətdən kənarda örtülə bilər. Axırıncı halda yaranan molekul orbitalı π hərfi ilə işarə olunur, belə rabitə isə π-*rabitə* adlanır.

Molekul orbitalları çox vaxt eyni atomları yox, müxtəlif atomları birləşdirir. Bu halda da həm rabitəyaradıcı, həm də dağıdıcı orbitallar əmələ gəlir. Məs., HF molekulunda H atomunun 1*s*-orbitalı ilə F atomunun 2*p*-orbitallardan birinin örtülməsi hesabına iki σ-orbitalı əmələ gəlir. İki elektron (hər atomdan bir elektron) rabitəyaradıcı orbitalda yerləşir, dağıdıcı onital isə boş qalır. F atomunun qalan səkkiz elektronu kimyəvi rabitənin yaranmasında iştirak etmir.

Biz molekul orbitalının bir neçə sadə növlərini təsvir etdik. Müasir kompüterlər tərkibində onlarla atom olan mürəkkəb molekullarda molekul orbitalını və elektron sıxlığını hesablamağa imkan verir. Bu molekullarda bir neçə atomları bir-biri ilə birləşdirən orbitallar ola bilər. Bu orbitallar *çoxmərkəzli* orbitalar adlanır. Metallarda molekul orbitalı bütün atomları birləşdirir; metallardakı bu rabitə *metal* rabitəsi adlanır.

MOLEKULLAR ARASINDAKI RABİTƏLƏR

Kimyəvi rabitələrin əsas üç növü var: kovalent, ion və metal rabitəsi. Amma bəzən molekullar arasında mövcud olan zəif qüvvələr də əsas rol oynayır. Bu qüvvələr əsasən maddələrin əriməsi və qaynama temperaturlarını, həmçinin bəzi kimyəvi xassələrini müəyyən edir.

Bütün molekullar elektroneytraldır. Amma onların çoxunda mənfi və müsbət yüklərin mərkəzləri üst-üstə düşmir. Belə molekullar *dipol* adlanır. Polyar molekullar bir-birinə asan cəzb olunur.

Düzdür, dipollar arasındakı qarşılıqlı təsir zəifdir: qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların mərkəzləri arasındakı məsafənin altıncı dərəcəsilə tərs mütənasibdir – $E \sim 1/r^6$ (müqayisə üçün kulon qarşılıqlı təsir enerjisi üçün $E \sim 1/r$). Ona görə də bu qarşılıqlı təsir əsasən molekullar arasındakı məsafə qaz halındakına nisbətən kiçik olan bərk və maye halda baş verir. Bərk halda molekulyar dipollar elə istiqamətlənir ki, birinin müsbət qütbü digərinin mənfi qütbünə maksimal yaxın olsun.

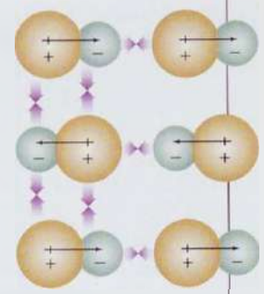
Polyar molekullardan fərqli olaraq, qeyri-polyarlarda yüklərin ayrılması yoxdur və elektron sıxlığı nisbətən bərabər paylanıb. Amma molekulun daxilində elektron sıxlığının fluktasiyası (rəqsetmə) hesabına qismən yüklər yarana və itə bilər. Bu yüklər qonşu molekullarda da belə yüklər yarada bilər. Belə "ani dipolların" yaranması hesabına onlar arasında cəzbetmə və itələmə baş verir. Bu qarşılıqlı təsir *induksiya* və ya *dispers* qarşılıqlı təsir adlanır. Belə qarşılıqlı təsir istənilən molekullar arasında mövcuddur. Onun enerjisi məsafənin altıncı dərəcəsi ilə tərs mütənasibdir və molekul kütləsi artdıqca artır. Halogen molekulları arasındakı dispers qarşılıqlı təsir $I_2 - Br_2 - Cl_2$ sırasında sürətlə azalır. Yod molekulları otaq temperaturunda bir-birini güclü cəzb edir və bərk maddə əmələ gətirir. Bromda bu təsir nisbətən zəif, xlorda isə daha zəifdir, ona görə də brom maye, xlor isə qaz halındadır.

Dipol-dipol və dispers qarşılıqlı təsir nəzəriyyəsinin yaranmasında niderlandiyalı fizik Yohannes Diderik Van-der-Valsın böyük rolu olmuşdur. Ona görə də bu qarşılıqlı təsirlər onun şərəfinə *vandervals* qarşılıqlı təsirləri adlanır.

Bəzi molekullar arasında daha güclü rabitələr mövcud olur. Molekullarda flüor, oksigen və ya azot atomu ilə kovalent rabitə ilə birləşmiş hidrogen atomları olduqda belə olur, sadalanan atomlar rabitənin elektron sıxlığını özünə tərəf çəkir, mənfi yüklənir və nəticədə H atomlarına müsbət yük verir.

Bu halda bir molekulun müsbət yüklənmiş hidrogen atomları digər molekulun mənfi yüklənmiş flüor, oksigen və ya azot atomları ilə cəzb olunur. Bu cəzbetmə elektrostatik (kulon), qismən də kovalent xarakterlidir. Belə rabitə *hidrogen* rabitəsi adlanır.

Hidrogen rabitəsi vandervals qüvvələrindən güclü, kovalent rabitəsindən isə adətən çox zəifdir. Bu rabitə təbiətdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məhz hidrogen rabitəsi suyun, buzun, zülalların, nuklein turşularının quruluşunu müəyyən edir. Hidrogen rabitəsi hesabına maye suda və hətta su buxarında, tərkibində onlarla H_2O molekulları olan davamlı molekul ansamblları mövcud olur. 1991-ci ildə su buxarında H_3O^+ ionunun ətrafında bir-birilə hidrogen rabitəsilə birləşmiş iyirmi (!) H_2O molekulu olan hissəciklər tapılmışdır.



Molekulyar kristallarda dipol qarşılıqlı təsirlər.

KİMYƏVİ RABİTƏLƏRİN XASSƏLƏRİ

Kimyəvi rabitələri bir-birilə və digər müxtəlif növlərilə müqayisə etmək üçün ümumi miqdarı xarakteristikalardan istifadə olunur. Bunlar arasında əsas – rabi-



Sudakı hidrogen rabitəsi şəbəkəsi. Qırmızı dairələr oksigen, ağ hidrogen atomlarını, göy xətlər isə hidrogen rabitələrini göstərir.

İON RABİTƏSİ

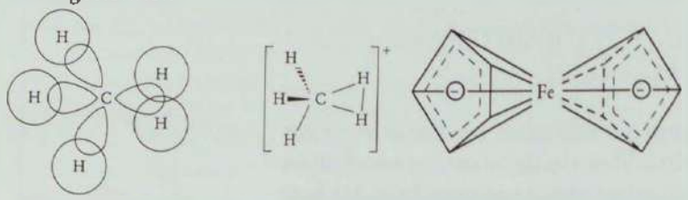
İon rabitəsi müsbət və mənfi yüklənmiş ionların – kation və anionların elektrostatik cəzbetməsilə yaranır. Kovalent rabitədən fərqli olaraq ion rabitəsi istiqamətliliyə malik deyil, belə ki, ionlar arasındakı cəzbetmə qüvvəsi yalnız onlar arasındakı məsafədən asılıdır, amma onların qarşılıqlı oriyentasiyasından asılı deyil.

Bu növ rabitə bir çox kristallik maddələrdə – qələvilərdə (K^+OH^-), duzlarda (Na^+Cl^-, $Ag^+NO_3^-$), əsas oksidlərdə ($Mg^{2+}O^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$), karbidlərdə ($Ca^{2+}C_2^{2-}$), nitridlərdə ($Li_3^+N^{3-}$) və s. reallaşır. Kation və anionun ölçüləri yaxın olduqda kristal quruluş daha möhkəm olur. İonun yaxın ətrafında olan qonşuların sayı həmin ionun koordinasiya ədədi adlanır.

İon rabitəsinə elektron cütünün bir atoma tam keçdiyi polyar kovalent rabitənin son həddi kimi baxmaq olar. Əslində belə tam keçmə baş vermir. Məs., NaCl kristalında atomların real yükü adətən qəbul edilən kimi +1 və -1 deyil, +0,92 və -0,92-ə bərabərdir.

ÇOXMƏRKƏZLİ RABİTƏLƏR

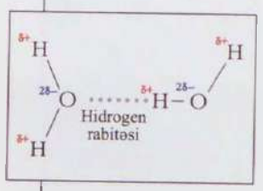
Klassik nəzəriyyələr kimyəvi rabitələri iki atom arasında baş verən qarşılıqlı təsir kimi izah edir. Amma çoxlu sayda qeyri-adi molekullar kəşf edilib ki, onlarda kimyəvi rabitə eyni vaxtda bir neçə atom arasında baş verir. Belə rabitələr çoxmərkəzli rabitələr adlanır. Üçmərkəzli rabitəyə ən sadə misal – metonium CH_5^+ ionudur. Bu ionda beş hidrogen atomundan üçü mərkəzi karbon atomu ilə adi kovalent rabitə ilə birləşir. Digər iki hidrogen atomu karbon atomundan çox uzaqlaşmışdır. Bu atomlar arasındakı üçmərkəzli rabitə yalnız iki elektronla yaranır: elektronlardan birini C, digərini H atomu verir. Üçmərkəzli rabitəni bəzən təpə nöqtələrində birləşən atomlar olan üçbucaq şəklində göstərirlər.



$Fe(C_5H_5)_2$ ferrosen və ya dəmir ditsiklopentadienil molekulunda Fe atomları iki ditsiklopentadienil nüvələri arasında yerləşir və eyni vaxtda hər iki nüvənin karbonları ilə –10 C atomu ilə birləşir. Bu 11 atom arasındakı rabitəni iki aromatik nüvələrin 12 π-elektronları yaradır.

Metallarda elektron buludları bütün atomları birləşdirir. Bu elə çoxmərkəzli rabitəyə misaldır.

Çoxmərkəzli rabitələrin kəşfi molekul orbitallar nəzəriyyəsilə izah olunan nüvə və elektronların kollektiv qarşılıqlı təsirini başa düşməyə imkan verdi.



Su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi.

tənin uzunluğu, enerjisi, polyarlığı və tərtibidir.

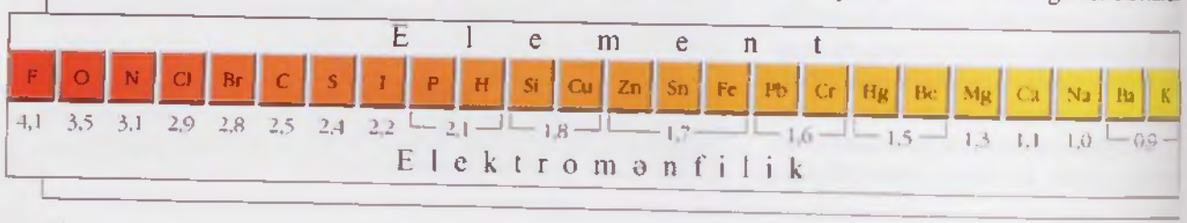
Rabitənin uzunluğu – rabitə ilə birləşmiş atom nüvələri arasındakı tarazlıq məsafəsidir. Onu təcrübi olaraq ölçmək olar. Adətən, kovalent rabitənin uzunluğu 0,1-0,2 nm olur. Ən qısa rabitə HD-deyterium-hidrogen molekulundadır – 0,074136 nm. Vandervals rabitəsinin uzunluğu bir neçə nanometrə çatır (rekord helium atomları arasındadır: He···He – 6,20 nm).

Kimyəvi rabitənin möhkəmliyi rabitə enerjisilə müəyyən olunur. Bu enerji atomlar arasındakı rabitəni qırmaq və onları sonsuz məsafəyə qədər uzaqlaşdırmaq üçün lazım olan enerjidir. Rabitə enerjisi çox geniş intervalda dəyişir. Ən davamlı rabitə – N_2 molekulunda (945 kC/mol) və CO molekulunda (1070 kC/mol) birqat rabitələr üçün T_2 tritium molekulundadır (447,2 kC/md).

Ən zəif kovalent kimyəvi rabitə də azot atomları arasındadır – N_2O_3 oksidində (40,6 kC/mol), ən zəif vandervals rabitəsi isə helium atomları arasındadır ($8 \cdot 10^{-6}$ kC/mol); bu yalnız 1983-cü ildə kəşf olunmuşdur. Ən davamlı rabitələr kovalent və ion rabitələri (rabitə enerjiləri yüzlərlə kC/mol), sonra hidrogen rabitəsi (onlarla kC/mol), ən zəifi isə vandervals rabitələridir.

Rabitənin polyarlığı elektron sıxlığının atomlarından birinə nə dərəcədə yerini dəyişdiyini göstərir. Kimyəvi rabitədə iştirak edən atomun elektronsıxlığını özünə çəkmək qabiliyyəti *elektromənfilik* adlanır. Ən elektromənfi elementlər – aktiv qeyri metallar: F, O, N, Cl ənelektromüsbət elementlər isə qələvi metallardır. Kimyəvi rabitədə iştirak edən atomlarda elektromənfilik fərqi nə qədər çoxdursa, yaranan rabitə daha polyar olar. Ən polyar rabitə ion rabitəsidir.

Kimyəvi rabitə nəzəriyyələrinlə rabitənin *tərtibi* (və ya *qatlılığı*) müxəlif cür tapılır. Lyuisin elektron cütü nəzəriyyəsində rabitənin tərtibi rabitə yaradan elektron cütlərinin sayıdır. Tərtibtam və kəsr ədəd ola bilər. MO nəzəriyyəsində ikiatomlu molekullarda rabitənin tərtibi rabitəyaradıcı və rabitədağıdıcı orbitalda



olan elektronların say fərqinin yarısına bərabərdir. Məs., O_2 molekulunda rabitənin tərtibi (6-2)/2=2, O_2^--də 2,5; O_2^+-də 1,5-dir. Kəsr tərtiblər çoxmərkəzli rabitələr üçün də xarakterikdir.

Tərtib nə qədər böyük olarsa, rabitə yaradan elektronların sayı çox olar və onu qırmaq çətin olar. HC≡CH üçqat rabitəsinin enerjisi (962 kC/mol) $H_2C=CH_2$ ikiqat rabitənin enerjisindən (712 kC/mol) böyük və $H_3C–CH_3$ birqat rabitəsinin enerjisindən (369 kC/mol) daha böyükdür.

Bütün maddələrin quruluşu, reaksiya qabiliyyəti və kimyəvi xassələri onlarda olan kimyəvi rabitələrə əsaslanır. Əslində, istənilən kimyəvi reaksiya zamanı əvvəlki rabitələr qırılır və yenləri əmələ gəlir. Rabitələrin qırılmaya meyilliliyi rabitə enerjisindən, molekulların reaksiya qabiliyyətindən – onlardakı rabitələrin polyarlığı ilə müəyyən olunan müsbət və mənfi yüklərin paylanmasından asılıdır. Rabitə uzunluğu molekulların həndəsi quruluşunu müəyyən edir və bəzi kimyəvi reaksiyalarda fəza effektlərini yaradır. Beləliklə, kimyəvi rabitələrin xassələrinin dəqiq təsviri kimyanın vacib məsələsidir.

Kimyəvi rabitənin bütün müasir nəzəriyyələri əsası hələ XX əsrin 20-ci illərində qoyulmuş kvant nəzəriyyəsinə əsaslanır. Hələ həmin vaxtlar molekulda nüvənin və elektronların hərəkət tənlikləri məlum idi. İndi əsas problem bu hesablamaların özünün aparılmasıdır, belə ki, kvant-kimyəvi tənliklər çox mürəkkəbdir. Hətta sadə molekullar üçün dalğa funksiyası on fəza dəyişənlərindən asılıdır.

Buna baxmayaraq, müasir kvant kimyəvi metodlar yüksək inkişaf səviyyəsinə çatıb və mürəkkəb molekulların quruluşunu və xassələrini təyin edə bilir. Kompüter texnologiyasındakı inkişaf və hesablama alqoritmlərinin yaradılması, həmçinin kvant-kimyəvi tənliklərin həllində yaxınlaşma (təqribi) metodlarının tətbiqinin yüksək nailiyyətləri qeyri-adi kimyəvi rabitələrə malik yeni maraqlı molekulların kəşfinə və nəzəri fərziyyələrə əminlik yaratdı.



Ervin Şredinger dalğa funksiyasını işarə etmək üçün "ən çox işlənilən iş" yunan hərfini – "psi" seçmişdir (kimyaçı nəzəriyyəçilərin Ümumdünya assosiasiyasının konqresinə həsr olunmuş marka. 1987-ci il).

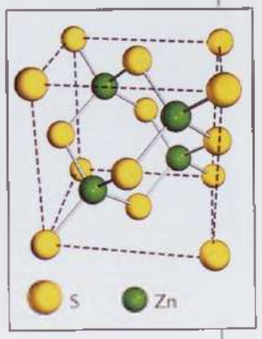
KRİSTAL QURULUŞLARIN PARADI (DÜZÜLÜŞÜ)

Kristal quruluşlar iki yerə bölünür: homodesmik və heterodesmik. Bu terminlər yunan sözü olan "demos"dan götürülüb və "rabitə" deməkdir. Əgər fəza qəfəsində bütün atomlar eyni rabitələrlə birləşiblərsə, bu quruluş homodesmik adlanır (*yun.* "homos" – eyni, bərabər deməkdir). Misal kimi almaz, SiO_2-nin müxtəlif formasını, mis, maqnezium, dəmir, NaCl (şəkillərdə verilib) quruluşlarını göstərmək olar. Belə quruluşlar həm də *monolit* quruluşlar adlanır.

Almazın kubik formaya malik elementar qəfəsli kristal quruluşunda karbon atomları üçölçülü fəza şəbəkəsi əmələ gətirir. Burada hər bir atom tetraedrin təpələrində olan digər dörd qonşu atomla birləşir (başqa sözlə *koordinasiya ədədi* – 4, *koordinasiya çoxüzlüsü* – tetraedrdir). Kristal silisium da dəqiq belə quruluşa malikdir. Bu halda biz *izoquruluş* (*izostruktur*) hadisəsinə (*yun.* "izos" – eyni, oxşar) rast gəlirik: müxtəlif maddələr (eyni kimyəvi element atomlarından ibarət bəsit və bir neçə müxtəlif atomlardan ibarət mürəkkəb maddələr də) bəzən eyni quruluşlu kristallar əmələ gətirir. Onlar arasındakı fərq yalnız qəfəs parametrlərinin ədədi qiymətlərinin müxtəlifliyindədir.

Karbonun homodesmik quruluşlunun digər modifikasiyası da mövcuddur – heksaqonal almaz və ya lonsdeylit. Burada hər bir karbon atomu tetraedrik əhatədədir

Sfaleritin ZnS kristal quruluşu.



KRİSTAL YETİŞDİRƏK!

Kim mineralogiya muzeyində və ya kristalların sərgisində olubsa, "cansız" təbiətin yaratdığı formaların incəliyinə və gözəlliyinə heyran qalmaya bilməz. Bizlərdən kim qar dənəcikləri ilə maraqlanmayıb: onların müxtəlifliyi həqiqətən sonsuzdur! Hələ XVII əsrdə məşhur alman astronomu İohan Kepler "Altıbucaqlı qar dənəcikləri" traktatını yazmışdır. XX əsrdə isə minlərlə qar dənəciklərinin şəkillərindən ibarət albom nəşr olunmuşdur ki, bu albomda heç bir şəkil digərini təkrarlamır.

Kristallar içərisində əsas yeri qədim zamanlardan bəri insanların diqqətini cəlb edən qiymətli daşlar tutur. Almaz, rubin, zümrüd, sapfir, ametistin parıltısından göz çəkmək olmur. İndi insanlar çoxlu qiymətli daşları süni olaraq almağı öyrəniblər. Məsələn, saatların və digər dəqiq cihazların podşipniklərini çoxdan süni rubindən alırlar. Təbiətdə mövcud olmayan kristalları da yaratmaq olar.

Tanınmış kimyaçıların, mineraloqların və digər alimlərin çoxu ilk məktəb təcrübələrini məhz kristal yetişdirməklə başlamışlar. Bu təcrübələr çox sadədir, amma onların nəticəsi təəccüb və heyranlıq doğurur.

Kristal yetişdirən zaman bilmək lazımdır ki, hansı proseslər kristalı böyütməyə səbəb olur; niyə müxtəlif maddələr müxtəlif formalı kristallar əmələ gətirir, bəziləri isə ümumiyyətlə kristal əmələ gətirmir; böyük və qəşəng kristal almaq üçün nə etmək lazımdır?

Kristalın forması verilən maddənin (atom, ion və ya molekulların) forma və ölçüsündən, həmçinin onların biri-birilə necə qarşılıqlı təsirdə olmalarından asılıdır. Təsəvvür edin ki, siz döşəməyə parket düzürsünüz, dostunuz isə sizə plitkaları verir. Plitkalar kvadrat formada olsa, onunla işləmək daha asandır: onu necə fırlatmağından asılı olmayaraq öz yerinə uyğun gələcək. Əgər parket düzbucaqlı şəklində və xüsusən də, yuvası və çıxıntısı olsa işləmək çətin olacaq. Onda həmin lövhəni yalnız bir formada yerinə düzmək olar. İndi təsəvvür edin ki, sizin dostunuz tələsir, plitkaları tələsik verir və siz düzməyi çatdırmırsınız. Bu halda düzgün naxış alınmır: haradasa plitka əyri düzülür və ardınca hər şey əyri düzülür. Haradasa boşluqlar qalır (məlum "Tetris" kompüter oyununda olduğu kimi, "stəkan" hissələrlə çox sürətlə dolur və siz onları buraxmadan qaydasına qoymağa macal tapmırsınız). Əgər parketi eyni zamanda on usta öz yerindən başlayaraq düzsə, yenə yaxşı alınmaz. Hətta, həmin ustalar tələsmədən işləsələr belə, qonşu parketlərin kəsişmələri, çətin ki, yaxşı alınsın. Çox güman ki, plitkalar müxtəlif yerlərdə müxtəlif istiqamətlərə yönələcək, parketlər arasında boşluqlar qalacaq. ▶

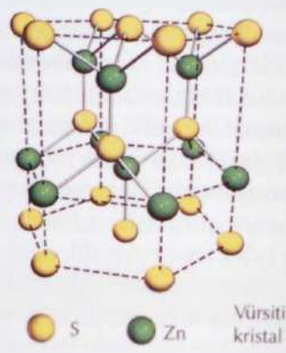


Buz kristalları qəşəng qar dənəcikləri əmələ gətirir.

və C–C rabitəli fəza qəfəsinə malikdir, amma kubik almazdan fərqli düzülüşə malikdir. Bu *polimorfizmə* (*yun.* "poli" – "çox", "morfe" – forma) misaldır. Polimorfizm eyni bir maddənin müxtəlif kristal qəfəsə (polimorf modifikasiyalar) malik ola bilməsidir. Verilən haldə sadə maddə olan karbon belə xassəyə malikdir.

Polimorfizm kimyəvi birləşmələrdə də mümkündür. Əgər almaz və lonsdeylitin quruluşunda C atomlarının bəzilərini Si atomları ilə elə əvəz etsək ki, hər C atomunun yaxınlığında yalnız Si və Si atomlarının ətrafında yalnız C atomları yerləşsin, onda silisium-karbidin SiC iki modifikasiyası alınar. Sink-sulfidin ZnS iki modifikasiyası sfalerit və vürsit eyni bu quruluşa malik olar.

Almaz və lonsdeylit kristallarında kovalent rabitələrin ortasında əlavə oksigen atomları yerləşdirib bütün C atomlarını silisium atomları ilə əvəz etsək silisium dioksidin SiO_2 iki modifikasiyasının – kristobalit və tridimitin ideal quruluşlarını alarıq. Həqiqətdə, bu quruluşlar bir qədər kənara çıxırlar: Si–O–Si rabitə bucağı 145°-yə yaxın olur və bu da maddənin sıxlığının artmasına səbəb olur. SiO_2-nin təbiətdə daha geniş yayılmış modifikasiyası kvars kristalı da analoji quruluşa malik olur. Silisium oksigen



Vürsitin ZnS kristal quruluşu.



SiO_2-nin müxtəlif modifikasiyalarının kristal quruluşları: 1 – kristobalit; 2 – tridimit; 3 – kvars.



Metal kristal qəfəslərinin şar formasında əsas tipləri: 1 – mis; 2 – maqnezium; 3 – dəmir.

tetraedrlərinin başqa üsulla düzülüşü kvarsı digərlərindən fərqləndirir və bunun hesabına daha yüksək sıxlığa malik olur. Amma quruluşun mürəkkəbləşməsi onun xarakterini dəyişmir: quruluş homodesmik olaraq qalır, atomlar kovalent rabitələrlə birləşirlər.

Metal və ion rabitələrdə istiqamətlilik olmadığına görə, belə rabitələrlə yaranmış kristal quruluşlarını çox vaxt *sıx şar bağları* şəklində təsvir etmək olar. Uyğun bağların üç variantı metallarda reallaşır – mis, maqnezium və dəmirin quruluşları belə variantlardandır. Birinci iki halda koordinasiya ədədi 12, üçüncüdə isə 8-ə bərabərdir. Digər metallar da: alüminium, platin, qızıl mis tipli, berillium, kobalt, civə – maqnezium tipli, kalium, barium, vanadium – dəmir tipli quruluşdur.

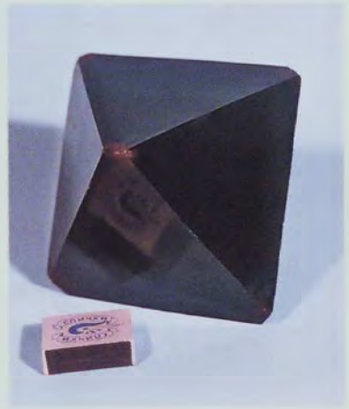
Şar bağlarında müəyyən görünüşə malik olan boşluqlar olur. Məs., mis və maqnezium quruluşunda dörd şarla (tetraedrik boşluq) və bundan başqa altı şarla əhatə olunmuş (oktaedrik boşluq) boşluğa malikdir. İki element atomundan ibarət olan kristal quruluşlar bəzən eyni növlü şarların sıx bağlaması (toplusu) kimi görünür. Bu bağlamada digər

▶ Kristalların yetişdirilməsi də belə, amma daha çətin baş verir: hissəciklər müstəvidə deyil, həcmdə birləşirlər. Burada "parket düzən usta" da yoxdur ki, hissəcikləri öz yerinə qoysun. Məlum olur ki, hissəciklər fasiləsiz hərəkət edirlər, özlərinə münasib yerlər seçirlər. Əgər kristallaşma yavaş gedirsə, onda bir böyük kristal, sürətlə gedirsə çoxlu xırda kristallar əmələ gəlir. Bir kristaldan ibarət olan maddə monokristallar (məs., almaz), çoxlu xırda kristallardan ibarət olan maddə isə polikristallar adlanır (metallar və digər çoxlu maddələr).

Kristalları müxtəlif üsullarla yetişdirirlər. Məs., doymuş məhlulu soyutmaqla. Temperaturu azaltmaqla əksər maddələrin həll olması azalır və onlar çökürlər. Əvvəlcə məhlulda və qalın divarlarında xırda kristal rüşeymləri əmələ gəlir. Soyuma yavaş olsa və məhlulda bərk qarışıqlar yoxdursa (məs., toz) rüşeymlər az alınır və onlar tədricən düzgün formalı qəşəng kristallara çevrilirlər. Tez soyuma zamanı çoxlu kristallaşma mərkəzləri yaranır, proses özü aktiv baş verir. Bu zaman düzgün kristallar əmələ gəlmir, çünki sürətlə böyüyən kristallar bir otaqda işləyən bir neçə parket ustaları kimi biri-birinə mane olurlar.

Kristalın yetişdirilməsinin digər üsulu doymuş məhluldan suyun tədricən çıxarılmasıdır. Bu halda da suyu nə qədər yavaş çıxartsaq, kristallar daha yaxşı alınar. Ağzı açıq qabdakı məhlulu otaq temperaturunda uzun müddət saxlasaq, su yavaşca buxarlanacaq (qabın üstünə məhlulu tozdan qorumaq üçün kağız qoysaq daha yaxşı olar).

Böyüyən kristalı ya doymuş məhlulda nazik davamlı ipdən asmaq və ya qabın dibinə qoymaq olar. Axırıncı halda kristalı dövri olaraq digər yan üzünə çevirmək lazımdır. Su buxarlandıqca qaba yeni hazırlanmış məhlul əlavə etmək lazımdır. Hətta, əgər ilkin kristal düzgün olmayan formaya malikdirsə, gec-tez özü öz defektlərini aradan qaldıracaq və düzgün forma alacaq, məsələn, xromkalium kvarsıdırsa o, oktaedrə çevriləcək. Vaxtı-vaxtında kristallizatoru təmizləmək lazımdır: məhlul əlavə etmək və qabın divarlarında, dibində olan xırda kristalları çıxarmaq lazımdır.


Ev şəraitində beş il ərzində yetişdirilən xromkalium zəylərinin monokristalları.

Nəzəri olaraq bu üsulla yetişdirilə bilən kristalın ölçüsü məhdudlaşmır. Belə hallar da məlumdur ki, entuziastların yetişdirdikləri kristallar elə böyük olub ki, onu yalnız dostlarının köməyilə qaldıra biliblər.

Əgər yetişdirilən kvars kristalın açıq quru havada saxlasaq, o özündə olan suyu tədricən itirəcək və yaraşıqsız boz toza çevriləcək. Kristalı dağılmaqdan qorumaq üçün onu rəngsiz lakla boyamaq olar.

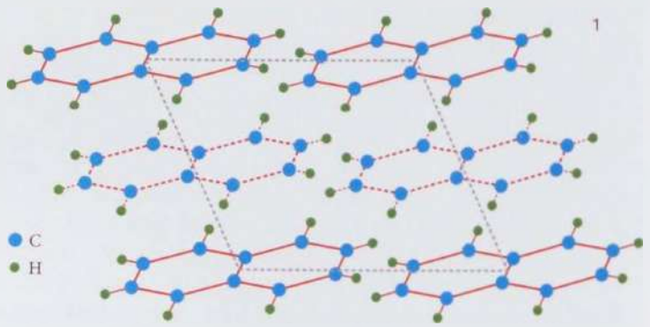


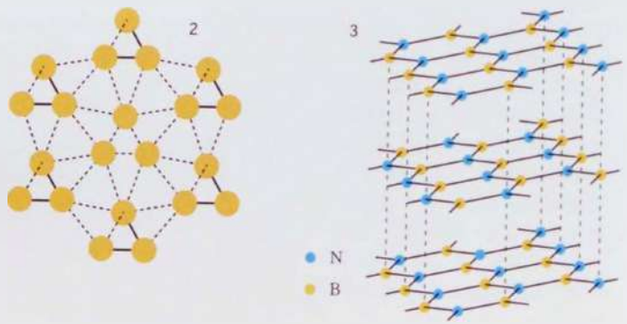
Natrium-xloridin NaCl şar forması.

növlər bu və ya digər boşluqlarda yerləşir. Məs., xörək duzu NaCl kristalları xlor ionunun bağlamasıdır (mis kristallarında buna rast gəlinir), onun oktaedrik boşluqlarında natrium ionları yerləşir.

Molekullardan təşkil olunmuş kristallar digər quruluşa malik olurlar. Belə kristallara bəzi qeyri-üzvi maddələr (Cl_2, J_2, P_4, S_8) və polimerlərdən başqa bütün üzvi maddələr malikdir. Xarakterik misal kimi naftalin kristallarını göstərmək olar. Bu heterodesmik (*yun.* "heteros" – "müxtəlif" deməkdir) *ada* quruluşludur. "Ada" rolunu $C_{10}H_8$ tərkibli naftalin (sonlu sayda atomlara malik) molekulları oynayır. Molekullarda rabitələr adətən kovalent, molekullar arasında isə vandervals rabitələridir.

Bəzi hallarda kimyəvi rabitə ilə birləşmiş atomlar sonsuz zəncir sonsuz təbəqə və ya sonsuz karkas əmələ gətirə bilirlər. Sonsuz karkaslarda olanboşluqlarda digər atomlar da ola bilər Zəncir *təbəqəli* və *karkas* heterodesmik quruluşlar belə yaranır. Zəncir quruluşa misal seleni göstərmək olar (boz selenadlanan bu maddə yarımkeçirici xassəsinə malikdir). Bor-nitrid – BN təbəqəli quruluşa malikdir. Perovskit mineralındaCaTiO$_3$ kovalent rabitə ilə birləşmiş titan və oksigen atomları birgə fəza karkasını əmələ gətirir, kalsium atomlar isə bu karkasın boşluqlarında yerləşir və oksigen atomları ilə titan atomlarına nisbətən zəif birləşir.





Naftalin $C_{10}H_8$ (1), boz selen (2) və bor-nitridin BN β-modifikasiyasının (3) kristal quruluşları.

* * *

Elmə yüz minlərlə kimyəvi birləşmələrin kristallarındakı atomların fəza paylanması məlumdur. Bəzən çox sadəlik, bəzən də olduqca mürəkkəblik onun arxitekturası haqqında fikirləşməyə məcbur edir. Böyük binalarda olduğu kimi, kristalın daxilində bəzi hallardı geniş "zallar", əyilmiş "keçidlər", "mərtəbələr" və spiral kimi burulmuş "pilələnlər" tapmaq olar. Bütün bu "interyer", "eksteryer"lə – kristalın xarici görünüşü ilə ciddi uyğunlaşır.



MADDƏLƏRİN METAMORFOZLARI

FİZİKİ PROSES VƏ KİMYƏVİ REAKSİYA

Əgər milyonlarla müxtəlif maddələr, eləcə də onlardan təşkil olunmuş cisimlər heç bir dəyişikliyə məruz qalmasaydı, onda həyat darıxdırıcı və donmuş, hərəkət və inkişafdan məhrum olardı. Xoşbəxtlikdən həyat başqa cür qurulub. Maddələr xarici şəraitin (temperatur, təzyiq, işıqlanma və s.) təsirindən dəyişirlər. Su qaynayır və buxara çevrilir, buz əriyir, yarpaqlar yayılır və tökülür, güllər çiçəklənir və solur. Həyat davam edir.

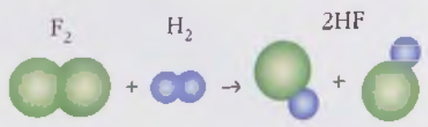
Maddə və cisimlərin dəyişməsini adətən iki yerə bölürlər: fiziki proseslər və kimyəvi çevrilmələr (reaksiyalar).

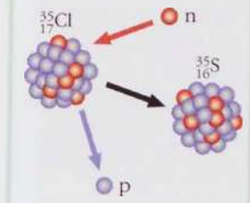
Fiziki proseslər maddələrin molekullarına (və ya digər xırda quruluş hissəciklərinə) toxunmur. Onların kimyəvi tərkibi əvvəlki kimi qalır, yalnız cisimlərin forması (deformasiya zamanı), hissəciklərin ölçüsü (maddələrin xırdalanması zamanı), aqreqat halı dəyişir. Suyun qaynaması, alüminium naqilin dartılması, qırovun əmələ gəlməsi, şehin düşməsi,



Qırovun əmələ gəlməsi fiziki prosesə misaldır.

Kimyəvi reaksiyalarda kimyəvi rabitələrin yenidən paylanması baş verir: əvvəlkilər qırılır, yeniləri əmələ gəlir.





Nüvə reaksiyalarında kimyəvi reaksiyalardan fərqli olaraq atom nüvələrinin yükü dəyişir: $^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{35}_{16}S + ^{1}_{1}p$.



Qaz ayrılması yalnız kimyəvi reaksiya zamanı olmur.

▶ Maddənin rənginin dəyişməsi mexaniki təsir zamanı da mümkündür. Sarı və qırmızı civə(II) oksid HgO yalnız hissəciklərin ölçüsü ilə fərqlənir.

dumanın əmələ gəlməsi, mərmərin xırdalanması – fiziki proseslərdir. Bu proseslərdə su molekulları atomlara parçalanmır, alüminium atomları molekullar əmələ gətirmir.

Bir maddənin digər maddəyə çevrilməsilə baş verən hadisələr kimyəvi çevrilmələr və ya kimyəvi reaksiyalar adlanır. Bu hadisələr də hamıya məlumdur: oduncağın yanması, dəmirin paslanması, yağın qaxsıması, südün turşuması. Kimyəvi reaksiya – maddə hissəciklərin (molekul, atomların) və ya ayrı-ayrı maddələrin əvvəlki kimyəvi rabitələrin qırılması və yenilərinin əmələ gəlməsi ilə gedən qarşılıqlı təsiridir. Bu zaman ilkin maddə molekullarının quruluşu və bir qayda olaraq tərkibi dəyişir (elə kimyəvi reaksiyalar var ki, maddənin tərkibi dəyişmir; məs., qrafitin almaza çevrilməsi).

Kimyəvi çevrilmələr, bir qayda olaraq, istilik şəklində enerjinin ayrılması və ya udulması ilə müşahidə olunur (sıfır istilik effektinə malik azsaylı termoneytral reaksiyalardan başqa). Bəzi reaksiyalar, məs., yanma işığın ayrılması ilə müşayiət olunur.

Kimyəvi reaksiyalar zamanı atomun quruluşu həmişə dəyişməz qalır. Kimyəvi reaksiyanın nüvə reaksiyalarından əsas fərqi də məhz budur. Nüvə reaksiyaları zamanı atom nüvələri dəyişir, bir element digər elementə çevrilə bilir; məs., alüminium natriuma, xlor kükürdə və s. Bu zaman ayrılan enerji, nüvə partlayışlarında olduğu kimi, hədsiz böyük ola bilir.

Kimyəvi çevrilmələr tənliklər vasitəsilə *göstərilir. Bərabərlik işarəsindən* solda yerləşən maddələr ilkin maddələr və ya reagentlər, sağdakılar kimyəvi reaksiyanın məhsulları adlanır. Hər bir atomun sağ və sol tərəfdəki sayı eyni olmalıdır (axı kimyəvi reaksiyalar zamanı yeni atom yaranmır və yox olmur, atomlar bir birləşmənin tərkibindən digərinə keçir). Tənliyi əmsallarla – reaksiyaya neçə hissəciyin daxil olduğunu göstərən ədədlə bərabərləşdirirlər. Bəzi fiziki prosesləri, məs., buzun ərimə*sini tənlik* şəklində göstərmək olar. Bu halda maddələrin aqreqat halları göstərilir:

$$H_2O(b) \rightarrow H_2O(m).$$

KİMYƏVİ REAKSİYANIN ƏLAMƏTLƏRİ (KİMYƏVİ REAKSİYALARI NECƏ TANIMAQ OLAR)

Baş verən hadisənin fiziki proses yox, kimyəvi reaksiya olmasını bir neçə xarici əlamətə görə sübut etmək olar: istiliyin ayrılması və ya udulması, çöküntünün əmələ gəlməsi, qazın ayrılması, maddənin rənginin, dadının və iyinin dəyişməsi (belə hallarda analizi xüsusi ehtiyatla aparmaq lazımdır). Düzdür, bəzi hallarda bunlar kifayət etmir. Bəzi kimyəvi çevrilmələr zamanı istilik nə ayrılır, nə də udulmur və istilik effekti o qədər kiçikdir ki, onu qeyd etmək olmur. Sadalanan əlamətlər bəzi fiziki proseslər zamanı da müşahidə olunur. Qazlaşdırılmış su olan butulkanı alçaq yüksəktəzyiqdə suda həll olmuş karbon qazı fışıltı ilə çıxar. Doymuş məhlulu soyutdıqda həll olan maddə çöküntü şəklində ayrılır.

Maddənin rəngi də ilk baxışdan qəribə görünsə də maddənin dəqiq xarakteristikası deyil. Eyni bir maddə nüxtəlif



MEXANİKİ KİMYA (MEXANOKİMYA)

Maddələrin xırdalanmasını adətən fiziki proses kimi qəbul edirlər. Ancaq bu tam belə deyil. Xüsusi dəyirmanlarda uzun müddət emal olunduqda maddə hissəcikləri enerji udaraq kimyəvi aktiv hala keçir: kristal qəfəsin düyün nöqtələrindəki atom, molekul və ionların rəqsetməsi güclənir, onlar arasındakı rabitələr zəifləyir, bəzi rabitələr qırılır, sərbəst radikallar əmələ gəlir. Alimlər bu prosesi mexaniki kimyəvi aktivləşmə, mexaniki enerjinin təsiri ilə maddədə baş verən kimyəvi və fiziki-kimyəvi dəyişikliyi öyrənən kimya bölməsi – mexaniki kimya adlandırırlar.

Aktivləşdirilmiş maddə mexaniki kimyəvi emal olunmamış maddəyə nisbətən kimyəvi reaksiyaya asan daxil olur. Əksər metallar (dəmir, alüminium) xırdalandıqdan sonra pirofor olurlar (*yun.* "pir" – "od", "foros" – "daşıyıcı") – havada özbaşına alışırlar.

Gübrələr, bəzi dərman maddələri (aspirin) də mexaniki kimyəvi aktivləşməyə məruz qalırlar. Aktivləşmiş maddələr məhlula asan keçir, orqanizm tərəfindən tam sorulurlar.



Bəzi kimyəvi reaksiyalara zərbə və ya silkələmə ilə təkan verilmə həm laboratoriyada (bertole duzunun fosforla qarışığının partlaması), həm də məişətdə (alışqanlarda silisiumun sürtünməsindən alınan qığılcım benzini alovlandırır) tətbiq olunur.

rəngdə ola bilər. Sadə təcrübə aparaq: həvəngdəstədə civə(II) oksidin qırmızı tozunu xırdalayaq. Xırdalandıqca onun rəngi açılır və sarı olur. Məhlulda civə(II) oksid xırda hissəciklərdən ibarət sarı çöküntü şəklində çökür. Hamıya gümüş məmulatları tanışdır. Hətta təcrübəli zərgər belə yaşıl və ya sarımtıl-qəhvəyi rəngli gümüş kolloid məhluluna baxdıqda, qarşısında həlledici (H_2O) molekulları arasında xırda hissəcik formasında paylanmış metalın gümüş olduğuna inanmaz.

Bəzi maddələr qızdırıldıqda rəngini dəyişir (soyudulduqda əvvəlki rəng alınır). Sink oksidin (ZnO) ağ tozunu 500°C-yə qədər qızdırsaq saralır, $Cu_2[HgJ_4]$ duzunu 70°C-də qızdırsaq, qırmızı rəngdən şokolad-qəhvəyi rəngə keçir. Bu maddə termorənglərin tərkibinə daxildir. Onun rənginə görə mühitin temperaturunu təxmini müəyyən etmək olar.

Elə maddələr mövcuddur ki, onun rəngi temperaturdan asılıdır. Belə maddələr, məs., mis(I)-tetrayod-merkurat $Cu_2[HgI_4]$ və gümüş(I) – tetrayod-merkurat $Ag_2[HgI_4]$ istilik rənglərində istifadə olunur. Bu maddələri qaynar suya daxil etdikdə rəngləri dəyişir.







OKSİDLƏŞMƏ, YOXSA REDUKSİYA?



İstənilən yanacağın yanması oksidləşmə-reduksiya prosesinə tipik misaldır.

İnsanlar ilk kimyəvi reaksiyanı hələ od əldə edən vaxtlarda aparmışlar. O dövrdən elə indiyə kimi yanma reaksiyaları bizim həyatımızda vacib rol oynayır. Onlar evimizə istilik verir, avtomobilləri, təyyarələri və raketləri hərəkətə gətirir, təbii xammallardan qiymətli maddələri ayırmağa kömək edir.

Ştalın Flogiston nəzəriyyəsi ilk dəfə metalların yanma prosesini və közərməsini reaksiyaların ayrı qrupuna ayırdı ("XVIII əsrdə kimya" məqaləsinə bax). Lavuazye tərəfindən təklif olunmuş yanmanın oksigen nəzəriyyəsi "flogiston əsrində" toplanmış təcrübi materialları ümumiləşdirdi. Bundan başqa, Lavuazye turşuların oksigen nəzəriyyəsini irəli sürdü. O belə hesab edirdi ki, turşular xassələrinə görə tərkibindəki oksigen atomlarına borcludur (elementin adı oxygenium – "turşu doğuran" elə buradan götürülmüşdür). Ona görə də havada maddələrin yanmasını oksidləşmə, ona tərs olan reaksiyaları, yəni maddədə oksigenin azalması ilə gedən reaksiyaları reduksiya prosesi adlandırmağa başladılar. Belə ki, oksidləşmə reaksiyalarında maddə çox halda dağılır (məs., paslanmadı olduğu kimi), "reduksiya" termini oksidləşmə prosesinə tərs prosesi göstərir.

Sonralar oksidləşmə prosesinin mahiyyəti daha da genişləndi. Təcrübələr göstərdi ki, çoxlu maddələr (hidrogen, metallar) təkcə oksigendə deyil, xlor və bromda da yanır. Deməli, oksidləşmə təkcə oksigenin birləşmə prosesi deyil. 914-cü ildə rus alimi Lev Vladimirovç Pisarjevski (1874-1938) oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının elektron-ion nəzəriyyəsini irəli sürmüşdür.

İndiki zamanda kimyaçılara minlərlə müxtəlif oksidləşmə reduksiya prosesi məlumdur ki, onlardan bəziləri canlı orqanizmlərdə baş verir. Əminliklə söyləmək olar ki, həyatın kimyası – oksidləşmə-reduksiya prosesləridir.

KİMYƏVİ REAKSİYALARIN HANSI NÖVLƏRİ VAR?

Sadə kimyəvi reaksiyaları dörd tipə bölürlər: birləşmə, əvəzetmə, parçalanma və dəyişmə reaksiyaları. D.İ.Mendeleyev birləşmə reaksiyasını belə vermişdir: iki maddədən bir maddənin və ya ümumilikdə verilən saydan daha az sayda maddənin əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiyalar birləşmə reaksiyalarıdır. Məs., dəmir və kükürd tozları qızdırıldıqda dəmir sulfid alınır: $Fe + S = FeS$.

Bəsit maddələrin (kükürd, fosfor, karbon) havada yanması prosesi birləşmə reaksiyalarına aiddir: $C + O_2 = CO_2$. Bu reaksiyaların hamısı istiliyin ayrılması ilə baş verir – ekzotermik reaksiyalardır ("Kimyəvi reaksiyaların istiliyi" məqaləsinə bax).

Mendeleyevə görə parçalanma reaksiyaları "birləşmə reaksiyalarının əksidir", belə ki, bir maddə iki maddə əmələ gətirir və ya ümumilikdə maddənin verilən sayından daha çox sayda maddə əmələ gəlir.

Odunu közərtdikdə (havasız şəraitdə) yanan qaz, sulu maye, qətran və kömür əmələ gəlir. Parçalanma reaksiyasına ən sadə misal əhəngdaşının parçalanmasıdır: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Parçalanma reaksiyasını aparmaq üçün adətən qızdırmaq tələb olunur. Bu proseslər endotermikdir, yəni istiliyin udulması ilə baş verir.

Reaksiyanın digər iki tipində reagentlərin sayı nəhsulların sayına bərabər olur (Mendeleyev bu reaksiyaları yerdəyişmə reaksiyaları adlandırırdı). Əgər bəsit və mürəkkəb maddə reaksiyaya daxil olursa əvəzetmə reaksiyasıdır: $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$.

İki mürəkkəb maddə arasında onların tərkibinindəyişməsi ilə gedən reaksiyalar dəyişmə reaksiyalarıdır. (nların çoxu sulu məhlullarda gedir. Tipik misal – turşunun qələvi ilə neytrallaşmasıdır: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

Ancaq çoxlu reaksiyalar var ki, bu sxemə uyğun gəlmir. Kalium-permanqanatın sulfat turşusu iştirakında natrium-yodidlə reaksiyası sadalanan reaksiyaların heç bir tipinə aid deyil: $2KMnO_4 + 10NaI + 8H_2SO_4 = 2MSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 5I_2 + 8H_2O$.

Belə mürəkkəb tənliklər prosesin ümumi yazışıdır, prosesin keçdiyi mərhələləri və bu zaman alınan aralıq məhsulları göstərmir.

Kimyəvi reaksiyaları çox vaxt iki tipə ayırırlar: bir neçə elementin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi ilə gedən ("Oksidləşmə, yoxsa reduksiya?" məqaləsinə bax) oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları və oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməməsi ilə gedən reaksiyalar. Üzvi kimyaca isə kimyəvi reaksiyaların öz təsnifatı var.

ORADA NƏ BAŞ VERİR?

Kimyəvi çevrilmələr zamanı molekullarda bəzi kimyəvi rabitələr qırılır, digərləri əmələ gəlir, bu zaman əksər hallarda elektron buludunun forması dəyişir (yəni atom nüvələri ətrafında elektron sıxlığının paylanması). O, bir atomdan digər atoma ya qismən, ya da tam keçir; atomlar uyğun olaraq müsbət və mənfi yüklü olur. Oksidləşmə-reduksiya proseslərinin də əsas əlaməti elektron sıxlığının yerdəyişməsidir.

Məs., əgər molekul oksigen atomu birləşdirərsə, onda oksigen ilə molekulun tərkibindəki digər atom arasında kimyəvi rabitə yaranır. Belə rabitədə elektron sıxlığı oksigenə tərəf yerini dəyişir, çünki oksigen flüordan sonra ən elektromənfi elementdir. Bu isə onu göstərir ki, oksigenlə birləşmiş element öz elektronlarından bir neçəsini oksigenə verir və özü müsbət yüklənir. Belə ki, HCl-da xlor atomu qismən mənfi, $HClO_4$-də isə müsbət yüklüdür. HCl-da elektron sıxlığı xlora tərəf, $HClO_4$-də isə xlordan oksigenə tərəf yerini dəyişir.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının elektron nəzəriyyəsində atomların real yox, şərti yüklərindən istifadə olunur. Onları hesablamaq üçün belə hesab edirlər ki, molekullardakı bütün kimyəvi rabitələr ion təbiətlidir və hər bir rabitədə elektron sıxlığı daha elektromənfi elementə tərəf tam yerini dəyişmişdir. Bu yüklər oksidləşmə dərəcəsi adlanır. Bəsit maddələrdə elementin oksidləşmə dərəcəsi sıfıra bərabərdir. Mürəkkəb maddələrin tərkibindəki elementlərin oksidləşmə dərəcəsi adətən tam ədədlərlə ifadə olunur, amma oksidləşmə dərəcəsinin kəsr qiymətləri də məlumdur; məs., $K^{+}O_2^{-1/2}$. Elektron aldıqda və ya verdikdə, oksidləşmə dərəcəsi uyğun olaraq ya azalır, ya da artır.

HANSI OKSİDLƏŞDİRİCİ VƏ REDUKSİYAEDİCİLƏR OLUR

Yer kürəsində ən geniş yayılmış oksidləşdirici oksigendir. Oksigenin allotropik modifikasiyası olan ozon O_3 nisbətən güclü oksidləşdiricidir. Ozon adi şəraitdə oksigenin oksidləşdirə bilmədiyi çoxlu maddələri oksidləşdirir; məs., azot(IV) oksidi: $2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$ və gümüşü: $2Ag + 2O_3 = Ag_2O_2 + 2O_2$.

Flüor bəsit maddələr içərisində ən güclü oksidləşdiricidir. O, çox aktiv maddədir, ona görə də sərbəst halda onu almaq çətindir. Ona görə də laboratoriyada oksidləşdirici kimi kalium-permanqanatdan ($KMnO_4$) istifadə olunur. Onun oksidləşdiricilik qabiliyyəti məhlulun qatılığı, temperatur və mühitin pH-dan asılıdır. Ondan başqa kalium-dixromat $K_2Cr_2O_7$, nitrat turşusu HNO_3, hidrogen-peroksid H_2O_2, xlor Cl_2, NaClO natrium-hipoxlorit istifadə olunur. Təsirsiz qazların flüoridləri çox güclü oksidləşdirilənlərdir. Məlum olan oksidləşdiricilərdən ən güclüsü oksigen flüoriddir – OF_2.

Təbiətdə ən çox yayılmış reduksiyaedici karbondur. Sənayedə oksidlərdən metalların alınmasında ondan geniş istifadə olunur: $Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$; $ZnO + C = Zn + CO$.

Geniş istifadə olunan digər reduksiyaedici hidrogendir. Karbon kimi hidrogen də qızdırıldıqda əksər oksidlərdən oksigen atomunu qoparır və su əmələ gəlir: $CuO + H_2 = Cu + H_2O$;

$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$.

Qələvi, qələvi torpaq metalları, alüminium çox güclü reduksiyaedicilərdir. Onlar hətta hidrogen çıxararaq suyu reduksiya edirlər: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$.

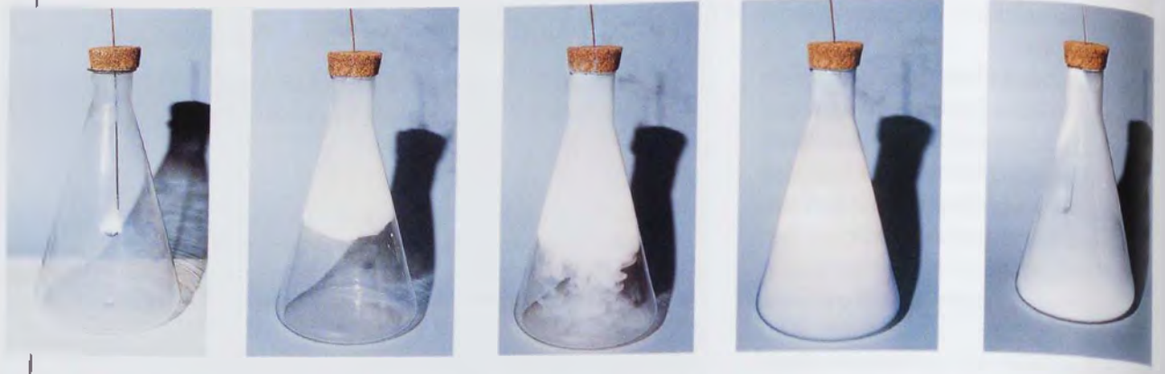
Praktikada metalların reduksiyaedicilik xassələrindən bəzi aktiv metalları onların oksid və xloridlərindən almaq üçün istifadə olunur. Bu üsulla aşağıdakı metallar alınır: barium – $3BaO + 2Al = 3Ba + Al_2O_3$, stronsium – $3SrO + 2Al = 3Sr + Al_2O_3$, titan – $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

Laboratoriya şəraitində reduksiyaedici kimi aşağı oksidləşmə dərəcəli element saxlayan birləşmələrdən istifadə olunur: hidrogen-sulfid H_2S (S^{-2}), hidrogen-yodid turşusu HI (I^{-}), qalay(II) xlorid $SnCl_2$ (Sn^{+2}). Üzvi sintezdə reduksiya üçün adətən metal hidrid kompleksləri litium alümohidrid $LiAlH_4$, natrium borhidrid $NaBH_4$ istifadə olunur. Onlardakı hidrogen –1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir.

Flüorid ionu F^{-} ən zəif reduksiyaedicidir. Onu sərbəst flüora yalnız elektrolizin köməyilə və ya ekzotik oksidləşdiricilə oksidləşdirmək olar. Bu qoşulmuş oksidləşdirici və reduksiyaedici nəzəriyyəsilə izah olunur.



Maqnezium lentinin havada yanması zamanı elektronlar maqnezium atomlarından oksigen atomlarına keçir: $2Mg + O_2 = 2MgO$.



Qırmızı fosforun oksigendə yanması çox sürətlə baş verir. Ağ tüstü bir neçə saniyəyə bütün kolbanı bürüyür. Reaksiyanın sonunda qabın dibinə və divarlarına fosfor(V) oksidin xırda kristalları çökür.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşdirici reduksiya olunur, reduksiyaedici oksidləşir.

MƏHSULLARIN QABAQCADAN MÜƏYYƏN OLUNMASI

Oksidləşmə – atom və ya ionunun elektron verməsi prosesidir. Elektronların birləşməsi prosesi reduksiya adlanır. Elektron verən element oksidləşmə dərəcəsini yüksəldir və bu elementin olduğu maddə reduksiyaedicidir. Elektron alan element oksidləşmə dərəcəsini azaldır və bu elementin olduğu maddə oksidləşdirici adlanır.

Hər bir oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları iki prosesdən və ya yarımreaksiyadan: oksidləşmə və reduksiyadan ibarətdir. Sinkin xlorid turşusunda həll olması $Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2$ iki yarımreaksiyadan ibarətdir: sinkin oksidləşməsi: $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{+2}$ və hidrogenin reduksiyası: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

Yarımreaksiyada iştirak edən oksidləşdirici və reduksiyaedici qoşulmuş cüt adlanır. Məs., $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$ əvəzetmə reaksiyası iki yarımreaksiyadan ibarətdir: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{+2}$ və $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$. Bu reaksiyada birinci qoşulmuş cüt reduksiyaedici Fe və oksidləşdirici Fe^{+2}, ikinci qoşulmuş cüt oksidləşdirici Cu^{+2} və reduksiyaedici Cu-dur.

Oksidləşdirici nə qədər güclüdürsə, onun qoşulmuş reduksiyaedicisi bir o qədər zəif olacaq və əksinə, oksidləşdirici nə qədər zəif olsa, onun qoşulmuş reduksiyaedicisi daha güclü olacaq. Güclü F_2 oksidləşdiricisinə çox zəif F^- reduksiyaedicisi, çox güclü Li reduksiyaedicisinə çox zəif Li^+ oksidləşdiricisi uyğun gəlir.



Bayram atəşfəşanlığı zamanı çoxlu oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verir.

Heç bir kimyaçı tədqiq olunmamış reaksiyanın məhlullarını çox vaxt qabaqcadan dəqiq söyləyə bilmir. Onları təcrübi olaraq təyin edirlər. Bundan sonra reaksiya üçün mümkün mexanizm təklif edirlər və niyə məhz bu məhsulun əmələ gəldiyini izah edirlər.

Orta əsrlərdən fərqli olaraq müasir kimyada yeni reaksiyaların məhsullarını çox böyük ehtimalla tapmağa vəmaddələrin məqsədyönlü sintezini aparmağa imkan verən etibarlı nəzəriyyələr yaranmışdır.

Reaksiya məhsullarını qabaqcadan bilmək üçün təxmini plan belədir. Əvvəlcə oksidləşdirici və reduksiyaedici dementləri təyin etmək, onların reaksiyadan əvvəl və sonrakı oksidləşmə dərəcəsin hesablamaq lazımdır. Belə bir qayda var: əgər oksidləşdirici güclüdürsə, onda reduksiyaedici adətən daha çox elektron verir və daha yüksək oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Əgər oksidləşdirici zəifdirsə reduksiyaedici oksidləşmə dərəcəsini az yüksəldir. Hidrogen-sulfid H_2S (S^{-2}) güclü oksidləşdiricinin təsirindən sulfat turşusuna H_2SO_4($S^{-2} - 8e \rightarrow S^{+6}$), zəif oksidləşdiricinin təsirindən sərbəst kükürdə çevrilir ($S^{-2} - 2e \rightarrow S^0$).

Oksidləşdirici də qüvvətli reduksiyaedicinin təsirindən oksidləşmə dərəcəsini çox, zəif reduksiyaedici ilə isə qismən azaldır. Qatı nitrat turşusu HNO_3 aktiv metallarla (qüvvətli reduksiyaedici) sərbəst azota qədər ($2N^{+5}+10e \rightarrow N_2^0$), ağır metallarla (zəif reduksiyaedicilərlə) yalnız NO_2-yə qədər reduksiya olunur ($N^{+5}+e \rightarrow N^{+4}$).

Nəhayət, reaksiya məhsullarının verilmiş şəraitdə – turş, qələvi və ya neytral mühitdə ("Turşular və əsaslar" məqaləsinə bax), bərk və ya qaz fazasında hansı birləşmə şəklində olmasını təyin edirlər.

Bunları nəzərə alaraq, dəmir(II) sulfat $FeSO_4$ və qızılhidrogenxlorid turşusunun $H[AuCl_4]$ suda məhlulunda reaksiyasının tənliyini tərtib edək:

$$FeSO_4 + H[AuCl_4] \rightarrow ?$$

Oksidləşdirici və reduksiyaedicini asan tapmaq olar. Məlumdur ki, Fe^{+2} – qüvvətli reduksiyaedici, Au^{+3} – qüvvətli oksidləşdiricidir. Fe^{+2} turş mühitdə Fe^{+3}-ə çevrilir. Qızıl üçün iki müsbət



Nobel mükafatı laureatı alman kimyaçısı Valter Fridrix German Nernst (1864-1941) onun adını daşıyan və məhlullarda oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətini təyin edən tənliyi çıxardı.



Reaksiyanı aparana kimi onun məhsulları haqqında yalnız fala baxmaq olar.

oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir: Au^{+1} və Au^{+3}. Onların hər ikisi yüksək oksidləşdiricilik aktivliyinə malikdir və Fe^{+2}-ni oksidləşdirə bilər. Ona görə də qızıl reduksiya zamanı +1 oksidləşmə dərəcəsində qalmır, 0-a qədər azalır. Au bəsit maddə şəklində artıq oksidləşdirici ola bilməz.

İndi isə reaksiya məhsullarını yazaq. Məhlulda iki mənfi ion var: SO_4^{2-} və Cl^-. Onlar məhlulda $Fe_2(SO_4)_3$ və $FeCl_3$ şəklində ola bilərlər. H^+ ionlarını yerləşdirmək lazımdır. Bu halda onlar sulfat və ya xlorid turşusunda ola bilər.

Bunlara əsasən reaksiyanın sxemi belə olar:

$$FeSO_4+H[AuCl_4] \rightarrow Fe_2(SO_4)_3+ +FeCl_3+Au+HCl \text{ (və ya } H_2SO_4).$$

Əmsalları yazsaq, bu tənliyi alarıq:

$$3FeSO_4+H[AuCl_4] = Fe_2(SO_4)_3+ +FeCl_3+Au+HCl.$$



Sulfat turşusunu əlavə olunana qədər (solda) və sonra (sağda) ferroin və kalium-bromat məhlulları.

FERROİN

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının çoxunun istiqaməti mühitin turşuluğundan asılıdır. Bromat ionunun BrO_3^- ferroinlə-dəmir(II)-nin 1,10-fenantrolin (phen) ilə kompleks birləşməsi qarşılıqlı təsiri misal ola bilər. Qüvvətli turş mühitdə bromat məhlulu Fe(III) kompleksinə məxsus mavi rəngə boyanır. Fe(III)-ün mavi məhluluna qələvi əlavə etsək, bromid ionları ilə Fe(II)-yə qədər reduksiya olunur və ferroinin qırmızı rəngi bərpa olunur:

$$6\underset{\text{qırmızı}}{[Fe(phen)_3]^{2+}} + BrO_3^- + 6H^+ = 6\underset{\text{mavi}}{[Fe(phen)_3]^{3+}} + Br^- + 3H_2O.$$

KOMPÜTER NƏ VAXT GÜCSÜZDÜR?

Kimyanın tədrisinə həsr olunmuş məşhur "Journal of Chemical Education" jurnalı 1997-ci ilin dekabrından kimyəvi reaksiyalarda əmsalların seçilməsinə aid məqalələri dərc etdirməyi dayandırdı. Həmin jurnalın baş redaktoru, Madison şəhərində (Viskonsin ştatı) yerləşən universitetin kimya üzrə professoru Con Mur öz qərarını belə əsaslandırdı ki, onun özü birinci kursda oxuyan zaman müəllimlərin təkidilə ondan belə "çətin" əmsalları seçmək tələb olunmuşdur. Halbuki, sonrakı çoxillik professional fəaliyyəti zamanı kimyaçı-tədqiqatçı kimi ona bu heç vaxt lazım olmamışdı. Bundan başqa, redaktor əmin idi ki, çətin hallarda əmsalların seçilməsini kompüterdə etmək olar: ən sadə proqram bunu kimyaçıdan yaxşı və saniyədən tez vaxta edə bilər. Bax burada hörmətli professor səhv edirdi!

Kompüter proqramı yalnız hər bir elementin material balansının sabit olmasına çalışır və tapılmış əmsalların hansısa kimyəvi məna daşımasına əhəmiyyət vermir. Tipik misal kimi göstərilən Amerika jurnalında dərc olunmuş aşağıdakı reaksiya tənliyinə baxaq: $88H_2 + 12BrCl + 6PbCrO_4 + 6Na[AlF_4] + 6KI + 3MgSiO_3 + 2H_3PO_4 + 10FeSO_4 + 20SO_2 + 15Ca(CN)_2 + 3CF_2Cl_2 = 15CaF_2 + 6K[Al(OH)_4] + 3MgCO_3 + 3Na_2SiO_3 + 2PI_3 + 10Fe(SCN)_3 + 6PbBr_2 + 6CrCl_3 + 70H_2O$. İlk növbədə bu tənliyi fikirləşən və ona əmsallar seçənə lazım olanı vermək gərəkdir. Amma bu nəyə lazımdır? Heç bir kimyaçının 11 reagenti qarışdırmaq heç vaxt ağlına gəlməz. Hətta qarışdırsa belə, göstərilən nisbətdə həmin maddələr heç vaxt alınmaz. Başqa belə bir reaksiya: $10[Cr(CO(NH_2)_2)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + 1176KMnO_4 + 1399H_2SO_4 = 35K_2Cr_2O_7 + 660KNO_3 + 420CO_2 + 223K_2SO_4 + 1176MnSO_4 + 1879H_2O$. Bu da "kağızda kimya"ya bir misaldır (heç olmasa ona görə ki, Cr(III) birləşməsi $KMnO_4$ ilə $K_2Cr_2O_7$-yə qədər oksidləşmir, sianidlər isə əsasən azota qədər oksidləşir).

Hansı oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün əmsallar seçməyin mənası var? Yəqin ki, dəqiq yazılmış tənlik üzrə gedən stexiometrik reaksiyalar üçün bunun mənası var. Miqdari analizdə istifadə edilən bütün reaksiyalar stexiometrik olmalıdır. Məs., oksalat turşusunun turş mühitdə kalium-permanqanat ilə oksidləşməsi: $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$.

Bu reaksiya analitik kimyada məhlulda $KMnO_4$-ün qatılığını dəqiq təyin etmək üçün istifadə olunur. Reaksiyaların əksəriyyəti, xüsusən də üzvi birləşmələrin iştirak etdiyi reaksiyalar stexiometrik deyillər. Bu onu göstərir ki, reaksiyalar eyni zamanda bir neçə istiqamətdə baş verir. Şəraitdən asılı olaraq bu istiqamətlərdən biri üstünlük təşkil edir.

Çox yüksək temperaturda oktan karbohidrogenləri metan, etan və etilenə parçalanır. Bu reaksiyada, məs., $C_8H_{18} \rightarrow 2C_2H_5 + C_3H_6 + CH_4$ əmsallar təxmini olaraq məhsulların tərkibini göstərir (bəzi hallarda düzgün olmur). Bundan başqa, müəyyən şəraitdə üç, dörd və beş karbon atomlu karbohidrogenlər və hətta aromatik birləşmələr – ksilol və etilbenzol əmələ gələ bilər.

Qeyri-üzvi kimyada da qeyri-stexiometrik reaksiyalara misallar az deyil. $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ reaksiyası qeyri-stexiometrikdir, çünki çoxlu əlavə məhsullar əmələ gəlir. Ona görə də 1 l(l) oksid almaq üçün nə qədər NH_4NO_3 lazım olduğunu bu reaksiya üzrə hesablamaq olmaz.

Beləliklə, tənliyin sol və sağ tərəfində hər bir elementə görə düzgün balans aparmaq lazımdır. Amma bu heç də o demək deyil ki, seçilmiş əmsal düzgündür. Yazılmış tənliyin kimyəvi mənası da düzgün olmalıdır. Tipik misal: $PbS + 2O_3 = PbSO_4 + O_2$. İlk baxışdan otaq temperaturunda baş verən reaksiya tənliyi düzgündür. Amma bu belə deyil: sulfidin sulfata oksidləşməsi üçün hər kükürd atomundan 8 elektron almaq lazımdır. Bunun üçün isə dörd oksigen atomu tələb olunur. Hər bir ozon atomu bir "aktiv" atom əmələ gətirir. $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Ona görə də 1 mol PbS-i oksidləşdirmək üçün 4 mol O_3 lazımdır (2 mol yox). Kimyəvi nöqteyi-nəzərdən düzgün tənlik belə olar: $PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$. Aydındır ki, tənliyin kimyəvi mənası hər bir elementə görə formal balansdan daha vacibdir.

Verilmiş tənliyin əvvəlcədən stexiometrik olub-olmamasını necə bilmək olar? Bu suala birmənalı cavabı yalnız təcrübə əsasında vermək olar; verilmiş tənlik üçün yeganə düzgün əmsallaşmanın mümkünlüyünü əvvəcədən deməyə imkan verən qayda var. Bu qayda 1878-ci ildə ingilis kimyaçısı C.Bottomli tərəfindən müəyyən edilmiş riyazi qanunauyğunluqlara əsaslanır. Qayda belədir: "Əgər reaksiyaya daxil olan və reaksiyada alınmış maddələrin sayı bu maddələrdəki kimyəvi elementlərin sayına bərabərdirsə, onda yalnız bir cür əmsallaşma mümkündür". Əmsallaşmanın cəbri metodundan istifadə edərkən (kompüter proqramları məhz bu metoda əsaslanır) reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin sayı axtarılan əmsalların sayına bərabərdir, kimyəvi elementlərin sayı isə bu məchullu cəbri tənliklərin sayına bərabərdir. Məs., $aNaOH + H_2SO_4 = bNa_2SO_4 + dH_2O$ reaksiyasında 4 məchul var ki, onlar üçün 4 tənlik tərtib etmək olar (elementlərin sayına uyğun).



Sən demə bədheybətlərə təkcə kimyada rast gəlinmir.

Əksər oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında məchulların sayı mümkün tənliklərin sayından bir vahid çoxdur. Güman etmək olardı ki, belə halda tənliklər sistemi qeyri-müəyyən olur və onun sonsuz sayda həlli olmalı idi. Ancaq bu riyaziyyatda belədir. Kimyada isə həlli yeganədir.

Bu onunla izah edilir ki, kimyaçılar ixtisar oluna bilən əmsallı tənlikləri fərqli hesab etmirlər, sadəcə əmsalları ən kiçik tam ədədə qədər ixtisar edirlər.

Bəzən məchul əmsalların sayı tənliklərin sayından 2 vahid çox olur. Belə hallarda müxtəlif həllin sayı sonsuz çox və müxtəlif olur. Çox vaxt bunlardan yalnız biri kimyəvi məna kəsb edir. Misal olaraq, $KMnO_4$-in H_2O_2 ilə turş mühitdə reaksiyasını göstərmək olar. Cəbri metodların istifadə olunması bir-birinə uyğun olmayan sonsuz sayda tənliklərin yaranmasına səbəb olur. Məs., $2KMnO_4 + H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O + 3O_2$; $6KMnO_4 + H_2O_2 + 9H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 10H_2O + 8O_2$. Ancaq bu reaksiya stexeometrikdir, ondan analitik kimyada hidrogen-peroksidin H_2O_2 miqdarını təyin etmək üçün istifadə olunur. $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$ reaksiya tənliyinə əsasən iki $KMnO_4$ molekuluna beş H_2O_2 molekulu sərf olunur.

Sonsuz sayda olan tənliklərdən yalnız bu doğrudur. Aydındır ki, belə hallarda kompüter gücsüzdür. Bu tip reaksiyalara yuxarıda baxılan oktanın krekinq reaksiyası (dörd madda, iki element) və qurğuşun-sulfidin oksidləşməsi reaksiyası aiddir: $aPbS + bO_3 \rightarrow cPbSO_4 + dO_2$.

Axırıncı halda qurğuşun və kükürd həm sol, həm də sağ hissədə eyni nisbətdə olduğundan tənliklərin sayı azalır. Nəticədə bu elementlərin hər biri üçün qurulmuş cəbri tənliklər eyni olacaq, ona görə də bu tənliklərdən biri artıq olacaq. Belə ki, burada dörd məchulun olmasına baxmayaraq üç deyil, iki cəbri tənlik olacaqdır.

Yuxarıda deyilənlərdən bu nəticələr alınır:

1. Bütün kimyəvi reaksiyaları 2 sinfə ayırmaq olar: stexiometrik və qeyri-stexiometrik reaksiyalar. Yalnız stexiometrik reaksiyalar üçün əmsalları birqiymətli təyin etmək olar; qeyri-stexiometrik reaksiyalar üçün isə yalnız təcrübə əsasında əmsalları yazmaq olar ki, bunlar da təqribi olacaqdır.

2. Əksər kimyəvi reaksiyalar üçün material balansına əsasən əmsalları düzgün seçmək mümkün deyil. Bu hallarda əlavə olaraq prosesin kimyəvi mahiyyətini bilmək lazımdır (elektron balansı metodu məhz reaksiyaların kimyəvi mahiyyətini nəzərə alır).

3. Bəzi "tədris" reaksiyaları üçün çox böyük əmsallar real kimyəvi məna daşımır, ya reaksiyanın özü mümkün deyil, ya da çox mürəkkəbdir, çoxlu mərhələlərdən ibarətdir. Axırıncı halda əmsallar yalnız reagentlərin və məhsulların təqribi nisbətini göstərir və nəzəri olaraq yox, təcrübi olaraq tapılırlar.



Nikolay Boqdanov-Belskinin şəklinin motivləri əsasında. C.A.Raçinskinin xalq məktəbində şifahi hesablama. 1895-ci il.

BUNU NECƏ BƏRABƏRLƏŞDİRƏK?

Kimya miqdari elmdir. Oksidləşmə-reaksiya tənliklərindəki əmsallar prosesin düzgün istiqamətdə getməsi üçün ilkin maddələri hansı nisbətdə qarışdırmaq lazım olduğunu müəyyən edir, həmçinin məhsulların miqdarını tapmağa imkan verir.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında verilən elektronların sayı alınan elektronların sayına bərabər olur. Bundan başqa, material balansına əməl olunur, yəni hər bir elementin tənliyin sol və sağ tərəfindəki atomlarının sayı bərabər olmalıdır. Ona görə də oksidləşmə-reduksiya tənliklərini əmsallaşdırmaq üçün belə edirlər: əvvəlcə reaksiyanı oksidləşmə və reduksiya yarımreaksiyalarına bölür, bu proseslərin tənlikləri yazılır, reduksiyaedicinin verdiyi və oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayı tapılır. Sonra verilən və alınan elektronların sayının bərabər olması üçün yarımreaksiyalar əmsallara vurulur. Nəhayət, yarımreaksiyalar toplanır və reaksiyanın ümumi tənliyi alınır.

Yarımreaksiya tənliklərini müxtəlif üsulla qurmaq olar. Bu metodlardan biri – elektron balansı metodudur. Bu metoda oksidləşdirici element və reduksiyaedici element müəyyən oksidləşmə dərəcəsinə malik atomlar şəklində yazılır, alınan və verilən elektronlar isə yarımreaksiyanın sol və sağ tərəfindəki yüklərin fərqinə bərabər olur.

Amma elektron balansı metodu heç də həmişə dəqiq kimyəvi mənaya malik olmur, çünki bu metodda heç vaxt mövcud olmayan Mn^{+7} və N^{+5} kimi hissəciklər yazılır. Bundan başqa, üzvi birləşmələrdə elementlərin oksidləşmə dərəcəsini təyin etmək çox vaxt çətin olur.

Sadalanan nöqsanları elektron-ion balansı metodu aradan qaldırır. Bu metodda yalnız real hissəciklər və yarımreaksiyalar yazılır (müəyyən şəraitdə onlardan elektrik cərəyanı almaq mümkündür). Düzdür, bu metod yalnız məhlulda və ya ərintidə gedən reaksiyalara tətbiq olunur.

Bu halda oksidləşdirici və reduksiyaedici məhlulda real mövcud olduğu kimi: ionlar və ya ayrı-ayrı molekullar şəklində yazılır. Suda həll olan elektrolitlər ion şəklində ("Maddə və elektrik" məqaləsinə bax), qeyri-elektrolitlər, zəif elektrolitlər və az həll olan maddələr molekullar şəklində yazılır.

Əgər reaksiya turş mühitdə gedirsə, tənlikdə H_2O və H^+-dən, qələvi mühitdə isə H_2O və OH^--dən istifadə etmək olar. Yarımreaksiyanın hər iki tərəfində yükü bərabərləşdirmək üçün elektron əlavə etmək və ya çıxmaq lazımdır.

Bəzi hallarda elektronsuz da keçinmək olar. Bunun üçün material balansından istifadə etməklə, reaksiyanın ümumi tənliyindəki əmsalların hamısını dəyişənlərlə ifadə edib cəbri tənliklər sistemi qurmaq lazımdır (hər bir element üçün bir dənə). Bu sistemi həll edib əmsalları tapmaq olar.

Bu üç balansdan hansı daha yaxşıdır? Bu, konkret haldan asılıdır. Hər bir metodun öz üstünlüyü var: biri sadədir (elektron), digəri gözəldir və həqiqətə yaxındır (elektron-ion), üçüncünü isə həmişə tətbiq etmək olmur, bəzən isə lazımi nəticəni tez almağa imkan verir (əsasən kompüterdən istifadə etməklə).



KOSMİK GƏMİLƏRDƏ OKSİDLƏŞMƏ-REDUKSİYA REAKSİYALARI



İlk kosmik gəmilərin və sualtı qayıqların konstruktorları belə bir problemlə üzləşmişlər: gəmidə və ya kosmik stansiyada havanın tərkibini necə sabit saxlasınlar. Yəni çoxalan karbon qazını nəyə sərf etməli və oksigen ehtiyatını necə bərpa etməli? Çox gözəl həll tapıldı: CO_2-ni O_2-yə çevirmək lazımdır. Bunu kaliumun oksigendə yanması ilə əmələ gələn kalium-nadperoksid əlavə etməklə etmək olar. CO_2 ilə reaksiyada KO_2-də olan oksigenin bir hissəsi sərbəst şəkildə ayrılır, CO_2 isə K_2CO_3-ə çevrilir: $KO_2 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + O_2\uparrow$.

Kosmik ekspedisiyalarda yükün qramı nəzərə alınır. Nadperoksidin lazım olan minimal miqdarını hesablamaq üçün KO_2 və CO_2-nin hansı nisbətdə reaksiyaya daxil olmasını bilmək lazımdır. Bunun üçün elektron balansı metodundan istifadə olunur.

Kalium nadperoksidin tərkibindəki oksigen eyni zamanda həm oksidləşdirici; həm də reduksiyaedicidir (bu birləşmədə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi 1/2-dir). Oksidləşdirici və reduksiyaedicisi eyni bir element olan belə reaksiyalar disproporsionallaşma reaksiyaları adlanır. Reaksiya məhlulunda iki O^{-1} atomu var. Ona görə də oksidləşmə yarımreaksiyasını belə yazmaq daha yaxşıdır: $2O^{-1/2} \rightarrow O_2$. Tənliyin sol tərəfində yük 1, sağ tərəfində isə 0-dır. İndi yükləri bərabərləşdirsək: $2O^{-1/2} - e \rightarrow O_2$.

Reduksiya yarımreaksiyası: $2O^{-1/2} \rightarrow 2O^{-2}$. –1 yükündən -4 yükünü almaq üçün oksidləşdirici 3 elektron almalıdır: $2O^{-1/2} + 3e \rightarrow 2O^{-2}$. Verilən və alınan elektronları bərabərləşdirmək üçün birinci tənliyi 3-ə vurmaq lazımdır:

$$\begin{array}{l|l} 3 & 2O^{-1/2} - e \rightarrow O_2 \\ 1 & 2O^{-1/2} + 3e \rightarrow 2O^{-2}. \end{array}$$

İki yarımreaksiyanı toplasaq, $8O^{-1/2} \rightarrow 3O_2 + 2O^{-2}$ alarıq. K və C atomlarını əmsallaşdırmaq qalır. Reaksiyanın yekun tənliyi: $4KO_2 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + 3O_2$.

Bu tənliyə əsasən bir kq (0,51 m^3) karbon qazı birləşdirmək üçün (insan sutka ərzində bu qədər CO_2 xaric edir) 3,2 kq KO_2 sərf olunur və bu zaman 1,1 kq (0,77 m^3) oksigen ayrılır.



Sarı KO_2 tozu karbon qazı ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda ağ K_2CO_3 tozuna çevrilir.

ƏLAHƏZRƏT MƏHLUL

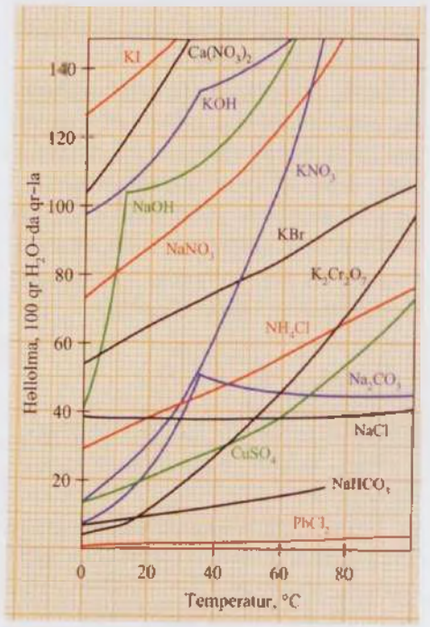
"Corpora non agent nisi fluda" – cisim (maddə) həll olunmayıbsa, qarşılıqlı təsir də olmur. Qədim dövrlərdə əlkimyaçılar belə qəbul edirdilər və bunda kifayət qədər həqiqət var. Məs., əgər quru rəngsiz qurğuşun-nitrat və kalium-yodid tozlarını qarışdırsaq, reaksiyanın heç bir əlaməti müşahidə olunmaz. Qarışığa bir az su əlavə etsək, ani olaraq parıltılı sarı rəngli qurğuşun-yodid əmələ gələcək: $Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 + 2KNO_3$. Reaksiya ilkin maddələr suda həll olunduqdan sonra baş verir. Hamıya məlum olan digər misal – "quru limonad" – natrium-bikarbonat (içməli soda), narın toz halına salınmış limon turşusu, şəkər və boyanın qarışığını göstərmək olar. Tozu su olan stəkana tökən kimi, limon turşusunun soda ilə şiddətli reaksiyası baş verir: $C_6H_8O_7 + NaHCO_3 = Na_2C_6H_6O_7 + 2H_2O + 2CO_2$. Ayrılan karbon qazı içkiləri qazlaşdırır.

Köhnə kəlamların doğruluğunu təsdiq edən belə oxşar misallardan çox göstərmək olar. Müasir kimyaçıların 99%-dən çoxu bütün reaksiyaları məhz məhlullarda aparırlar. Əlkimyanın əsas məsələlərindən biri əbəs yerə alkaqestin – istənilən maddənin həll ola biləcəyi "universal həlledicinin kəşfi" sayılmırdı. İnsanlar başa düşəndə ki, belə bir maddə mövcud ola bilməz, alkaqestin axtarışı dayandırıldı. Çünki bu maddəni saxlaya

Şirin çay içən hər kəsə məlumdur ki, şəkər qaynar suda əla həll olur.

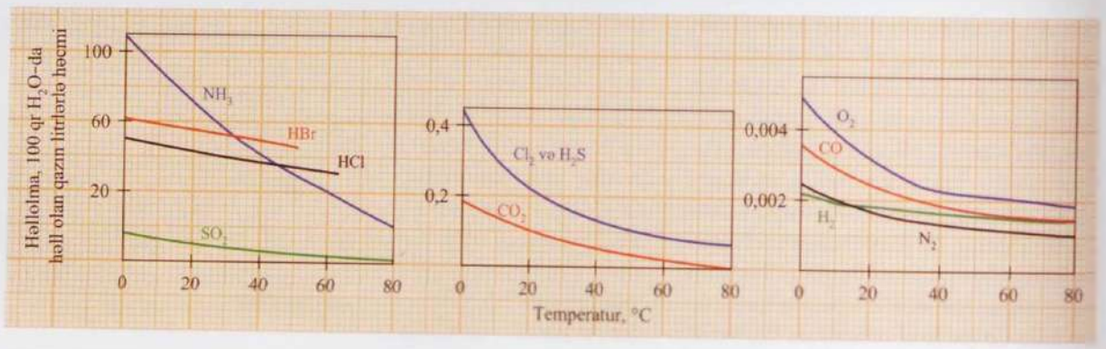


bilən qab yoxdur, axı o, qabı da həll etməliydi. Düzdür, çox geniş yayılmış elə bir maddə var ki, o universal həlledici olmaq üçün namizəd göstərilə bilər. Bu, adi sudur. Bəzi maddələrin suda həll olması çox böyükdür. Hamıya məlumdur ki, suda yaxşı həll olan şəkərdir – 100 q qaynar suda təqribən yarım kiloqram şəkər həll olur. Suda həllolma qabiliyyətinə görə rekord yeri, yəqin ki, stibium-xlorid $SbCl_3$ tutur: hətta 100 q buzda 602 q, 40°C temperaturlu suda isə 1362 q bərk $SbCl_3$ həll olur.



Duzların və qələvilərin temperaturdan asılı olaraq suda həll olması.

Atmosfer təzyiqində qazların temperaturdan asılı olaraq suda həll olması. ▼



Analitik kimyaçılara yaxşı məlumdur ki, hətta şüşə də suda az miqdarda həll olur. Əgər həvəngdəstədə şüşə tozunu su ilə qarışdırsaq, fenolftalein iştirakında narıncı rəngə boyanır. Bu isə qələvi mühit olduğunu göstərir. Deməli, şüşə suda qismən həll olmuş və məhlula qələvi keçmişdir (kimyaçılar bu prosesi əbəs olmayaraq şüşənin qələviləşməsi adlandırırlar).

Bax elə buna görə də suyun dəqiq fiziki xassələrini ölçmək üçün mütləq təmiz su almaq çox çətindir.

SOYUĞU VƏ QAYNAMANI MÜŞAHİDƏ EDİRƏM

Məhlulların ən qəribə xassələrindən biri qışda küçədə müşahidə etmək olar: çoxdan yağmış qar və buzun üzərinə duz səpsək, hətta güclü şaxtada belə onlar əriyirlər. Bu ona görə baş verir ki, duzun suda məhlulu təmiz suya nisbətən daha aşağı temperaturda donur. Buzu adi xörək duzu -21,2°C temperaturda, kalsium-xlorid isə -55°C-də temperaturda "əridir".

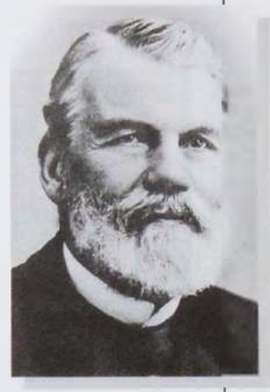
1788-ci ildə ingilis fiziki və kimyaçısı və hərbi həkim Çarlz Blaqden (1748-1820) "Bəzi maddələrin suyun donma temperaturunu aşağı salma qabiliyyətlərini tədqiq edən təcrübələr" məqaləsini dərc etdi. O müəyyən etdi ki, məhlulun donma temperaturunun azalması



ΔT_d həll olan maddənin kimyəvi təbiətindən asılı deyil, amma onun qatılığından asılıdır: $\Delta T_d = Kc$, burada K – verilmiş həlledicisiyə xas olan donma sabitidir, c – 1000 q həlledicidə həll olan maddənin molları ilə ifadə olunmuş qatılığıdır. Bu ifadə təkcə su üçün deyil, başqa həlledicilər üçün də məhlulun kiçik qatılıqlarında doğrudur. K sabiti 1000 q həlledicidə 1 mol hər hansı maddəni həll etdikdə donma temperaturunun neçə dərəcə azaldığını göstərir. Su üçün bu sabit 1,85°C, benzol üçün -5,1°C, tsikloheksan üçün -20°C, kamfora üçün (ərinmiş halda) -40°C-dir. Fransız fiziki və kimyaçısı Fransua Raul (1830-1901) 1885-ci ildə müxtəlif həlledicilərlə dəqiq tədqiqatlar apararaq ΔT_d-nin qiymətindən istifadə edərək müxtəlif maddələrin molekul kütləsini təyin etməyi təklif etdi. O bu metodu *krioskopiya* (*yun.* "krios" – "soyuq" və "kepio" – "baxıram", "müşahidə edirəm") adlandırmışdır.

Krioskopiya metodu alimlərə yeni birləşmələrin quruluşunu tapmağa çox kömək edir. Krioskopiya yolu ilə molekulyar kütləni tapmaqla kimyaçılar maddənin quruluşu haqqında böyük əminliklə fikir söyləyə bildilər. İsveç fiziki və kimyaçısı Svante Avqust Arreniusun (1859-1927) laboratoriyasında minlərlə krioskopik tədqiqatlar aparılmışdı. Ona görə də laboratoriyada belə bir zarafat edilirdi: Avropada yenə də buz dövrü başlandı.

Qış dövründə daxili yanma mühərriklərini soyutmaq üçün su əvəzinə *antifrizlərdən* (*yun.* "anti" – "əks" və "freeze" – "donmaq" deməkdir) istifadə olunur. Ən geniş yayılmış antifriz su və etilenqlikol $OH–CH_2–CH_2–OH$ qarışığı əsasında hazırlanır (-13,2°C-də donur). Etilenqlikolun qatılığını artırmaqla məhlulun donma temperaturunu tədricən aşağı salmaq olar. Qarışıqda kütləcə 60% etilenqlikol olarsa, donma temperaturu -49,3°C olur. Məlumdur ki, məhlullar təmiz həlledicisiyə nisbətən aşağı temperaturda donur, amma yüksək temperaturda qaynayır. Qaynama temperaturunun artmasını göstərən bərabərlik də belədir: $\Delta T_q = Ec$. Burada yalnız sabitin mənası fərqlidir. E – 1000 q həlledicidə 1 mol maddə həll etdikdə, qaynama temperaturun neçə dərəcə c artığını göstərir. Belə ölçmələrlə də müxtəlif maddələrin molekulyar kütləsini təyin etmək olar. Bu metod *ebulioskopiya* metodu adlanır (*lat.* "ebullire" – "qaynamaq" deməkdir). Ebulioskopiya metodu krioskopiyaya nisbətən az dəqiqdir. Çünki, ebulioskopiya sabiti krioskopiya sabitindən kiçik olur. Su üçün E = 0,51°C, benzol üçün -2,5°C, tsikloheksan üçün -2,8°C-dir.



F.M.Raul.



Okean sularında həll olmuş duzlar buzun donma temperaturunu aşağı salır.

MƏHLUL – İDEAL QAZDIR?





Osmos təzyiqi tərəvəz və meyvələrin yetişən vaxtı suyu özlərinə çəkməyə kömək edir.

Botanika kitablarında belə bir təcrübə təsvir olunur: Yerkökünün enli hissəsində onun oxu boyunca deşik açıb ora duzlu su olan şüşə borucuq yerləşdirək, sonra yerkökünü distillə edilmiş suyuna salaq. Bir az keçdikdən sonra görərik ki, borucuqdakı su qabdakına nisbətən daha yuxarıya qalxır. Belə çıxır ki, yerkökü nasos rolunu oynayır. Bu hadisə *osmos* adlanır (*yun.* "osmos" – "təkan", "təzyiq" deməkdir) və müxtəlif qatılıqlı iki məhlul (və ya məhlul və təmiz həlledici) yarımkeçirici arakəsmə ilə – membranla ayrıldığı zaman baş verir. Bu membran ona görə yarımkeçirici adlanır ki, həlledici molekullar bu membrandan keçir, həll olan maddəni isə buraxmır. Nəticədə, həlledici molekullarının qatılığı az olan məhluldan (həlledici molekulu çox olan) qatılığı çox olan məhlula (həlledici molekulu az olan) istiqamətlənmiş axını baş verir.

Osmos hadisəsini ilk dəfə fransız təbiətşünası rahib Jan Holle (1700-1770) müşahidə etmişdir. O, qabı çaxır spirti ilə doldurmuş, ağzını membranla sıx bağlamış (membran donuzun sidik kisəsinin bir parçası olmuşdur) və su olan çənə batırmışdır. Su spirt olan qabın daxilinə keçir və orada elə təzyiq yaradır ki, kisə dolur və partlayır. Holledən sonra çoxlu oxşar təcrübələr aparılmışdır ki, bunlarla əsasən bioloqlar maraqlanırdılar. Xüsusən müəyyən olundu ki, yerkökündə (və digər bitkilərdə) bitki hüceyrələrinin divarları membran rolunu oynayır. Hüceyrə şirəsində həll olmuş müxtəlif qidalı maddələr var. Məhz ona görə də su xaricdən hüceyrəyə daxil olur və onu "tonusda" saxlayır. Əgər məhlulun qatılığı hüceyrədən kənarda hüceyrə daxilindəkindən böyük olarsa, onda su əks istiqamətə – hüceyrədən xaricə hərəkət edəcək. Əgər limon parçasına şəkər, doğranmış kələmə duz səpsək, həm limon, həm də kələm "şirə ifraz edəcək". Hamıya məlum olan misal: əgər çayda gözü açıq üzsək, gözə şirin su keçər və sanci hiss olunar (gözdə duzun qatılığı çay suyundan çoxdur). Duzlu dəniz suyunda osmos baş vermir, çünki dəniz suyunda və insan gözündəki duzun qatılığı yaxındır. İndi aydındır ki, niyə kartofdan kəsilmiş kubik şirin suda şişir, az duzlu suda – dəyişmir, çox duzlu suda isə büzüşür. Bu səbəbdən şirin suda olan balıqlar dənizdə, dənizdəkilər isə çayda yaşaya bilmirlər.

Həlledicinin membrandan istiqamətlənmiş axını hər hansı xarici qüvvə tarazlaşdırana qədər davam edir. Su sütunu ilə borucuqda yaranmış təzyiq *osmos təzyiqi* adlanır. Osmos hadisəsinin kəsilməsi üçün məhlula göstərilməli olan təzyiq elə bu təzyiqdir. Osmos təzyiqini ölçmək çətin deyil. İlk dəfə belə təcrübəni 1826-cı ildə fransız bioloqu Anri Dyutroşe (1776-1847) aparmışdır. Bu termini də o daxil etmişdir, amma hadisənin həqiqi səbəbini bilməmişdir. Dyutroşe müəyyən etmişdir ki, osmos təzyiqi məhlulun qatılığı ilə düz mütənasibdir.

XIX əsr üçün böyük təzyiq diapazonunda (bir neçə atmosfer təzyiqə qədər) ən dəqiq ölçmələri 1877-ci ildə alman kimyaçısı və botaniki Vilhelm Pfeffer (1845-1920) aparmışdır. Onun təcrübələrində membran kimi buğa kisəsinin pərdəsi və ya şirələnməmiş gil qablar (səthində şirə olan keramika su buraxmır) işlənilmişdir. Pfeffer qabları su ilə islatmış, qırmızı qan duzunun $K_3Fe(CN)_6$ məhlulu ilə doldurmuş və mis kuporosu məhluluna salmışdır. Bu zaman qabın məsamələrində həll olmayan $Cu_3[Fe(CN_6)]_2$ yarımkeçirici membran əmələ gəlir.

Niderland kimyaçısı Yakob Hendrik Vant-Hoff Pfefferin nəticələrindən istifadə edərək, 1887-ci ildə osmos təzyiqinin məhlulun qatılığından asılılıq formulunu çıxarmışdır. O elə ideal qazın təzyiqi ilə eynidir: $p = cRT$, burada p – osmos təzyiqi, c – 1 *l* məhlulda həll olan maddənin molu, T – temperaturdur. Bu onu göstərir ki, məhlulun osmos təzyiqi ədədi qiymətcə ideal qaz halında həmin temperaturda məhlulun həcminə bərabər həcm tutan maddə molekullarının yaratdığı təzyiqə bərabərdir.

Beləliklə, məhlulun osmos təzyiqini ölçməklə onun mol qatılığını və uyğun olaraq həll olan maddənin molekulyar kütləsini təyin etmək olar. Deməli, osmos təzyiqi daha bir üsulla naməlum maddənin molekulyar kütləsini təyin etməyə imkan verir. Bu metod yüksək molekul kütləli biomolekullar üçün əlverişlidir. Belə ki, o, daha həssasdır: 0,1%-li şəkər məhlulunun osmos təzyiqi $7 \cdot 10^3$ Pa (təqribən 0,07 atm)-dır. Su sütunu bu təzyiqdə 70 sm qalxır.

OSMATİKLƏR KİMLƏRDİR?

Hansısa müəllim leksiyada məşhur ingilis alimi Con Dalton haqqında danışmışdır. Lektor sözarası yada salır ki, müşahidəçil insan olan Dalton ilk dəfə olaraq özünün də əziyyət çəkdiyi görmə xəstəliyini təsvir edir. İndi belə insanları daltoniklər adlandırırlar.

Bu leksiyada iştirak edən tələbələrdən birinə imtahan biletində "Osmos təzyiqi" sualı düşür. O, cavab verir: "Osmos – təkcə məşhur alim deyil, həm də çox müşahidəçi insan olmuşdur. O, özünün əziyyət çəkdiyi xəstəliyi təsvir etmişdir. İndi belə insanları osmatiklər adlandırırlar". Yazıq tələbə osmosu astma ilə dəyişik salmışdır.



Y.X.Vant-Hoffun "Fiziki kimyadan məruzələr"in fransız nəşrindəki portreti. 1900-cü il.

YAKOB HENDRİK VANT-HOFF (1852-1911)

1901-ci il dekabrın 10-da Stokholm filarmoniyasının konsert zalı dolu idi. Həmin gün İsveç kralı ilk dəfə olaraq kimya, fizika, həmçinin fiziologiya və tibb üzrə Nobel mükafatlarını təqdim edirdi. Kimyadan 1№-li mükafatı "məhlullarda osmos təzyiqi və kimyəvi dinamika qanunlarının kəşfinə görə" Niderland alimi Yakob Hendrik Vant-Hoff almışdır. Onun laureat diplomunda da belə yazılmışdır. Bu kəşf fiziki kimyanın vacib bölməsi olan məhlullar nəzəriyyəsinə böyük töhfələr verdi. XIX əsrin sonlarında məhlulların tədqiqilə çoxlu görkəmli alimlər, o cümlədən D.İ.Mendeleyev məşğul olmuşdur. Ona görə yaxşı olardı ki, Vant-Hoffa Nobel mükafatının "verilmə formulunda" daha dörd söz yazılardı: "Stereokimyanın əsasını qoyduğuna görə".

1874-cü ildə onun kitabçası işıq üzü gördü. Həcmi kiçik olsa da, çox uzun adı vardı – "Üzvi birləşmələrin kimyəvi konstitusiyası və optiki fırlanma qabiliyyətləri arasındakı münasibət qeydinin əvəzinə fəzada müasir kimyəvi quruluş formullarının işlənilməsinin təklif edilməsi". Əsas məqsəd belədir: üzvi birləşmələrin quruluş formulları müstəvi deyil, fəza təsvirli olmalıdır. Bu prinsip stereokimyanın (*yun.* "stereos" – "fəza" deməkdir) molekuldakı atomların fəzada yerləşməsi haqqında təlimin əsasını qoydu.

Vant-Hoffun müəyyən etdiyi kimi, karbon atomundakı dörd valentlik düzgün tetraedrin təpələrinə yönəlmişdir. Əgər molekulda karbon atomları dörd müxtəlif atom və ya atom qrupları ilə birləşibsə, tetraedr asimmetrik olur. Tetraedrik model çoxlu üzvi birləşmənin fəza quruluşunu əyani təsvir etməyə imkan verdi. Beləliklə, kimya "üçölçülüyə keçdi".

Bir dəfə Vant-Hoff demişdir: "Mən incəsənəti sağlam fantaziya yaratmaq kimi dərindən fikirləşməyi nəzərdən keçirirəm. Alimə əvvəlcə ruhlanmaq (təb), sonra isə dözüm lazımdır". Bu keyfiyyətlər ona "karbon atomunun tetraedrik obrazını" yaratmağa kömək etdi.

1936-cı ildə akademik Nikolay Nikolayeviç Semyonov Vant-Hoffun "Kimyəvi dinamikadan oçerklər" işinin (1884-cü il) rus dilinə nəşrinin ön sözündə yazmışdı: "İnsan biliyinin inkişaf yolunu dönüş nöqtəsi kimi (mərhələ kimi) qeyd edən kitablardan biridir. Alim kitabda kimyəvi kinematikanın əsas postulatlarını dəqiqliklə ifadə etmişdir. "Sağlam fantaziyanın yaranması" Vant-Hoffa belə bir nəticəyə gəlməyə kömək etdi: Qaz qanunları ilə ifadə olunan qazların xassələri duru məhlullarda da ödənir. Ona görə də osmos təzyiqi sabit temperaturda qatılıqla (Boyl qanununa oxşardır), sabit qatılıqda isə temperaturla (Gey-Lüssak qanununa oxşardır) düz mütənasibdir. Vant-Hoffun osmos təzyiqi qanunu həll olan maddənin molekulyar kütləsini dəqiq təyin etmək üçün metod yaratdı. Məhlulların miqdarı nəzəriyyəsi güclü təkan aldı – onlarda termodinamikanın riyazi aparatı geniş tətbiq olunmağa başlandı.

Svante Avqust Arrenius.

MENDELEYEV ARRENİUSA QARŞI

Krioskopiya, ebulioskopiya və osmos hadisələrinin tədqiqi kimyaçılara çox qiymətli məlumatlar verdi. Ancaq bəzi hallarda heç bir nəzəriyyə ilə uyğunlaşmayan qəribə nəticələr alınırdı. Məs., xörək duzunun duru məhlulunda "molekulların" sayı NaCl formulu ilə hesablanmışdan 2 dəfə, $CaCl_2$ məhlulunda 3 dəfə çoxdur və s. Belə fərz etmək olardı ki, göstərilən birləşmələr suda həll olan zaman bir neçə hissəciyə parçalanır, kimyaçıların dililə desək, dissosiasiyaya uğrayır (*lat.* "dissociatio" – "parçalanma", "ayrılma"). Bu hadisə, xüsusi halda ammonium xloridin qızdırılması zamanı müşahidə olunur: buxarlanma ilə yanaşı, onun iki molekula dissosiasiyası baş verir: $NH_4Cl = NH_3 + HCl$. Qızdırılma zamanı parçalanmanın səbəbini asan izah etmək olar: dissosiasiya üçün lazımı olan enerji istilik enerjisi hesabına ödənir. Suda otaq temperaturunda duzun həll olması zamanı enerjinin haradan götürüldüyünü heç kim izah edə bilmirdi. Məhlulun temperaturu çox vaxt demək olar ki, dəyişmirdi. Bundan başqa bəzi maddələrin suda həll olması zamanı güclü qızma da müşahidə olunurdu.

1887-ci ildə Arrenius sulu məhlulların elektrik keçiriciliklərini tədqiq edərkən belə bir fərziyə irəli sürdü ki,

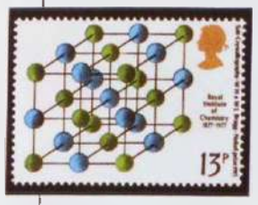


məhlulda bəzi maddələr yüklü hissəciklər – ionlar şəklində olurlar. Bu hipoteza bir tərəfdən bəzi müəyyən maddələrin (elektrolitlərin) məhlullarının niyə elektrik keçirdiyini, digər tərəfdən isə məhlulda niyə hissəciklərin sayının artdığını izah etdi. Ölçmələr göstərdi ki, ionlara tam parçalanma yalnız duru məhlullarda baş verir. Elektrolitlərin yüksək qatılıqlı məhlullarında ionlara parçalanma qismən baş verir.

Alimlərin əksəriyyəti məhlullarda dissosiasiya ideyasını qəbul etmirdilər. Axı XIX əsrin sonlarında ionların neytral atomlarından fərqini tam başa düşmürdülər. Natrium-xloridin suda ayrı-ayrı natrium və xlor ionları şəklində mövcud olmalarını qəbul etmək mümkünsüz görünərdi: məlumdur ki, natrium su ilə şiddətli reaksiyaya daxil olur, xlor məhlulu isə parlaq-yaşıl rəng olub, zəhərlidir. Arrenius öz fikirlərini dissertasiya işində yazmış və buna görə də onun mənfi rəy alması təəccüblü deyildi.

Arreniusun ən barışmaz əleyhdarlarından biri onun "məhlulların" fiziki nəzəriyyəsindən fərqli olan "kimyəvi" nəzəriyyənin banisi D.İ.Mendeleyev idi. Arrenius nəzəriyyəsinə görə sulu məhlullar ionların və suyun mexaniki qarışığıdır. Mendeleyev isə ondan fərqli olaraq qəbul edirdi ki, məhlulda həll olan və həlledici arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir baş verir. 1889-cu ildə Mendeleyev Rusiya Fiziki Kimya Cəmiyyətinin jurnalında dərc olunan "Həll olan maddənin dissosiasiyası haqqındakı qeydlər" məqaləsində elektrolit məhlullarında ionların mövcudluğu faktına şübhə ilə yanaşırdı. O yazırdı: "Məhlulları başa düşmək üçün olanların hamısını saxlamaq lazımdır, mənə belə gəlir ki, zəif məhlullar əmələ gələn zaman elektrolitlərin ionlara dissosiasiyası hipotezini kənara qoymaq lazımdır". Mendeleyevin Arreniusu tənqid edərkən səhvə yol verməsinə baxmayaraq, onun fikirlərində də həqiqət var idi: həll olan maddələr həqiqətən də çox vaxt həlledici ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Arreniusun tərəfdarları və əleyhdarları arasındakı mübahisələr illərlə çəkdi. Elmdə, həmişə olduğu kimi, fizika və kimya nəzəriyyəçiləri arasındakı kəskin mübahisədə hər iki tərəf haqlı çıxdı. İonlar və həlledici molekulları arasındakı çox güclü kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı ayrılan enerji elektrolitlərin kristal qəfəslərini dağıtmağa sərf olunur. Məs., xörək duzu halında belə olur. Sulu



Natrium-xloridin belə möhkəm kristal qəfəsi su molekulları ilə ionların hidratlaşması nəticəsində dağılır.



Ammonium-nitratın həll olması hiss olunacaq dərəcədə istiliyin udulması ilə müşayiət olunur. Su ilə isladılmış ammonium-nitrat olan stəkan taxta oturacağa elə möhkəm yapışır ki, onu qoparmaq mümkün olmur.



MƏHLUL MEXANİKİ QARIŞIQ DEYİL!

Məhlul əmələ gələn zaman həlledici və həll olan maddə molekullarının sadəcə olaraq qarışmadığını çoxlu təcrübələrlə nümayiş etdirmək olar. Məs., yodun benzində, CCl_4 və digər inert həlledicilərdə məhlulu yod buxarları kimi eynilə bənövşəyi rəngdə olur. Benzolda, spirtdə və digər həlledicilərdə o qəhvəyi rəngdə (yod tinkturası kimi), polivinil spirtinin $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ suda məhlulunda parlaq göy rəngdə (bu məhlul tibdə "yodhinol" adı ilə dezinfeksiyaedici məhlul kimi istifadə olunur) olur. Bax nə maraqlıdır: yodun "rəngbərəng" məhlullarında kimyəvi qabiliyyəti eyni deyil. Qəhvəyi məhlulda yod, bənövşəyi məhluldakına nisbətən aktivdir, mislə sürətlə reaksiyaya girir. Bu onunla izah olunur ki, yod molekulları həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olub yodun daha aktiv olduğu kompleks əmələ gətirir.

Həlledicinin təsirindən öz reaksiyaya girmə qabiliyyətini dəyişən yeganə maddə yod deyil. Kükürdün karbon sulfiddə CS_2, benzolda C_6H_6 və piridində C_5H_5N məhlulları civə və gümüşlə müxtəlif sürətlə reaksiyaya daxil olur (reaksiya nəticəsində Ag_2S və HgS alınır). Belə həlledicilər təkcə həll olan maddələrin sərbəst hərəkət etmək (sonralar məlum oldu ki, ionların da) və onların toqquşması üçün lazım olan inert mühit deyil: həlledicilər kimyəvi reaksiyanın gedişinə qoşula bilərlər.



Yodun suda, etanolda, benzolda və karbon tetraxlorda məhlulu.

məhlullarda bu enerji hidratlaşma enerjisi adlanır (*yun.* "hidor" – "su" deməkdir) və çox böyük qiymətlər ola bilir. Cl^--nin hidratlaşma enerjisi 352 kC/mol, Na^+ ionunun 423 kC/mol, H^+ ionunun 1109 kC/mol, Ca^{2+} ionunun 1615 kC/mol,



Məhlullar və elektrokimyəvi nəzəriyyələr sahəsində mütəxəssis olan akademik Vladimir Aleksandroviç Kistyakovski (1865-1952) rus təbiətşünas və həkimlərin XI qurultayındakı çıxışını çox gözəl sözlərlə bitirdi: "Bizim ənənələr nə qədər əziz olsa da, biz elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin tərəfdarları ilə eyni sırada olmalıyıq".

HƏLLOLMA HASİLİ NƏDİR VƏ YA İONLAR NECƏ SƏYAHƏT EDİRLƏR

Pis həll olan duzların duru məhlullarında bərk kristal çöküntü və məhluldakı ionlar arasında tarazlıq yaranır: kristaldan ionların bir qismi fasiləsiz olaraq məhlula keçir, həmin miqdar ion isə məhluldan çöküntüyə qayıdır. Əgər məhluldakı ionların qatılığının hasilini tapsaq, həllolma hasili adlanan sabit bir kəmiyyət (verilmiş temperaturda) alınar, o hh ilə ifadə olunur. $BaSO_4$ üçün: hh=$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ (kvadrat mötərizələr 1 litr məhluldakı ionların molu ilə ifadə olunmuş qatılığı göstərir). Əgər məhlulda bir neçə kation və anion əmələ gəlirsə, onda qatılıqlar uyğun dərəcəyə qədər qüvvətə yüksəldilir. Məs., PbI_2 üçün hh = $[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$.



Gümüşün xlorid, bromid və yodid çöküntüləri.

Əgər çöküntü üzərindəki kation və anionun qatılığını kəskin aşağı salsaq, çöküntü həll olmaya başlayacaq, yəni məhlula ion hasilinin sabit qalması üçün ionların yeni porsiyalarını göndərəcək. İonların qatılığını azaltmaq üçün bir neçə üsul vardır. Bəzi ionları qaz halında olan maddəyə çevirməklə məhluldan çıxarmaq olar; məs., $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$ (ona görə də az həll olan karbonatlar, xüsusi halda, tabaşir turşularda yaxşı həll olur). Bəzi ionları uyğun reagentlərlə az həll olan birləşməyə çevirməklə bunu etmək olar: $OH^- + H^+ = H_2O$ (ona görə də az həll olan metal hidroksidlər turşularda həll olur). Nəzəri olaraq, duzları onun məhlulundakı ionlarından heç olmasa birinin qatılığını azalda bilən maddə tapmaqla həll etmək olar.

Bu mülahizələri gümüş ionunun iştirak etdiyi effektiv çevrilmə zəncirinə əsasən izah etmək olar. Gümüşün tipik həllolmayan birləşmələrinin hh-ni yazaq və çöküntü üzərindəki məhlulda gümüş ionlarının qatılığını hesablayaq:

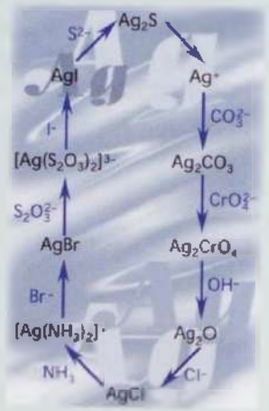
Gümüş birləşməsi	hh	$[Ag^+]$, mol/l
Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$	$2{,}54 \cdot 10^{-4}$
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$
$AgOH(Ag_2O)$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-50}$	$5{,}0 \cdot 10^{-17}$

Artıq ilk maddə Ag_2CO_3 suda praktiki həll olmur. Əgər sarımtıl Ag_2CO_3 çöküntüsü üzərindəki rəngsiz məhlula bir neçə damcı kalium-xromat K_2CrO_4 məhlulu əlavə etsək və qarışığı qarışdırsaq, Ag_2CO_3 çöküntüsü dərhal itər və tünd-qırmızı Ag_2CrO_4 çöküntüsü əmələ gələr. Bu ona görə baş verir ki, Ag_2CO_3 çöküntüsü üzərindəki Ag^+ ionları xromat ionları ilə daha az həll olan birləşməyə keçir. Məhluldakı Ag^+ ionunun əvəzinə çöküntüdən yenisi daxil olur və dərhal xromat ionları ilə "zəbt olunur". Sonda karbonat çöküntüsündə olan Ag^+ ionlarının hamısı yeni çöküntünün – gümüş xromatın tərkibinə keçir.

Analoji olaraq gümüş xromatı daha az həll olan tünd-qəhvəyi rəngli Ag_2O çöküntüsünə, sonra isə daha az həll olan ağ rəngli AgCl çöküntüsünə çevirmək olar. İndi isə AgCl-a az miqdar ammonyak məhlulu əlavə etsək, çöküntü dərhal həll olacaq: Ag^+ ionları ammonyak molekulları ilə davamlı $[Ag(NH_3)_2]^+$ tərkibli kompleks əmələ gətirir.

Ancaq məhlulda yenə də az miqdar sərbəst gümüş ionları olur, ona görə də kalium yodid əlavə etdikdə, ammonyak kompleksi dağılmağa başlayır, Ag^+ ionlarının yeni porsiyaları ayrılır. Onlar isə dərhal AgBr çöküntüsünə keçir. Onu da həll etmək üçün daha güclü kompleks əmələgətirici axtarırlar. Buna misal, natrium tiosulfatdır – $Na_2S_2O_3$. Onun anionu məhlulda ammonyaka nisbətən $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ tərkibli daha davamlı kompleks əmələ gətirir. Məhz buna görə də natrium-tiosulfat fotoqrafiyada gümüş bromidi həll etmək üçün istifadə olunur.

Tiosulfat iştirakında da məhlulda daha az miqdarda sərbəst gümüş ionları qalır, amma onun qatılığı məhlula kalium yodid əlavə etdikdə, AgI-in hh-nin qiymətinə bərabər hasilin alınmasına imkan verir; bu duz isə sarı rəngli çöküntü şəklində ayrılır. İndi isə növbə yodidə çatdı. Bromidə nisbətən onu həll etmək daha çətindir – çöküntü üzərindəki Ag^+ ionlarının qatılığı daha azdır. Əgər çöküntüyə natrium-sulfid məhlulu əlavə etsək, o, dərhal qaralar: gümüşün daha az həll olan duzu – Ag_2S çökər.



Sulfiddən gümüşü məhlula keçirmək üçün nitrat turşusundan istifadə etmək olar: $3Ag_2S+8HNO_3=6AgNO_3+2NO+3S+4H_2O$. Dövrə qapandı: gümüş yenə də yaxşı həll olan duz-nitrat şəklindədir. Beləliklə, gümüş ionunun çöküntüdən məhlula və əksinə, səyahəti başa çatdı.

Al^{3+} ionunun 4800 kC/moldur. Müqayisə üçün, xlor molekulunda xlor atomları arasındakı rabitəni qırmaqdan ötrü "cəmi" 242 kC/mol enerji tələb olunur. Elektrolit kristallarında kation və anionu ayırmaq üçün böyük enerji tələb olunur (bu kristal qəfəs enerjisi adlanır) – NaCl üçün 788 kC/mol, LiF üçün 1044 kC/mol, $CaCl_2$ üçün 2240 kC/mol və s. Əgər məhlul əmələ gələn zaman kation və anionun hidratlaşma enerjilərinin cəmi kristal qəfəsin enerjisindən böyükdürsə, həllolma məhlulun qızması ilə; kiçikdirsə, məhlulun soyuması ilə müşahidə olunur. Ona görə də LiCl, susuz $CaCl_2$ və çoxlu digər maddələrin suda həll olması zamanı məhlul qızır, KCl, KNO_3, NH_4NO_3 və digər bəzi maddələrdə isə soyuma müşahidə olunur. Soyuma bəzi hallarda o qədər güclü ola bilər ki, məhlul hazırlanan stəkan xaricdən şehlə örtülə bilər və ya quru dayağa dönə bilər.

İONLAR ÜÇÜN "KÜRK"

Sulfat turşusunun durulaşması zamanı istilik effektlərinin tədqiqi heyranedici nəticələr verdi. Məlum oldu ki, sulfat turşusunu nə qədər çox durulaşdırsan, bir o qədər çox istilik ayrılar. Hətta 1 mol H_2SO_4-ə 500 min mol su molekulu düşən halda da, H^+ və SO_4^{2-} ionlarının hidratlaşması başa çatmır. İş ondadır ki, hər bir ionun ətrafında çox böyük sayda su molekullarından ibarət çox təbəqəli sfera olur.

Kimyaçılar bu təbəqəni obrazlı şəkildə ionun "hidrat kürkü" adlandırırlar. I təbəqənin molekulları mərkəzi iona tərəf güclü zərb olunurlar, II təbəqənin molekulları isə I təbəqənin molekullarına nisbətən zəif cəzb olunurlar və s. Onların məhlul boyunca həmişə "öz ardınca daşıdıqları" bu "kürk" qaz molekulları kimi sərbəst hərəkət edə bilmirlər. Qatı məhlullarda məhz "kürkün", kation və anionlar arasındakı daha güclü qarşılıqlı cəzb etmənin olması elektrik keçiriciliyi, dissosiasiya dərəcəsi və məhlulların digər xassələrinin miqdarı təyini zamanı çətinlik törədir.

TƏKCƏ SUDA YOX

Məhlullar yalnız suda olmur. Məs., maye ammonyakda bəzi maddələrin məhlulları maraqlı xassələrə malik olur. Belə ki, maye ammonyakda suya nisbətən duzların iştirakı ilə kimyəvi reaksiyalar çox vaxt başqa cür gedir: bunun əsas səbəbi ayrı-ayrı maddələrin suda və ammonyakda müxtəlif cür həll olmalarıdır. Maye ammonyakda turşu – əsas xassələri də fərqlidir. Ona görə də sulu məhlullarda ağıla gəlməyən bəzi reaksiyalar ammonyak həlledicisində baş verir. Məs., $Ba(NO_3)_2 + 2AgCl = BaCl_2 + 2AgNO_3$; $2NH_3 + 6K + 6KNO_3 = 6KOH\downarrow + N_2\uparrow + 6KNO_2 + 3H_2\uparrow$; $2K + 2CO = K_2C_2O_2$. Axırıncı birləşmə üçqat asetilen rabitəsinə və K^+O^-–C≡C–O^-K^+ quruluşuna malikdir.

Qələvi metalların maye ammonyakda məhlulları da çox qeyri-adidir. Onlar gözəl göy rəngə malik olub, cərəyanı yaxşı keçirirlər. Qatılığı 3 mol/l-dən çox olan məhlulları qeyri-metallar adlandırırlar: onlar qızılı bürüncə çalan aydın metal parıltısına malikdirlər. Litiumun ammonyakda qatı məhlulu – adi şəraitdə ən yüngül mayedir, 20°C-də onun sıxlığı 0,48 q/sm^3-dir.



Suda məhlulda hər bir ion sıx "hidrat kürkü" ilə örtülmüşdür. Qeyri-üzvi ionlardan H^+ ionu H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$ və s. ionları əmələ gətirməklə çox güclü hidratlaşır.

Əgər iki əridilmiş metalı qarışdırsaq, alınan mayeni də məhlul adlandırmaq olar. Sulu məhlullarda olduğu kimi, ikinci komponentin əlavə olunması "həlledicinin" ərimə temperaturu aşağı salır. Bu hadisədən asan əriyən lehim (lehimləmə üçün istifadə olunan materiallar) sənayesində istifadə olunur. Onlardan ən məşhuru üçdə bir ərintisidir. Bu ərintidə 2/3 hissə qalay və 1/3 hissə qurğuşun var. Təmiz qalay 232°C-də, qurğuşun 327°C, ərintiləri isə 177°C-də əriyir. 80% kalium və 20% natriumdan ibarət ərinti 10°C-də əriyir və atom reaktorlarında istilikdaşıyıcı kimi istifadə olunur. Civənin tallium ilə qarışığı (8,5% Tl) -60°C-dən aşağıda donduğuna görə aşağı temperaturlu termometrlər üçün uyğundur.

Amma həmişə belə olmur. Əgər iki metalın atom radiusları az fərqlənirsə (15%-dən az), bu metalların ərimə tem-

Duzların suda və maye ammonyakda həll olmaları kəskin fərqlənir. NH_3 25°C-də 100 q suda həll ola bilər:

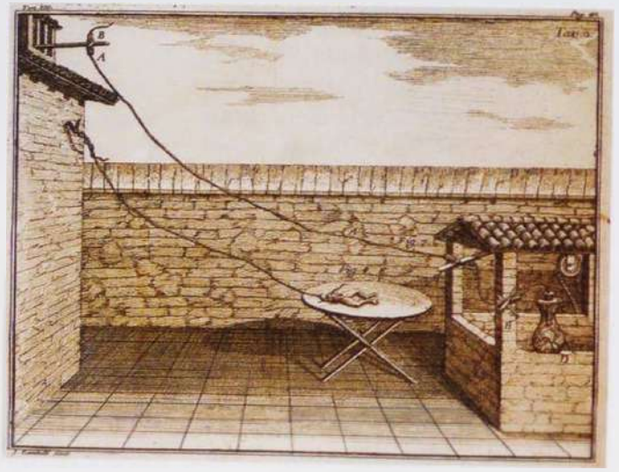
NH_4NO_3	389,6 q,
$NaNO_3$	97,6 q,
KNO_3	10,4 q,
NaCl	3,0 q,
NaI	161,9 q,
NaF	0,35 q.

peraturları 27%-dən az fərqlənirsə, maye ərintinin donması zamanı iki metal atomlarının maye halda olduğu kimi, bərk halda da bərabər "paylandığı" bərk məhlul əmələ gəlir. Bərk məhlulun ərimə temperaturu iki metalın ərimə temperaturlarının arasında yerləşir və onların hansı nisbətdə qarışdırılmalarından asılıdır. İki metalın bərk məhlulunun elektrik keçiriciliyi hər bir komponentin ayrılıqdakından az, bərkliyi isə çox olur. Bundan dəmir pulların (misin nikellə və sinklə bərk məhlulu), zərgərlik məmulatlarının (qızılın gümüşlə, mislə, palladiumla, platinlə bərk məhlulları) hazırlanmasında istifadə olunur.

MADDƏ VƏ ELEKTRİK

XVIII əsrin sonunda İtaliya alimləri Lyuici Qalvani (1737-1798) və Alessandro Volta ilk dəfə olaraq kimyəvi cərəyan mənbəyini yaratdılar. Bəşər tarixində bu kəşflə yeni era – elektrik erası başladı.

Qalvani və Voltanın işlərinə qədər laboratoriyada elektriki yalnız bir üsulla – bir maddəni digərinə sürtməklə almaq olurdu. Sürtünmə zamanı ən yaxşı kəhrəba elektrikləşirdi. Kəhrəba yunanca "electron"dur. Elə bu maddə elektrikə ad vermişdir. Elektrostatika elmi yarandı, yeni qanunlar, məs., Kulon qanunu kəşf edildi. Statik yüklərin köməyilə elektrikin müxtəlif maddələrə təsirini öyrənmək mümkün deyildi, ona görə də sabit cərəyan mənbəyi tələb olunurdu.



L.Qalvaninin təcrübəsi. Qravüra. 1791-ci il.

LYUİCİ QALVANİ MƏHZ NƏYİ KƏŞF ETDİ?

Fizioloq Qalvani bir dəfə həmişəki kimi qurbağadan preparat hazırlayırdı və çılpaq sinirli pəncə dərisini öz laboratoriya stolunun üstünə qoymuşdu. Bu stolun üzərində statistik elektrik almaq üçün lazım olan cihaz – elektrofor maşını vardı. Qalvaninin aspirantlarından biri təsadüfən pəncə dərisi preparatının sinirinə polad cərrah bıçağının ucu ilə toxunur. Bu zaman onun əzələsi intensiv olaraq yığılmağa başlayır. Bu o zaman baş verirdi ki, elektrofor maşınında qığılcım çıxırdı. Qalvani təcrübəni dəfələrlə təkrar etdi. O, dəfələrlə cərrah bıçağının ucu ilə çılpaq sinirə toxunur, bu anda onun assistenti elektrofor maşınında boşalma edirdi. Hər dəfə qurbağanın əzələləri yığılırdı. Qalvaninin sözlərinə görə, "qeyri-adi cəhdlə alışır, böyük istəklə bu hadisəni tədqiq etmək və onda gizlənənləri işığa çıxarmaq istəyirdim".

Alimin müşahidə və təsvir etdiyinə oxşarı ildırım vaxtı radioqəbuledicəyə qulaq asdığımız anda baş verir: elektrik boşalması (ildırım) elektromaqnit dalğaları əmələ gətirir, radioqəbuledicidə onlar elektrik siqnallarına çevrilərək, gurultu (səs-küy) yaradırlar. Qalvani təcrübəsində ildırım rolunu elektrofor maşınının boşalması, antena rolunu cərrah bıçağı, qeyd edən cihaz (çox həssas)

– qurbağanın pəncə dərisi oynayırdı. Əlbəttə ki, o bu haqda bilmirdi: elektromaqnit dalğalarının ötürülməsi təcrübələri yüz illər sonra aparıldı.

Qalvani polad naqili öz evinin balkonuna uzatdı, ondan qurbağa preparatını asdı, onun pəncə dərisinə digər uzun naqil bağladı və ucunu su olan quyuya atdı. Tufan yaxınlaşanda, xüsusən də ildırım çaxanda əzələlər dəfələrlə güclü sıxıldı. Tezliklə o başa düşdü ki, çoxlu təcrübələri yalnız "atmosfer elektrikinin" dəyişməsi ilə izah etmək olmaz. Qalvani evdə bu təcrübələri təkrar edərək müəyyən etdi ki, əzələlərə taxılmış iki metal naqil bir-birinə toxunduqda qurbağanın əzələlərinin qısalması baş verir.

Alim başa düşürdü ki, yeni bir hadisəni kəşf etmişdir və onu izah etmək lazımdır. İlk növbədə bu suala cavab vermək lazım idi: İki metal naqildən ibarət olan dövrənin qapanması zamanı əzələlər niyə qısalır, qısalmaya səbəb qıcıqlandırıcı nədir? Qalvani düzgün cavab verdi: Bu elektrikin təsirindən baş verir. O öz nəticəsini sadə və ağıllı təcrübə ilə təsdiq etdi: əgər təcrübədə metallar arasına izolyator qoysaq (şüşə boru, yun sap) əzələlərin qısalması baş vermir. Amma aydın deyildi ki, cərəyan mənbəyi nədir? Alim qəbul edirdi ki, cərəyan mənbəyi elə qurbağa pəncəsidir. Qalvani nəzəriyyəsinə görə istənilən orqanizm, canlı toxuma cərəyan verir, metal naqillər isə adi naqil rolunu oynayır. "Heyvan" cərəyan nəzəriyyəsi məntiqli görünür, axı bəzi növ balıqlar məlumdur ki, elektrik yaradırlar – elektrikli anqvil və elektrikli skat belə balıqlardandır.



Alessandro Volta.



1991-ci ilin italyan markasında L.Qalvani öz cihazı ilə verilmişdir. Əlamətdar haldır ki, marka təkcə Qalvani kəşfinin 200-illiyinə deyil, orada yazıldığı kimi, həm də "radionun 100-illiyinə də həsr edilmişdir".

VOLTA BATAREYALARININ YARADILMASI

Qalvanidən sonra tədqiqat estafetini onun həmvətəndaşı fizik Volta qəbul etdi. Qalvaninin təcrübələrini təkrar edərək Volta əvvəlcə "heyvan" cərəyan nəzəriyyəsilə tam həmfikir oldu. Ancaq sonralar o qeyd edirdi: əgər qurbağa preparatının pəncəsinə iki tərəfdən eyni metaldan olan naqillə toxunduqda əzələlərin reaksiyası çox zəif olur. Əgər pəncələrə müxtəlif metallarla toxunsaq isə çox güclü olacaq. Bu müşahidə Qalvani nəzəriyyəsilə uzlaşmırdı. Volta müxtəlif metalların kontaktında elektrikin yaranması fikrinə gəldi. Qurbağa pəncələri isə elektrik cərəyanının təbii indikatoru rolunu oynayır. O qeyd edirdi ki, indikator kimi təkcə qurbağa pəncəsi deyil, təcrübə aparanın dili də ola bilər. O, dilinin ortasına qızıl və ya gümüş pul qoydu, dilinin ucu ilə qalay və ya qurğuşun lövhəyə toxundu. İki metal naqil vasitəsi ilə kontakt olan kimi ağızda turş dad hiss olunur. Dildə metalların yerini dəyişdikdə qələvilərə xas acılıq müşahidə olunur. "Kontakt" cərəyanının mövcudluğuna əsaslanaraq Volta cərəyan mənbəyinin yaradılmasının mümkünlüyü fikrinə gəldi. Müxtəlif metallar-

ÇOXLU NƏHƏNG BATAREYA

Voltanın kəşfi tezliklə çoxlu alimləri cəlb etdi, çünki bu kəşf kimyəvi təcrübələr də daxil olmaqla uzunmüddətli müxtəlif təcrübələri aparmağa imkan verirdi. Əvvəllər, yeganə cərəyan mənbəyi kimi elektrofor maşınları istifadə olunanda çox təcrübələri aparmaq mümkün deyildi. Voltanın kəşfi haqqında müsbət rəylər dolaşırdı. Məs., onun tərcümeyi-halını yazan fransız fiziki Dominika Fransua Araqo (1786-1853) yazırdı: Mis, sink və nəm mahud hazırlanmış sütunlar. Təcrübədən asılı olmayaraq bu kombinasiyadan nə gözləmək olar? Bu yığım qəribədir və yəqin ki, təsirsizdir, bu sütun az miqdar maye ilə ayrılmış müxtəlif metallardan düzəlib və sanki mərmidir. Hətta teleskop və buxar maşını daxil olmaqla, insan belə qəribə şey kəşf etməmişdir.

Bir çox laboratoriyalarda fiziklər arasında qiyabi yarış başlandı – kim daha güclü qalvanik batareya qurar? Voltanın kəşfi xəbərini ilk dəfə İngiltərədə bildilər: 1800-cü il martın 20-də ixtiraçı London Kral Cəmiyyətinin prezidenti Cozef Benksə (1743-1820) yazdığı məktubda müxtəlif konstruksiyalı qalvanik elementlər təsvir etmişdi. Benks öz həmkarlarını bu məktubla tanış etmiş və həmin ilin aprelin sonunda Entoni Karleyl (1768-1840) ardıcıl birləşmiş 17 ədəd sink dairəsi və xırda puldan (o vaxtlar bu pulları 14,1 q kütləli 925 əyarlı gümüşdən kəsirdilər) Volta sütunu hazırlamışdır. Sonralar batareya elementlərinin sayı 36-ya qədər artırılmışdır. Elə ilk təcrübədə suyun parçalanması nəticəsində qazların ayrılması müşahidə olunurdu.

Məşhur ingilis fiziki Hemfri Devi Volta tərəfindən hədiyyə olunmuş batareya ilə təcrübələr aparırdı. Sonralar o ammonyakın sulu məhlulu ilə ayrılmış mis və sink lövhələrdən daha güclü konstruksiyasını hazırladı. Əgər ilk batareyası 60 elementdən ibarət idisə, bir neçə ildən sonra 1000 elementdən ibarət oldu.

Daha nəhəng batareyanı Devidən çox əvvəllər öz-özünə öyrənmiş rus fiziki Vasili Vladimiroviç Petrov (1761-1834) qurmuşdur. Peterburq təbii cərrahiyyə akademiyasının professoru burada həmin dövr üçün çox zəngin fiziki kabinet qurdu, bunun üçün o fiziki cihazlar kolleksiyasını əldə etdi. Petrov 1802-ci ildə 4200 mis və sink lövhədən ibarət qalvanik batareya qurdu.

Diametrləri 4 sm-ə yaxın olan metal dairələri arasında ammonium-xloridlə isladılmış kartonlar qoyulurdu. Voltadan fərqli olaraq "Petrov sütunları" quru dar taxta qutularda üfüqi yerləşir. Batareya mis pərçimlərlə ardıcıl birləşmiş üçmetrəli sıradan ibarət idi. Nəzəri olaraq 2100 mis-sink cütündən qurulmuş belə qurğu 2500 Volt gərginlik verə bilər. Batareyaya qulluq etmək çox çətin idi. Təcrübə boyu lövhələr oksidləşirdi, onları təbii ki, əllə vaxtaşın təmizləmək lazım gəlirdi. Bir işçi bir saata 40 lövhə təmizləyə bildiyindən, batareyanın sonrakı təcrübəyə hazır olması üçün həmin işçiyə iki həftə lazım gəlirdi.



Bunsen elementi.



Qalvanik batareya.

Petrov öz nəhəng batareyasından istifadə edərək çoxlu təcrübələr apardı: o cərəyanla müxtəlif maddələri, o cümlədən üzvi birləşmələri, həmçinin metal oksidlərini – civə, qurğuşun və qalay oksidlərini parçaladı. O, 1803-cü ildə dünyada ilk dəfə olaraq elektrik qövsünü aldı və onun praktik tətbiqini tapdı (metalları əritmək, böyük ərazini güclü işıqlandırmaq).

Petrovun işləri XIX əsrin əvvəllərində onu tanınmış alimlərdən biri etdi. O, 1803-cü ildə Peterburq Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü, 1809-cu ildə isə akademiki seçildi. Alimin müasirləri fizikin gözəl müəllimlik qabiliyyətini qeyd edirdilər. Tibbi-cərrahiyyə akademiyasının rəhbərliyi isə alimin əməyini qiymətləndirmədi (yəqin ki, səbəb burada onun "aşağı əsilli" olmasıdır. Petrov Belqorod quberniyasında keşiş ailəsində anadan olmuşdur). 1827-ci ildə onu fizika kabinetinin rəhbərliyindən azad etdilər. Petrovun yalnız rus dilində dərc olunmuş işləri xarici ölkələrə çıxa bilmədi. Ona görə də fiziklərin çoxu elə hesab edirdilər ki, elektrik qövsünü ilk dəfə Devi almışdır, hətta fizika dərsliklərində o Volta qövsü adlanırdı.

Fiziklər ən güclü batareya yaratmaq üçün uzun müddət yarışdılar. Öz aralarında birləşən qalvanik elementlərin "rekord" sayı yəqin ingilis Corc Zinqerə aiddir. O, 1813-cü ildə 20 min gümüş-sink cütündən ibarət batareya yaratdı. Amma daxili müqavimətin çox böyük olması hesabına suyu parçalamaq üçün lazım olan cərəyanı verə bilmədi.

dan olan lövhələrdə bir-birilə birləşmiş eyni cütün elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) çox kiçik idi. Ona görə də Volta bir-birilə ardıcıl birləşmiş bir neçə cütdən batareya qurdu. O, müxtəlif metallar arasında hər hansı duzun məhlulu olduqda EHQ-nin artdığını qeyd etdi.

Volta metalları *I növ*, duz məhlullarını isə *II növ naqillər* adlandırdı və belə bir qanun ifadə etdi: sistemdə ən azı 2 birinci növ və onları ayıran II növ naqil olmalıdır. O yeni cərəyan mənbəyini *qalvanik* cərəyan mənbəyi (Qalvaninin şərəfinə) adlandırdı.

Volta qalvanik elementlərin ilk variantında metal kimi mis və ya gümüş, digər metal kimi qalay və ya sink, ayırıcı material kimi duzlu su ilə islanmış dəri və ya karton götürmüşdür. Voltanın "fincanlardan tac" adlanan ilk batareyası bir-birilə dövrə üzrə birləşmiş, içərisində iki lövhə – mis və sink lövhə salınmış isti duz məhlulu olan bir neçə fincandan ibarətdir. Hər bir fincanın mis lövhəsi qonşu fincanın sink lövhəsilə birləşib. Yalnız sonda artıq qalan mis və sink lövhələr qapanmır, onlar batareyanın çıxışlarıdır (bu çıxışlar sonralar qütblər adlandırıldı).

O, 1799-cu ildə Volta sütunlarını qurdu. Bu kalium qələvisi hopdurulmuş karton, mis və gümüş qutulardan ibarət idi. Sonra Volta gümüş qutuları sinklə, kartonu isə mahudla əvəz etdi. Nəticədə rahat kompakt batareya alındı.

Volta müəyyən etdi ki, mis və sink olduqda "güclü", mis və gümüş olduqda isə zəif batareya alınır. O, müxtəlif naqillərlə təcrübə apararaq, onları Volta sırasına (indi onu gərginlik sırası adlandırırlar) düzdü. Bu sırada metallar bir-birindən nə qədər çox uzaqdırsa, onlardan düzəldilmiş cərəyan mənbəyinin boşalması daha çox olar. Bununla da ilk dəfə olaraq maddənin kimyəvi təbiəti və elektrik arasında əlaqə tapıldı.

VOLTA SÜTUNLARI – DAİMİ MÜHƏRRİKDİRMİ?

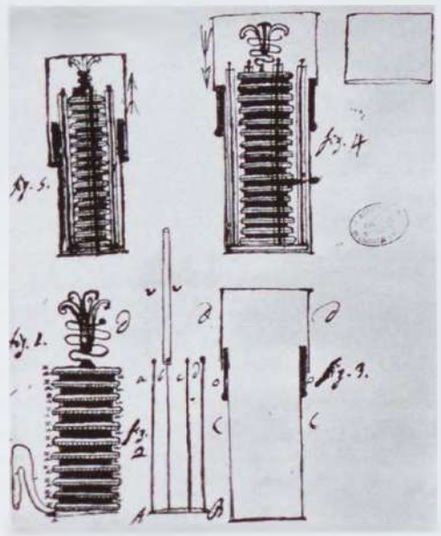
Volta hesab edirdi ki, qalvanik elementlərdə elektrikin yaranma səbəbi iki müxtəlif metalın kontakta girməsidir, onların özlərində isə heç bir dəyişiklik baş vermir.

Aydındır ki, belə olan halda element daimi işləməlidir. Praktikada daimi işləyən heç bir element alınmamışdır, onların hamısı gec və ya tez işini dayandırır.

Digər tədqiqatçılar qeyd edirdilər ki, işləyən qalvanik elementlərdə kimyəvi proseslər baş verir. Xüsusi halda, Volta sütunu işləyən zaman xlorid turşusundakı sinkin səthi korroziyaya uğrayır. Bununla da sübut olundu ki, I və II növ keçiricilərin, yəni elektrod və məhlul sərhədində kimyəvi reaksiya baş verir və bu elektrik enerjisinin yaranma mənbəyidir. Bu prosesləri tənliklərlə göstərmək olar: $M \rightarrow M^{+} + e^{+}$ və ya $M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$.

Beləliklə, qalvanik element – kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə çevrildiyi qurğudur. Bu halda da enerjinin saxlan-

EHQ – xarici yüklənmə olmadıqda cərəyan mənbəyinin gərginliyidir.



Volta sütunları. A.Voltanın əlyazmasından çertyoj.



Hemfri Devi.

ması qanunu ödənilir: kimyəvi reaksiya bitdikdən sonra cərəyan kəsilir.

Elektrik enerjisinin kimyəvi mənbəyi yarandıqdan sonra yeni elm – elektrokimya yarandı və sürətlə inkişaf etməyə başladı. Müxtəlif ölkə laboratoriyalarındakı alimlər qalvanik batareyalar qurur, müxtəlif maddə məhlullarından cərəyan buraxılır və harada nə baş verdiyini maraqla izləyirdilər. Bu yolda çoxlu vacib təcrübi kəşflər alındı; məs., müəyyən olundu ki, adi çay suyundan cərəyan buraxdıqda naqillərdə hidrogen və oksigen ayrılır, qələvi metalların duzlarının suda məhlulları hidrogen ayrılmaqla parçalanır bir qütbdə qələvi alınır və hidrogen ayrılır, digər qütbündə turşu alınır və oksigen ayrılır.

Həmin dövrdə elektrokimyəvi işlərdən ən əhəmiyyətli nəticəsi ingilis kimyaçısı Hemfri Devinin nəm qələvilən parçalamasıdır ki, bu zaman onlardan yeni element kalium və natrium alınır. Buna qədər heç kim və heç bir üsulla kalium və natrium hidroksidlərini elementlərə parçalaya bilməmişdi. Sonralar Devi elektroliz ilə barium, kalsium, stronsium, maqnezium və boru almışdır.

SULU MƏHLULLARDA ELEKTROLİZ

Sənayedə elektrolizdən müxtəlif məhsulların alınmasında geniş istifadə olunur. Temperaturu və cərəyan şiddətini tənzimləməklə bu prosesin sürətini və istiqamətini müəyyən etmək olar. Sulu məhlulların elektrolizilə çoxlu miqdarda hidrogen və oksigen, xlor və xlordioksid, natrium hidroksid, xloratlar (xlorat turşusunun $HClO_3$ duzları), perxloratlar (perxlorat turşusunun $HClO_4$ duzları), bəzi metallar – mis, qurğuşun, qalay, kobalt, nikel və s. maddələr alınır. Elektrolitik metodla qiymətli metallardan, nikeldən, xromdan dekorativ və qoruyucu təbəqələr alırlar (qalvanik örtük). Ərintilərin elektrolizindən qələvi və qələvi-torpaq metalları, alüminium, maqnezium və s. alınır. Üzvi kimyada bəzi birləşmələr katodda reduksiya və ya anodda oksidləşmə ilə əmələ gəlir (bu hallarda su həlledici kimi götürülmür).

Sulu məhlulların elektrolizinin əksər prosesinin mexanizmi çox çətin ola bilər. Xarici gərginlik mənbəyi elektronları anoddan katoda keçirir, ona görə də katoda elektronların birləşdirilməsi reaksiyası (reduksiya), anoda isə elektronun verilməsi reaksiyası (oksidləşmə) baş verir. Əgər elektrodlarda oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verməsə, məhluldan ümumiyyətlə cərəyan keçməz. Axı məhz elektrod reaksiyaları zamanı elektronlar katoddan məhlula, məhluldan isə anoda keçir və elektrik dövrəsi qapanır. Məhlulda isə cərəyan elektronlarla deyil, ionlarla daşınır.

Metal duzlarının suda məhlullarının elektrolizi zamanı metal ionları reduksiya olunub, sərbəst metal verə bilərlər. Elektrodlara yüksək gərginliyin verilməsi mümkün olduğuna görə katod ən güclü reduksiyaedici, anod isə ən güclü oksidləşdiricidir. Bütün metalları bu üsulla məhluldan ayırmaq olmaz. Daha aktiv metallar su ilə reaksiyaya daxil olduqlarına görə məhlulda ola bilmir. Katodda metal ionlarından başqa su molekulları da reduksiya oluna bilir: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. Reduksiya qabiliyyətinə görə su molekulları Al^{3+} və Zn^{2+} ionları arasında yerləşir. Ona görə də aktiv metalların duzlarının elektrolizi (litiumdan alüminiuma qədər, alüminium daxil olmaqla) zamanı katodda metal əvəzinə yalnız hidrogen ayrılır.

Mn^{2+}-dən Pb^{2+} qədər olan kationlar metalın ayrılması ilə reduksiya olunur. Əgər bu metalların məhlulda qatılığı azdırsa, katodda metalla eyni zamanda çox və ya az miqdarda hidrogen ayrılır.

Gərginlik sırasında hidrogendən sonra yerləşən kationlar elektroliz zamanı asan reduksiya olunur, bu zaman su reduksiya olunmur. Əgər məhlulda müxtəlif metal duzları varsa, onda metal ionlarının bərabər qatılığı halında ilk növbədə göstərilən sırada sağda olan metalın ionu reduksiya olunur.

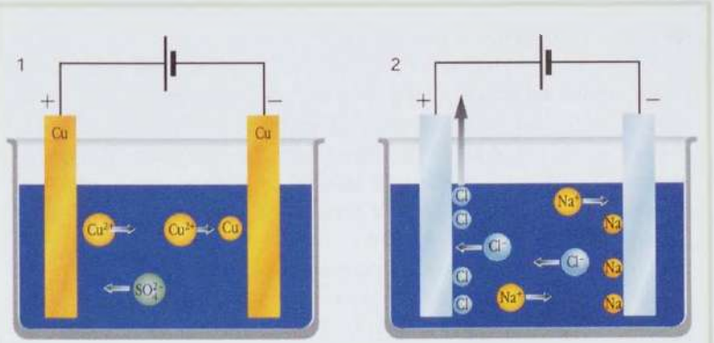
Əgər məhlulda H^+ ionlarının qatılığı çox böyük olan sərbəst turşu varsa, ilk növbədə, H^+ reduksiya olunur. Neytral məhlullarda H^+ ionlarının qatılığı o qədər kiçikdir ki, (təqribən 10^{-7} mol/l) onların reduksiya sürəti su molekulunun reduksiya sürətindən çox kiçikdir.

Katod reduksiyasının bəzi prosesləri qeyri-adidir. Misal – $SbCl_3$ məhlulunun elektrolizilə partlayıcı stibiumun alınmasıdır. Katodda metal parıltılı gümüşü-ağ rəngli maddə çökür; onun sıxlığı (5,8 q/sm^3) adi stibiumun sıxlığından (6,65 q/sm^3) kiçikdir. Stibiumun bu modifikasiyası sürtünmədən və zərbədən partlayaraq adi stibium tozuna çevrilir.

ELEKTROLİZİN SİRLƏRİ

Elektrik cərəyanı keçdikdə məhlulda nə baş verir? Elektrik maddə ilə necə bağlıdır? Niyə suyun elektrokimyəvi parçalanması zamanı hidrogen və oksigen ayrı-ayrı qütblərdə ayrılır?

Bu suallardan çoxunu görkəmli ingilis fiziki və kimyaçısı Maykl Faradey izah etdi. O, ilk olaraq, müxtəlif mənbələrdən alınan elektrikin eyni təbiətli olub-olmamağını aydınlaşdırdı. O, müəyyən etdi ki, maddələrin sürtünməsi zamanı yaranan elektrik (məs., elektrofor maşınında), qalvanik batareyalardakı elektrik,



1. $CuSO_4$ məhlulunun mis elektrodlarla elektrolizi. Katodda mis ayrılır, anodda isə material həll olur.
2. NaCl ərintisinin elektrolizi. Katodda natrium, anodda xlor ayrılır.

Sulu məhlulların elektrolizi zamanı anodda daha mürəkkəb və müxtəlif proseslər baş verir. Anodda, adətən, oksigenli turşu anionları oksidləşmir: SO_4^{2-}, NO^{3-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} və s., onların əvəzinə su molekulları oksidləşir və oksigen ayrılır: $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$. Neytral məhlullarda bu proses hidroksid-anionlarının oksidləşməsinə ($4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$) nisbətən böyük sürətlə baş verir. Axırıncı reaksiya OH^- ionlarının qatılığı daha yüksək olduqda, yəni qələvi məhlullarının elektrolizində üstünlük təşkil edir. Bəzi anionlar, məs., SO_3^{2-} anodda sulfat-anionuna asan oksidləşir. Məhlulda sulfat ionlarının qatılığı çox böyük olduqda (500 q/l-dən böyük), onların da anodda oksidləşməsi mümkündür: $2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}$.

Sənayedə peroksodisulfat (nadsulfat) turşusunun ($H_2S_2O_8$) qatı sulfat turşusu məhlulunun elektrolizindən alınması bu reaksiyaya əsaslanır. Nadsulfat turşusu və onun duzları əsasında hidrogen-peroksid adlanır. Natrium-tetraboratın $Na_2B_4O_7$ (bura) analoji elektrolizilə borun peroksid birləşməsi – natrium peroksiborat NaH_2BO_4 əmələ gəlir. Onu yuyucu və dezinfeksiyaedici maddələrə ağardıcı kimi əlavə edirlər.

Sulu məhlullarda hidrogen-halogenid turşularının anionları (F^--dən başqa) anodda asan oksidləşərək, uyğun halogenlər əmələ gəlir. Onlar sərbəst şəkildə ayrıla bilər və ya məhlul qarışdırıldıqda başqa maddələrlə reaksiyaya daxil ola bilər. Xörək duzunun suda məhlulunun katod və anodu arasında qarışmağa mane olan məsaməli diafraqması olan qabda elektrolizi zamanı katodda $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$, anodda isə $2Cl^- - 2e = Cl_2$ reaksiyası baş verir. Xlor bu üsulla alınır (eyni zamanda hidrogen). Əgər katod və anod fazalarını ayırmasaq, məhlul qarışacaq, alınan xlor katod ətrafında toplanan qələvi ilə reaksiyaya daxil olacaqdır. Xörək duzu məhlulunun 0°C-də elektrolizi zamanı natrium-hipoxlorit NaOCl, yüksək temperaturda isə natrium xlorat $NaClO_3$ əmələ gəlir.

İndiyə qədər inert elektrodlarda (qrafit, titan, platin və s.) gedən reaksiyalara baxdıq. Kimyəvi aktiv anodlarda (həll olan) gedən elektroliz proseslərində həll olan maddə əvəzinə anod özü həll olur; məs., $Cu - 2e = Cu^{2+}$. Natrium-sulfat kimi duzların elektrolizi zamanı reaksiya su molekulunun oksidləşməsinə nisbətən sürətlə gedir və anodda oksigen ayrılmır.

Mis duzu məhlullarının (xüsusi halda $CuSO_4$) mis elektrodları ilə elektrolizi xüsusi praktik maraq daşıyır. Bu halda anodda mis oksidləşir və məhlula ion şəklində keçir, katodda isə həmin ionlar reduksiya olunur və metal şəklində elektrodun üzərinə çökür. Misin anoddan katoda "qovulması" heç də mənasız deyil. Filizlərdən əritməklə ayrılan misdə çox vaxt qatışıqlar olur. Bu misdən anod düzəldib və elektrokmyəvi üsulla ($CuSO_4$ məhlulundan) katoda "qovşaq" metal təmizlənir (elektrolitik saflaşdırma). Bir çox hallarda, məs., naqillərin hazırlanmasında yüksək təmizlikli mis tələb olunur. Anoddan məhlula keçməyən, anod şlamı adlanan qarışıq da istifadə olunur. Anod şlamı çox vaxt qiymətli metallarla (həmçinin qızılla) zəngin olur və onların ayrılması ən azı misin təmizlənməsi işinin xərclərini ödəyir. Sənayedə digər həll olan anodlardan da istifadə olunur. Dəmir və manqan ərintisinin anod həll olması ilə kalium-permanqanat almaq olar.

MAYKL FARADEY (1791-1867)

O, universitet bitirməmişdi, bu dahi hər şeyi özü öyrənmişdi. Cildləmə emalatxanasında işləyən bu cavan dağılmış böyük həcmli kitabları qaydaya salırdı. Bu kitabların arasında kimya və fizikadan da kitablar olurdu. Maykl Faradey bu kitabları oxuyaraq, bu elmlərin ilk anlayışlarını öyrənirdi. O, Hemfri Devinin açıq mühazirələrinə gedirdi. Devi hər şeylə maraqlanan bu gəncə xüsusi qayğı ilə yanaşdı və 1813-cü ildə öz laboratoriyasına assistent qəbul etdi. Bu şagird öz müəllimini qabaqlayanlardan biri oldu. 1825-ci ildə o, Devini laboratoriya direktoru vəzifəsində əvəz etdi, bir il əvvəl isə London Kral Cəmiyyətinin üzvü oldu.

Faradey XIX əsrin görkəmli alimlərindən biri kimi tarixə daxil oldu. Məşhur rus fiziki Aleksandr Qriqoryeviç Stoletov yazırdı: "Yer üzü Qalileydən sonra belə istedad və bir beynin məhsulu olan çoxlu sayda kəşf görməmişdi, çətin ki, yaxın vaxtlarda da digər Faradey görsün".

Onun yaradıcılığının ilk dövrü əsasən kimya ilə bağlı olmuşdur. Onun aldığı nəticələrin siyahısı çox zəngindir. Faradey qazların sıxılmasını təkmilləşdirərək maye halda xlor, hidrogen-sulfid, karbon dioksid, ammonyak və azot dioksid aldı. O, 1825-ci ildə şam qazından benzolu ayırdı və mühüm xassələrini öyrəndi. Azot və hidrogendən ammonyakın alınmasında uğursuzluqla rastlaşsa da, ilk dəfə olaraq, katalitik reaksiyaları tədqiq etdi.

Faradey 1833-1834-cü illərdə yeni kimyəvi bölmənin – miqdari elektrokimyanın əsasını qoyan elektroliz qanunu ifadə etdi. Onun tərəfindən mühüm elektrokimyəvi terminlər – elektroliz, elektrolitlər, elektrodlar (katod və anod), ionlar (kation və anion) daxil edildi.



Onun təcrübi ustalığı və intuisiyası çox yüksək olmuşdur. O, mürəkkəb cihazlar qurmuşdu. Alman təbiətşünası Qerman Helmholun qeyd etdiyi kimi: "Bir neçə naqil və bir neçə köhnə taxta və dəmir parçaları ona dahi kəşflər etməyə imkan verirdi".

Faradey XIX əsrin ortalarında elektrik və maqnetizm arasındakı qarşılıqlı əlaqə ilə ciddi məşğul olmağa başladı. O, fiziki tədqiqatlara başladı və burada o, inqilab etdi. Faradey 1831-ci il avqustun 29-da elektromaqnit induksiyası hadisəsini kəşf etdi və ondan sonra həmişə öz nəticələrini London Kral Cəmiyyətinə təqdim etdi. Nəticədə, bu materiallardan böyük həcmli, üç cildli "Elektrikdən təcrübi tədqiqatlar" kitabı alındı. O, elektrik və maqnit qüvvə xətləri anlayışlarını izah etdi, "maqnit sahəsi" terminini, yəni əslində ilk dəfə olaraq sahə anlayışını elmə gətirdi. Albert Eynşteynin sözlərinə görə, "Elektrik hadisələrinin təsvirində hadisənin mahiyyətini nə yük, nə də hissəciklər deyil, yüklər və hissəciklər arasındakı fəzanın daşımasını anlamaq üçün elmi qabaqgörənliyin ilahi vergisinə sahib olmaq lazımdır".

O, bunlardan başqa paramaqnetizm və diamaqnetizmi kəşf etdi, polyarlaşma müstəvisinin maqnit sahəsində fırlanmasını tapdı, dielektrik nüfuzluğu anlayışını daxil etdi, voltmetr və transformatoru kəşf etdi. Onun ideyaları elektrik mühərriklərinin və dinama-maşınlarının yaranmasına kömək etdi.

Bir sözlə, Faradey kimyaçıdan çox insan biliyini yüksək səviyyədə zənginləşdirən fizikdir. Müasir nəzəri və təcrübi kimya Maykl Faradeyin elmə gətirdiyi kəşflərin sahəsində geniş inkişaf etmişdir.

maqnitoelektrik, "heyvan" cərəyanı (məs., elektrikli skatdan alınan), istilik elektriki öz təbiətinə görə eyni olub, miqdarına, gücünə və gərginliyinə görə fərqlənirlər.

Faradey yeni elm üçün uğurlu terminlər seçdi. Faradeyə görə elektrokimyəvi parçalanma prosesi – *elektroliz* – *elektrodlarda* baş verir (*yun.* "elektron" və "xodos" – "yol" deməkdir). Məhlulda elektrik *ionlarla* daşınır (*yun.* "ion" – "gedən" deməkdir): müsbət yüklü ionlar (*kationlar*) mənfi yüklü elektroda – *katoda* (*yun.* "katod" – "aşağıya yol" deməkdir), mənfi yüklü ionlar (*anionlar*) müsbət yüklü elektroda – *anoda* (*yun.* "anod" – "yuxarıya yol" deməkdir) tərəf istiqamətlənir.

Faradeyin terminologiyasından istifadə edərək, xörək duzu ərintisinin elektrolizini belə təsvir etmək olar. Ərintidə olan Na^+ və Cl^-, uyğun olaraq katoda və anoda tərəf hərəkət edir. Anodda Cl^- ionları öz elektronlarını itirərək, Cl_2 qazına keçir. Katodda Na^+ ionu elektron birləşdirərək natrium metalına keçir.

Faradeyin əsas xidməti, onun adını əbədiləşdirən işi keçən elektrik miqdarı ilə ayrılan maddə miqdarı arasındakı əlaqəni tapmasıdır. O sübut etdi ki, suyun elektrolizi zamanı ayrılan hidrogen və oksigen qazlarının həcmi keçən elektrik miqdarı ilə düz mütənasibdir, nə gərginlikdən, nə də məhlulun tərkibindən (əlbəttə ki, əgər həll olan maddə deyil, su parçalanırsa) asılı deyil. Faradey qeyd etdi ki, bu asılılıq o qədər dəqiqdir ki, ayrılan qazın həcminə görə keçən elektrikin miqdarını tapmaq olar. Faradey bu asılılığın vacibliyini hiss edərək, onun universallığını yoxladı və müəyyən etdi ki, halogenlər ayrılan halda da doğrudur. Ona görə də o bunu bütün elektroliz hallarına aid etdi.

Sonra Faradey belə bir vacib sual qoydu: eyni bir elektrik miqdarı keçirdikdə müxtəlif maddələr hansı nisbətdə ayrılırlar? Bu suala Faradey təcrübi olaraq cavab verdi. O, parçalana bilən müxtəlif maddələr olan vannaları (kalium-

Edisonun digər kəşfinin – elektrik lampalarının 50 illiyinə həsr olunmuş marka.



ELEKTROKİMYƏVİ SAYĞAC

İndiki zamanda sərf olunan elektrik enerjisi hamımıza məlum olan sayğaclarla ölçülür. Ondan nə qədər çox elektrik keçərsə, disk bir o qədər çox fırlanar və sayğacın göstəricisi də yüksək olar. Müasir cihaz kilovat-saatla (kVt · s) dərəcələnib. XIX əsrin 80-ci illərində məşhur amerikan ixtiraçısı Tomas Alua Edisonun (1847-1931) fikirləşdiyi ilk elektrosayğac isə başqa cür idi. Bu cihazda elektroliz prinsipindən istifadə olunurdu. Həmin dövrlərdə gərginliyi 110 V olan sabit cərəyandan istifadə olunurdu. Edison öz elektrik kompaniyasının hər bir sifarişçisi üçün sink sulfatın sulu məhluluna salınmış iki sink lövhəsi olan ebonit qutu yerləşdirirdi. Cərəyan keçdikdə sink anoddan katoda doğru daşınır və nəticədə lövhələrin kütləsi dəyişirdi. Hələ 1833-1834-cü illərdə Faradey müəyyən etmişdir ki, sink duzu məhlulundan 96500 KCl (bu Faradey ədədi adlanır, onun dəqiq qiyməti 96484,6 kl/mol-dur) elektrik keçdikdə katodda 32,7 q sink metalı, yəni 0,5 mol Zn (çünki Zn^{2+} – +2 yüklü iondur) ayrılır. Lövhənin kütləsinin dəyişməsinə görə istifadəçinin elektrik enerjisindən necə istifadə etməsini müəyyən edirdilər.

Bütün cərəyanı elektrokimyəvi vannadan keçirmək sərfəli deyil: vanna tez qızır, sink anodu isə tez sərf olunurdu. Ona görə də Edison hər bir vannaya paralel olaraq neyzilberdən (mis, nikel və sink qarışığı) düzəldilmiş eni 6 sm-ə yaxın, qalınlığı isə 0,25 mm olan şunt qoşurdu. Elektrikin 99%-i şuntdan, 1%-i isə vannadan keçirdi. Bir problem isə onda idi ki, havanın temperaturu artdıqca, vannadakı məhlulun elektrik keçiriciliyi artırdı. Bu istifadəçiyə yox, kompaniyaya sərfəliydi (sayğac lazım olandan çox göstərirdi). İxtiraçı Edison bu problemi asanlıqla aradan qaldırdı: hər bir elektrokimyəvi vannaya müqaviməti dəqiq bilinən mis naqildən yumaq birləşdirdi. Vannadakı məhluldan fərqli olaraq, misin müqaviməti temperatur artdıqca artırdı. Beləliklə, rejimin temperaturunun dəyişməsi məhlulun və yumağın elektrik keçiriciliyinə "müxtəlif istiqamətlərdə" təsir edir; nəticədə sayğacın ümumi müqaviməti temperaturun artması ilə sabit qalır. Nəhayət, sayğacın çox soyuq havada öz keyfiyyətini itirməməsi üçün, vannanı qızdırmaq üçün xüsusi qurğu kiçik lampanı işıqlandırırdı.

Ayda bir dəfə elektrik istifadəçiləri gəzib, əvvəlcədən çəkilmiş yeni katod lövhələrini sayğaca qoyur, işlənilmiş lövhələri isə mərkəzə aparırdı. Orada onu yuyub, qurudub çəkirdilər. Sonra isə sərf olunan elektrik enerjisinə görə, onda qəbul olunmuş amper-saatla (1 A · s = 3600 A · san = 3600 Kl) qəbz yazırdılar.

"Boston Edison" elektrik kompaniyasının 1888-ci ildə 900 belə elektrik enerjisi sayğacı vardı. Kompaniyada iki elektrik və üç "əlaltı uşaq" işləyirdi. Mərkəzi stansiyanın istehsal etdiyi enerji ilə bütün istehlakçıların elektrokimyəvi vannalarının sayğaclarının göstəriciləri cəmi 3%-dən az fərq verirdi. Bu dəqiqlik kompaniya sahiblərini razı salırdı.



M.Faradeyin laboratoriyası. Qravüra. XIX əsr.

yodid məhlulu, xlorid və sulfat turşuları, qurğuşun-yodid və qurğuşun-xlorid ərintiləri) ardıcıl olaraq birləşdirdi, onlardan müəyyən müddət cərəyan buraxdı və ayrılan maddələrin kütlə nisbətlərini təyin etdi. Əvvəlcədən gözlənilməyən təəccüblü nəticə alındı: ayrılan hidrogen, oksigen, xlor, yod və gümüşün kütlə nisbətləri 1:8:36:125:104 kimi oldu, bu nisbət elə atom kütləsi bölünsün valent elektronları nisbətinə bərabərdir. Bundan istifadə edərək Faradey elektrolizin əsas qanununu ifadə etdi:

Maddənin elektrolizi zamanı ayrılan maddə miqdarı keçən elektrik miqdarı və valentlik nəzərə alınmaqla atom kütləsi ilə düz mütənasibdir. Elektrolitdən buraxılan yüklə reaksiyaya daxil olan maddənin miqdarı arasındakı ütənasiblik əmsalı Faradey sabiti *F* adlanır. *F* Avoqadro sabiti $_A$ və elementar yükün e qiyməti ilə belə bağlıdır: $F = eN_A$. Onun müasir qiyməti *F* = 96485,338 Kl/mol-dır.

Qurğuşun-asetat məhlulunda sink qabtəmizləyən xırda qurğuşun metal kristalları ilə örtülür: $Pb(CH_3COO)_2 + Zn = Pb + Zn(CH_3COO)_2$. Daha aktiv sink metalı qurğuşunu onun duzlarından sıxışdırıb çıxarır.

Elektriklə maddənin kimyəvi xassələri arasındakı dəqiq əlaqəni göstərən bu qanunun əhəmiyyətini qiymətləndirmək çox çətindir. 1836-cı ildə uzun müddətli işləyən qalvanik elementini yaradıcısı məşhur ingilis elektrikçisi Con Frederik Daniel (1791-1845) Faradeyə yazırdı: "Sizin elektrokimya sahəsində kəşfləriniz kimyada böyük inqilabdır və yeni tədqiqatlar üçün".

METALLARIN ELEKTROKİMYƏVİ GƏRGİNLİK SIRASI

Alessandro Volta təcrübi olaraq metalların gərginlik sırasını müəyyən etmişdir: Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au. Bu sırada metallar bir-birindən nə qədər uzaq olsa qalvanik elementin gücü bir o qədər yüksək olar. Həmin vaxtlarda bunun səbəbi aydın deyildi. Düzdür, hələ 1797-ci ildə ultrabənövşəyi şüaların kəşfi ilə məşhurlaşan alman alimi İohan Vilhelm Ritter (1776-1810) qeyd edirdi ki, metalların









Metalların gərginlik sırası.

gərginlik sırasında onlar özlərinə oksigen birləşdirmək qabiliyyətinin azalması ilə düzülməlidirlər. Sink və qızıl misalında bu nəticə doğru idi, digər metallar halında isə bundan kənaraçıxmalar olurdu.

Fiziki kimyanın banilərindən biri rus alimi Nikolay Nikolayeviç Beketov (1827-1911) Parisdə 1853-cü ildə "Bir elementin digər elementlərlə sıxışdırılıb çıxarılması hadisələrinin tədqiqi" mövzusunda məlumat verdi (altı il sonra bu iş Xarkovda rus dilində çap olundu). Burada Beketov bir metalın məhlulda digər metalı onun duzundan sıxışdırıb çıxarma qabiliyyətini ümumiləşdirdi. Bu reaksiyaya ən yaxşı misal mis ionlarının dəmirlə əvəz olunmasıdır. Orta əsrlərdə fırıldaqçılar bundan istifadə edərək, dəmir mıxı qırmızı "qızıla" çevirdiklərini əyani nümayiş etdirirdilər. Qurğuşunun sink və kadiumla, dəmirin sinklə və s. əvəz olunması hələ çoxdan məlum idi. Metalların "sıxışdırıb çıxarma" və ya aktivlik sırası belə yarandı. Bu sırada hər bir metal məhlulda sağdakı hər metalı onun duzundan sıxışdırıb çıxarır, soldakını isə çıxara bilmir. Hidrogen bir çox hallarda xassəcə metallara yaxındır. Ona görə də onu bu sırada misdən əvvəl yerləşdirirlər, amma Beketovun göstərdiyi kimi, hidrogen özündən sonra yerləşən metalları yalnız yüksək təzyiq altında çıxara bilir. Sırada hidrogendən solda yerləşən bütün metallar onu turşu məhlullardan sıxışdırıb çıxara bilir, sağda yerləşən mis, gümüş, civə, platin, qızıl isə hidrogeni çıxara bilmir.

Əvvəlcə Beketov qanunauyğunluğun belə olduğunu qəbul etdi: məhlulda yüngül metallar sıxlığı daha böyük olan metalları sıxışdırıb çıxarır. Bu isə təcrübi nəticələrlə həmişə uyğun gəlmirdi. "Sıxışdırıb çıxartma" sırası ilə Voltanın gərginlik sırası arasındakı əlaqə aydın deyildi. Zaman keçdikcə "sıxışdırıb çıxartma qanunu"ndan kənaraçıxmalar müşahidə olundu. Beketov 10 atm təzyiq altında hidrogenin $AgNO_3$ məhlulundan gümüşü sıxışdırıb çıxartdığını müəyyən etdi. İngilis kimyaçısı Uilyam Odlinq (1829-1921) misin $SnCl_2$-nin qatı turşulaşdırılmış məhlulundan qalayı, $PbCl_2$-nin turş məhlulundan qurğuşunu çıxardığını müəyyən etdi. Mis, qalay və qurğuşun sırada kadmiumdan sağda yerləşir, amma zəif turşulaşdırılmış qaynar $CdCl_2$ məhlulundan kadmiumu sıxışdırıb çıxara bilir.

Alman fiziki kimyaçı Valter Nernst (1864-1941) aktivlik (və ya gərginlik) sırasının nəzəri əsaslarını qoydu. Metalın və onun ionunun bu və ya digər reaksiyaya "hərisliyi" kimi vəsfi xarakteristikası əvəzinə, hər bir metalın ion şəklində məhlula keçməsi, həmçinin ionların metala kimi elektrodda reduksiyasını xarakterizə edən dəqiq miqdarlı kəmiyyət daxil etdi. Bu kəmiyyət metalın standart elektrod potensialı, bu potensialın dəyişməsi ilə qurulmuş sıra isə standart elektrod potensialı sırası adlanır.

Metalın standart elektrod potensialını təyin etmək üçün bir elektrodu öz duzunun məhluluna (1 mol/l qatılıqlı) salınmış tədqiq olunan metaldan, digər elektrodu isə etalon (hidrogen elektrodu) elektrod olan qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi ölçülür. Hidrogen elektrodu çoxməsaməli platin lövhədən hazırlanır. Bu lövhə H^+-in qatılığı 1 mol/l olan, turşu məhluluna salınır. Platin elektrodu fasiləsiz olaraq hidrogen qazı ilə yuyulur. Hidrogenin bir hissəsi platində həll olur. Hidrogenin təzyiqi standart – $1{,}03 \cdot 10^5$ Pa (1 atm), temperaturu 25°C olmalıdır.



Fiziki kimyanın banilərindən biri olan Nikolay Nikolayeviç Beketov.

ELEKTRİK CƏRƏYANININ FİZİOLOJİ TƏSİRİ

Volta elektrik cərəyanının müxtəlif xassələrinin öyrənilməsinə çox diqqət ayırırdı. O, elektrik cərəyanının insana təsirini də öyrənmişdir. Bu heç də təəccüblü deyil, çünki həmin dövrdə elektriki ölçən heç bir (qurbağa pəncəsi üçün elektroskopdan başqa) cihaz yox idi.

Volta görmə, iybilmə, dad orqanlarına elektrik qıcıqlarının necə təsir etdiyini bilməyə cəhd edirdi. Bir dəfə o, Napoleonun iştirakı ilə əsgərləri yarımdairə zəncir şəklində əl-ələ tutaraq dayanmalarını və kənarda olanlara Volta sütunlarına toxunmağı təklif etmişdi. Əzələlərin qeyri-ixtiyari olaraq yığılmasına görə bütün əsgərlər eyni vaxtda tullanmışlar.

Voltanın və onun həmkarlarının istifadə etdikləri batareyaların gücü çox olmadığına görə təcrübələrdə faciəli hadisələr baş verməmişdir. Hətta çox zəif (amperdən kiçik) elektrik cərəyanı da insan orqanizminə azca da olsa mənfi təsir edir. İnsanların və istiqanlı heyvanların həyatı vacib orqanlarından keçən cərəyan tənəffüsün, ürəyin fəaliyyətinin dayanmasına və ya yanğın əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər. İnsan üçün sabit cərəyan az ziyandır, aşağı tezlikli (həmçinin adi sənaye cərəyanı) dəyişən cərəyan halında 35 V, sabit cərəyan halında isə 200 V gərginlik yol verilə bilən son həddir. Bu zaman cərəyan şiddətinin son həddi uyğun olaraq 6 və 15 mA-dir. Bədəndən keçən cərəyan şiddəti verilmiş gərginliklə yanaşı bədənin müqavimətindən asılıdır, dərinin rütubətliliyindən və orqanizmin əsəb durumundan asılı olaraq dəyişir. Nəm bədəndən verilmiş gərginlik daha təhlükəlidir. Elə hadisələr məlumdur ki, insanlar vanna qəbul edərkən adi şəhər şəbəkəsinə qoşulmuş radioya qulaq asdıqda və ya telefonla danışdıqda həlak olurlar. Bunun səbəbi dövrəyə qoşulmuş dinamikin və ya telefonun suya düşməsidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, insan bədənində, o cümlədən əlin arxa hissəsində elə həssas yerlər var ki, hətta oradan zəif elektrik cərəyanı keçdikdə ağır zədələrə gətirib çıxarır. Elektrik cərəyanı həyati vacib orqanlardan keçmədikdə belə ölüm yarada bilər. Elə hadisələr qeydə alınmışdır ki, 220 V gərginlikli elektrik cərəyanı əlin arxa hissəsindən ovuca keçdikdə ölümə səbəb olmuşdur. Bu səbəbdən elektrik cərəyanı ilə işlədikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır: rezin əlcəklərdən, izoləedici rezin xalçalardan və tutqaclı cihazlardan istifadə etmək lazımdır.



A.Volta kəşf etdiyi elektrik batareyasını Fransanın birinci konsulu Napoleon Bonaparta nümayiş etdirir. 1800-cü il.

Beləliklə, bütün elektrod potensialları mütləq deyil, metal-hidrogen qalvanik cütü üçün ölçülmüş nisbi kəmiyyətdir (standart hidrogen elektrodunun potensialı sıfır qəbul olunur). Müxtəlif metallar üçün bu şəraitdə ölçülmüş potensialları sabitdir və onlar məlumat kitablarında verilmişdir. Su ilə reaksiyaya daxil olan daha aktiv metalların elektrod potensialları dolayı yolla alınır.

Adətən elektrod potensialları metal ionların reduksiyası şəklində yazılır. Ən mənfi potensial (-3,04 V) $Li^+ + e \rightarrow Li$; ən müsbət isə (+1,68 V) $Au^+ + e \rightarrow Au$ reaksiyasınındır. Bu onu göstərir ki, litium-qızıl (belə bir cüt məhlulda işləsəydi) qalvanik cütünün EHQ=4,72 V olar. Geniş yayılmış mis-sink cütünün EHQ=1,10 V (metalların uyğun potensialları -0,76 və +0,34 V-dir) çox kiçikdir.

Qeyri-sulu elektrolitlər üçün qələvi metallardan istifadə etmək olar; litium elementləri belə qurulub (bu element ürək stimulyatorunun qidalandırıcısı kimi istifadə olunur) və onların EHQ=3,5 V. Qeyri-sulu məhlulda potensiallar da fərqli olur.

Standart elektrod potensialları bu sırada artır: Li<Cs≈Rb≈K<Ba<Ca<Na<Mg<Al<Mn<Cr<Zn<Fe<Cd<Co<Ni<Sn<Pb<H_2<Cu<Ag<Hg<Pt<Au. Göründüyü kimi, litium bu sırada aktiv qələvi metalların hamısını "örtür". Niyə belə olur? Bu bir neçə prosesdən: metalın kristal quruluşunun tam dağılması ilə atomlaşması, metal atomlarının qaz fazasında ionlaşması, metal ionlarının məhlula keçməsindən asılıdır. Bu proseslərdən hansının üstünlük təşkil etməsi əsas məsələdir. Bu isə ionun həm ölçüsündən, həm də yükündən asılıdır. Məs., litium və natriumu müqayisə edək. Atomlaşma enerjisinə görə natrium üstündür (159 və 108 kC/mol uyğun olaraq); onun buxarlanmasına daha az enerji ikisi tələb olunur. Natriumun ionlaşmasına da az enerji tələb olunur – 496 kC/mol (Li üçün – 521 kC/mol). Amma kiçik litium ionunun hidratlaşması zamanı o irəli çıxır 531 kC/mol (Na^+ isə "cəmi" 423 kC/mol). "Üç döyüşün" cəminə görə litium birinci yer tutur: onun suda həll olması energetik cəhətdən (32 kC/mol) daha əlverişlidir. Elektrod-potensialları cədvəlinə əsasən qeyri-standart şəraitdə qalvanik cütün EHQ-ni təyin etmək üçün məlum düzəlişlər etmək lazımdır. Əgər metal ionunun məhluldan c qatılığı 1 mol/l-dən fərqlidirsə, potensialın hesablanması üçün Nernst tənliyindən istifadə olunur: $E = E^0 + (0,06/n)\lg c$.

Burada E^0 – standart potensial, n – metalın verdiyi və ya aldığı elektronların sayı, c – metal ionunun məhluldakı qatılığıdır. Əgər $c = 0$ olarsa, $E = E^0$. Ag^+ ionlarının qatılığı 10^{-15} mol/l olan turşu məhlulunda gümüş elektrodunun potensialını hesablasaq ($E^0 = +0,8$ V):

$$E = 0,8 + 0,06 \lg(10^{-15}) = 0,8 + 0,06 \cdot (-15) = 0,8 - 0,9 = -0,1.$$

Bu isə o deməkdir ki, elektrod potensialı işarəsini dəyişib, mənfi olub. Ona görə də gümüş turşu məhlulundan hidrogeni sıxışdırıb çıxarır və bu reaksiya baş verir:

$$2Ag + 4HI = 2H[AgI_2] + H_2.$$

Qatı HI məhlullarında $[AgI_2]^-$ kompleks anionunun əmələ gəlməsinə görə gümüş ionlarının qatılığı çox azalır.

Elektrod potensialları yalnız metallar üçün təyin olunmur, həm də kationların, anionların iştirak etdiyi çoxlu sayda oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün də yazılır. Bu isə müxtəlif şəraitdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının getmə mümkünlüyünü nəzərə alaraq təyin etməyə imkan verir.

BU MÜƏMMALI KOLLOİDLƏR

XIX əsrin ortalarında ingilis kimyaçısı Tomas Qrem (1805-1869) müəmmalı xassəli maddələr tapdı. Onların məhlullarını buxarlandırdıqda kristallar əvəzinə amorf həlməşik kütlə alınırdı. Onlar yapışqan xassəyə malik idi. *Yun.* "yapışqan" – "kolla" olduğuna görə Qrem bu "anormal" maddələri kolloidlər adlandırmışdı. O belə bir hipotez irəli sürmüşdür ki, bütün maddələr kolloidlərə və kristalloidlərə (onların məhlulları buxarlandıqda kristallar şəklində çökürlər) bölünürlər. Kimyaçıların bir neçə yeni kolloid məhlullar aldığı XIX əsrin II yarısı Qrem ideyasının təntənəli dövrü oldu. XX əsrin əvvəllərində isə bu ideya inkar edildi.

Sonralar müəyyən edildi ki, eyni bir maddədən həm adi, həm də kolloid məhlul hazırlamaq olar.

"UNUDULMUŞ KƏMİYYƏTLƏR DÜNYASI"



Kolloid hissəciklər öz ölçülərinə görə gözəgörünməyən molekullarla optiki mikroskopla görünən daha iri cisimlər arasında yerləşir. Görünür elə bu səbəbdən kolloidlərə xüsusi diqqət göstərilmişdir. Görkəmli Vilhelm Ostvaldın böyük qardaşı Leypsiq Universitetinin kolloid kimya üzrə professoru Volfqanq Ostvald (1883-1943) 1914-cü ildə öz sevimli elminə ithaf etdiyi kitabını dərc etdirdi və onu "unudulmuş kəmiyyətlər dünyası" adlandırdı. Müəllif öz işini də qeyri-adi tamamladı: "Əgər mənim izahımda nəsə tam və aydın deyilsə, xahiş edirəm ki, bu çatışmazlığa görə kolloid kimyanı təqsirləndirməyin, bunlar mənim günahımdır. Elm mükəmməl ola bilər, ona xidmət edənlər isə heç vaxt".



Tomas Qrem.

Yarıq ultramikroskop – şəffaf mayelərdə və ya qazlarda ölçüsü 0,005 mkm-ə qədər, yəni adi mikroskopda görünəndən 10 dəfələrlə az ölçülü asılqan cisimləri təyin etmək üçün cihazdır. Preparat yandan elə işıqlandırılır ki, gözə yalnız bu cisimlərdən səpələnən işıq şüaları düşsün, işıqlandırılan hissəciklər qara fonda parlaq ulduzlar kimi görünür.

Sadəcə olaraq maddələr adi məhlullarda ayrı-ayrı molekul və ya ion şəklində, kolloid məhlullarda isə çox iri hissəciklər şəklində olur. Məs., xörək duzu üzvi həlledicidə (benzolda) tipik kolloid sistemi əmələ gətirir.

1903-cü ildə Avstriya alimləri Rixard Ziqmondi (1865-1929) və Henri Zidentopf (1872-1940) xüsusi bir cihaz – yarıqlı ultramikroskop kəşf etdilər. Bu cihazla diametri 0,01 mkm-dən kiçik olan hissəcikləri müşahidə etmək olurdu. Elə onlar universal kolloidlər və ya disperslik (*lat.* "dispersus" – "xırdalanmış" deməkdir) ideyasını irəli sürmüşlər. İstənilən kolloiddə iki faza olur: bütöv (dispers mühit) və dispers – xırda bərk hissəciklər, maye damcıları və ya qaz qabarcıqları. Bu prinsiplərin fundamental əhəmiyyətinə görə 1925-ci ildə Ziqmondiya kimya sahəsində Nobel mükafatı verilmişdir.

KOLLOİD SİSTEMLƏR

Kolloid sistemlər dünyası geniş və rəngarəngdir. Çox nadir hallarda kolloid hissəciklər olmayan qaz, maye və ya bərk materiallara rast gəlinir. Belə materialları mütləq təmiz kimyəvi maddələr kimi almaq çətindir. Qaz dispers mühitində aerozollar (*yun.* "aer" – "hava", *lat.* "solvere" – "həll etmək" deməkdir) alınır. Onda bərk hissəcik paylandıqda tüstü, maye paylandıqda duman, hər ikisi paylandıqda smoq (*ing.* "smoq" sözü "smoke" sözündən götürülüb – "tüstü" və "foq" – "duman" deməkdir) alınır. Kolloid məhlullar zollar adlanır. Onlar da ölçüləri 1-dən 100 nm-ə qədər olan bərk hissəciklər maye dispers mühitdə paylanırlar. Məs., qaynar suya bir neçə damcı dəmir xlorid əlavə etsək, hidroliz nəticəsində ($FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$) tam şəffaf sarı zollar əmələ gəlir. $AuCl_3$ məhlulunu reduksiya etməklə müxtəlif rənglərə boyanmış (ölçüsündən asılı olaraq) qızıl metalın zolları əmələ gəlir. Daha iri hissəcikli (1000 nm=1mkm-dən böyük) olan dispers sistemlər suspenziya (*lat.* "suspensio" – "asılqanlar" deməkdir) adlanır. Hamımıza məlum olan qara tuş suspenziyadır.

Bir mayenin onunla qarışmayan digər mayedəki çox xırda damcıları *emulsiya* adlanır. *Lat.* "emulqere" – "sağmaq" deməkdir, belə ki, öyrənilən ilk emulsiyalardan biri süd olmuşdur. Qan, dərman maddələrinin çoxu (sintomisin emulsiyası) emulsiyadır. Əgər mayedə izolə olunmuş qaz qabarcıqları olarsa, sistem *qaz emulsiyası* adlanır. Əgər qabarcıqların həcm payları çox böyük olarsa, köpüklər əmələ gəlir.

Dispers mühit bərk halda da ola bilər. Məs., bütün mümkün olan məsamə materiallar (penoplast, penopolireta süngərləri), müxtəlif bərk və mayə qarışqlı minerallar. Şüşələrə rəng vermək üçün çox vaxt xırda kolloid hissəciklərdən istifadə olunur.



Penoplast, məişət süngəri – bizi əhatə edən kolloid sistemlərə misaldır.

MAYE, YOXSA BƏRK?

Maye kolloidlərdə çox böyük qatılıqlarda hissəciklər təmasda olur və torşəkilli quruluş əmələ gətirir. Həlməşiklər və ya gellər (*lat.* "gelare" – "bərkitmək" deməkdir) alınır. Meyvə jelesi və saç

düzümü üçün gel belə sistemlərə tipik misaldır. Baş beyin də eləbənzər quruluşa malikdir. Tanınmış rus kolloid kimyaçısı İvan İvanoviç Jukov (1880-1949) əbəs yerə demirdi ki, insan gəzən kolloiddir.

Gellərin unikal xassəsi ondan ibarətdir ki, onlar maye olmasına baxmayaraq, bərk maddələrin də bir çox xassələrinə: möhkəmlik və elektriklik xassələrinə malikdir. Kristal quruluşlu materiallardan fərqli olaraq gellər müvəqqəti dağılmadan sonra öz ilkin quruluşunu bərpa edir. Bu xassə *tiksotropiya* (*yun.* "tiksis" – "toxunma" və "trope" – "dəyişmə" deməkdir) adlanır. Bunu gel əmələ gətirən hissəciklər arasında maye təbəqələr yaradır.

Qatığın butulkadan nazik şırnaqla boşaldılması üçün onu silkələmək lazımdır. Əgər bundan sonra butulkanı bir saat stolun üzərində saxlasaq, qatıq ondan tökülməz. Buna səbəb tiksotropiyadır: hərəkətsiz qalan qatıqda ayrı-ayrı hissəciklər arasında əlaqələr yaranır, qatıq qatılaşır, mexaniki təsirindən isə bu əlaqələr dağılır. Ona görə də bəzi miksturalarda yazılır: "Qəbul etməmişdən qabaq çalxalayın".

DİFFUZİYA SEDİMENTASİYAYA QARŞI

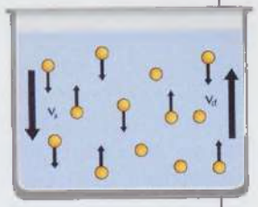
1845-ci ildə ingilis alimi Maykl Faradey qızıl zol almışdır. Bu zolda metal kolloid hissəciklərin ölçüsü 0,1 mkm-dən kiçik olub, suda asılqan şəklindədir. Qızılın sıxlığı suyun sıxlığından təqribən 20 dəfə çoxdur. Ona görə gözləmək olardı ki, bütün hissəciklər, hətta xırda hissəciklər qabın dibinə çökməlidir. Amma bir neçə il ərzində Faradey bu zoldan çöküntünün əmələ gəlməsini müşahidə edə bilməmişdi. Bundan başqa, bu zollar Britaniya muzeyində indi də nümayiş olunur.

Zolun belə davamlı olmasının səbəbi Faradey təcrübəsindən 70 il sonra tapıldı. Arximed qanunu kolloidlər üçün də ödənir: ağırlıq qüvvəsinin təsirindən bərk hissəciklər çökməyə başlayır, qabın aşağı hissəsində onun qatılığı artır, yuxarı hissədə isə azalır. Qatılıq fərqinə görə hissəciklərin istilik hərəkəti və ya diffuziya (*yun.* "diffusio" – "yayılma" deməkdir) istiqamətli xarakter daşıyır – aşağıdan yuxarı istiqamətdə baş verir. Sistemdə iki müxtəlif istiqamətli proses: sedimentasiya (*lat.* "sedimentum" – "çökmə" deməkdir) və diffuziya baş verir. Bu proseslərin sürətləri bərabərləşdikdə, dinamik tarazlıq yaranır. Nəticədə diffuziyada aktiv iştirak edən olduqca xırda hissəciklər çökmürlər. Sedimentasiya-diffuziya tarazlığı nəzəriyyəsi fransız fiziki Jan Batist Perren tərəfindən təklif olunmuş və təcrübi olaraq təsdiqlənmişdir. 1926-cı ildə bu işə görə Perren fizika üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Hətta çox kiçik kolloid hissəcikləri (0,1 mkm-dən kiçik) də çökdürmək olar. Bu məqsəd üçün böyük fırlanma dövrünə (dəqiqədə 100 mindən çox dövr) malik sentrifuqalardan (belə sentrifuqalar ultrasentrifuqa adlanır) istifadə olunur. Bu cihazlarda mərkəzəqaçma təcili ağırlıq qüvvəsinin təcilindən yüz və min dəfə çox ola bilir. Bu halda diffuziya sedimentasiyaya üstün gələ bilmir.

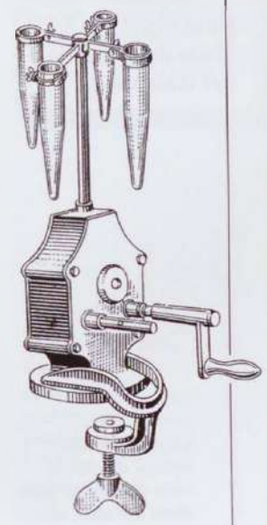
KOLLOİDİN YAŞAMASI VƏ MƏHVİ

Kolloid hissəciklərin ölçüləri kiçik olduğuna görə, onların ümumi səthinin sahəsi çox böyük olur. Ümumi səthin sahəsinin hissəciyin kütləsinə nisbəti (bu nisbət xüsusi səth $S_{xüs}$ adlanır) hissəciyin ölçüsü kiçildikdə kəskin artır. Su damcısının diametri 1 mkm-dir, onun üçün $S_{xüs}$=6000 m^2/kq. Bu isə onu göstərir ki,



Kolloid sistemlərdə zaman keçdikcə diffuziya və sedimentasiya prosesləri arasında tarazlıq yaranır.

Mərkəzəqaçma qüvvəsinin təsiri altında qarışığın mexaniki ayrılması üçün cihaz – sentrifuqa.



Qızılın kolloid məhlulu (zollar).



REBİNDER EFFEKTİ



Pyotr Aleksandroviç Rebinder.

MDU-nun kimya fakültəsində görkəmli sovet kimyaçısı, akademik Pyotr Aleksandroviç Rebinderin (1898-1972) kolloid kimyadan apardığı mühazirədə tələbələrə effektiv təcrübə nümayiş etdirilirdi. Müharizəçi sink lövhə götürmüş və onu sındırmağa cəhd etmişdir. Lövhə çox qalın idi. Nəinki akademik, hətta ən güclü tələbə belə bu lövhəni qıra bilmədi. Müharizəçi sonra sink lövhəsinin səthinə bir neçə civə damcısı töküb və asanlıqla qırıb bildirdi ki, onlara hələ 1928-ci ildə kəşf olunmuş Rebinder effekti nümayiş etdirilmişdir.

Müəllif öz kəşfini belə adlandırdı: "gərginlik halında olan bərk maddə səthində xarici mühitdən hissəciklərin dönər adsorbsiyası hesabına möhkəmliyinin azalmasının adsorbsiya effekti". Necə deyərlər, "sadə" və gözəl ifadədir, əsas odur ki, uzun adda faktiki olaraq effektin mənası verilir.

Nəticədə məlum oldu ki, Rebinder effekti təkcə adsorbsiya ilə deyil, həm də bərk maddə səthinin maye ilə islanması (leksiyadakı nümayiş bu variantdır) ilə də baş verə bilər. Təcrübə onunla izah olunur ki, civə sink səthindəki xırda defektlərə – çatlara daxil olur. Metal nəxanikı gərginlikdə olduğuna görə bu çatlar dərinə qədər gedib çıxır, civə isə yenə daxil olur və tam dağılma müşahidə olunur.

Rebinder effekti böyük prakik əhəmiyyətə malikdir. Metalların kövrək dağılması, şüşələrin, keramika, dağ sıxurları, bərk polimer materialların su, üzvi həlledicilər və ya digər mayelərin iştirakında çatlaması bu effektlə izah olunur. Bu effekt kifayət qədər ziyan verə bilər, xeyirli ola bilər, bəzən birini o birindən ayırmaq çətin olur (məs., mərmilərin döyüş qabiliyyətini artıran metodların işlənilməsi). Rebinder effektinin əsas tətbiqi sülh məqsədi üçündür – metalların kəsilməsindən, bərk dağ süxurlarının qazılmasından, filizlərin işlənilməsindən qabaq xırdalanmasını asanlaşdırmaq. Ora görə də Rebinder effektinin müxtəlif tətbiqləri alimlər ərəfindən öyrənilir.

Adsorbsiya (*lat.* "ad" – "da", "də" və sorbeo – "uduram" deməkdir) – hər hansı maddənin səthində digər maddənin udulmasıdır.

bir litr xırda su damcılarının ümumi səthi altı sot sahədən 10 dəfə böyükdür.

Maddənin nazik səth təbəqəsi daxili həcmindəkindən böyük enerjiyə malikdir. Səthdə olan molekullar aşağı və yan tərəfdəki qonşularla qarşılıqlı təsirdə olur. Yəni onlarda "sərf olunmamış qüvvələr" qalır. Vahid səthə düşən izafi enerji səthi gərilməni xarakterizə edir. Ona görə də kolloid hissəciklər eyniküləli a maddəyə nisbətən izafi enerjiyə mal olur. Kolloid sistemdəki "artıq" ener onu davamsız edir. Kolloid hisəcik b "artıq" enerjini sərf edərək özbaşına pr seslərdə iştirak edə bilər. Xüsusi səth azalanda bu enerji sərf olunur. Deməl kolloid sistemlərdə hissəciklərin irilə məsi termodinamikb cəhətdən sərfəlid



Maye damcıları sərbəst düşdükdə səthi gərilməyə görə sferik formada olur.

Bərk hissəcik, damcı və qar qabarcıqları üçün bu proseslər müxtəlif cür gedir.

Aerozollarda və emulsiyalarda damcılar, mayelərdə qabarcıqlar broun hərəkəti edərək dövri olaraq toqquşur və daha irilərinə çevrilir. Bu proses koalesensiya (*lat.* "coalesco" – "böyüyürəm", "birləşirəm" deməkdir) adlanır. Əlbəttə, bərk hissəciklər bir hissəciyə keçə bilmir. Onlar sadəcə bir-birinə yapışır, öz əvvəlki formalarını saxlayır. Bu, *koaqulyasiya* (*yun.* "coagulatioa" – "qatılaşma", "laxtalanma" deməkdir) adlanır.

Koalesensiya və koaqulyasiya aqreqasiyaya (*lat.* "aggrego" – "bitişirəm" deməkdir), yəni dispers hissəciklərin iriləşməsinə səbəb olur. Bu hissəciklər tədricən elə böyük olur ki, onlar kolloid sistemlərin xassələrini itirir. İri damcılar və bərk hissəciklərin aqreqatları ya çökürlər, ya da dispers mühitdən yüngül olduqda üzüb çıxırlar. Ümumi son – kolloid sistemlərin "məhvidir".

Kolloid sistemlərin saxlanılması (yəni onu iki fazaya təbəqələşməsinin qarşısını almaq) və ya dağılması bəzi növ tətbiqi məsələlər üçün vacib ola bilər. Məs., neftin çıxarılmasının əsas üsullarından biri – plastdan yüksək təzyiqlə vurulan su ilə çıxarılmasıdır. Bu zaman çıxarılan neftdə xırda damcılar şəklində su olur. Su-neft emulsiyası alınır. Suyu neftdən ayırmaq lazımdır. Bunun üçün emulsiya dağıdılmalıdır.

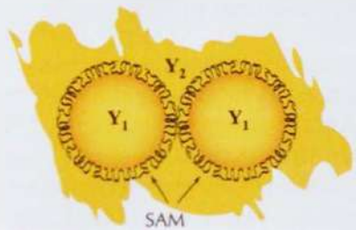
Bir neçə tanınmış alimlər kolloid sistemlərin davamlığı problemilə məşğul olmuşlar. Onlar arasında Boris Vladimiroviç Deryagin (1902-1994), Lev Davidoviç Landau (1908-1968), Pyotr Aleksandroviç Rebinder olmuşdur. Onlar davamlığın iki həlledici fiziki-kimyəvi faktorunu təyin etmişlər. Bunlardan birincisi – elektrik faktorudur. Hissəciklər eyni adlı olduqda (müsbət və ya mənfi yüklü olduqda) hissəcikləri bir-birindən uzaqda saxlayan elektrostatik itələmə



Süd səthində qaymağın ayrılması – emulsiyalarda sedimentasiya – diffuziya tarazlığının pozulmasına misaldır.

yaranır. AgI kolloid hissəciyini almaq üçün artıq miqdar götürülmüş KI ilə duru $AgNO_3$ məhlullarının reaksiyasını aparmaq lazımdır. Bu yenicə əmələ gəlmiş xırda AgI kristallarının səthində I-ionlarının toplanmasına səbəb olur və onlar mənfi yüklənir. Reagentləri stexiometrik miqdarda götürsək, yüksüz AgI kristalları əmələ gəlir. Onlar bir-birinə yapışırlar, kolloid sistem tez dağılır – gümüşyodid çökür.

Kolloidlərin stabilləşməsi üçün digər prinsip – onların səthinə səthi-aktiv maddələrin (SAM) gətirilməsidir. SAM molekulları kimyəvi cəhətdən bir-birindən kəskin fərqlənən iki hissədən – hidrofil və hidrofob qruplardan ibarətdir. Hidrofob hissə – kifayət qədər uzun karbohidrogen radikalıdır. SAM-a spirtlər (propil spirtindən başlayaq), yağ turşuları, onların duzları (sabun), digər üzvi birləşmələr aiddir. SAM molekulunun bir ucu kolloid hissəciyin səthinə yapışır. Bu molekulların sıx təbəqəsi nazik, amma davamlı təbəqəyə uyğundur. O, hissəciklərin, qabarcıq və damcıların bir-birinə kontaktının qarşısını alır və onu yapışmadan qoruyur.



Kolloid sistemlərin "ömrünün uzadılması" üsulları var. Emulsiyaları SAM ilə stabilləşdirmək olar.



Donmuş rəngli mumun səthinin forması. Səthin əyilməsi – meniskin əmələ gəlməsi. Bu iki qüvvənin: səthi gərilmə və farfor stəkanın divarları ilə qarşılıqlı təsir qüvvələridir.

SƏRHƏDÇİ MOLEKULLAR

İndi səthi aktiv maddələr (SAM) geniş tətbiq olunur. Sənayedə ildə Yer kürəsinin hər sakininə təxminən 3 kq SAM istehsal olunur. SAM yuyucu maddə, emulqator (emulsiya əmələ gəlməsinə kömək edən), flotasion reagent (faydalı qazıntıları zənginləşdirmək üçün, kiçik hissəciklər köpüklü təbəqəyə keçir), kosmetik vasitə və s. kimi istifadə olunur.

Bu maddələrin digər adları da var – surfaktantlar (*ing.* "surface aktive agent və ya surfacta" – "səthi aktiv agent" deməkdir). Bu birləşmələrin "sevimli məşğuliyyəti" maye və qaz və ya iki qarışmayan maye arasında ayrılma səthini tapmaq və həmin sərhəddə daha rahat yerləşməsidir. SAM-ın ikili təbiəti onların özlərini belə aparmalarına səbəb olur. SAM bir tərəfdən hidrofil (yəni "susevən") qruplar; məs., COOH saxlayır. Bu qruplar molekulu suya "çəkir". Həmin molekulda hidrofil qruplardan daha uzaqda hidrofob ("Sudan qorxan") qruplar; məs., karbohidrogen radikalları yerləşir. Hidrofob qruplar SAM-ın qeyri-polyar həlledicilərdə həll olmasını təmin edir. Molekulların özünü aparmaları bu ikili xassə ilə izah olunur: onlar bu iki fazanın sərhədində özlərini ən "komfort" hiss edir. Bu sərhəddə hidrofil qruplar sulu məhlula batır, hidrofoblar isə qeyri-polyar fazalara sarı (hava, yağ, benzin və s.) yönəlir.

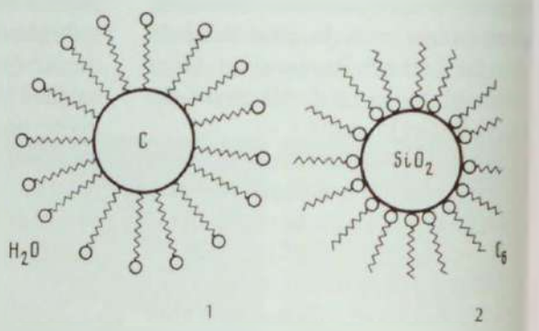
Əgər SAM molekullarına ayrılma sərhədini verməsək, nə baş verər? Əgər məhlulda sərhəddə yerləşə biləndən daha çox SAM olarsa, nə baş verər? Bu zaman onlarla və hətta yüzlərlə molekul şar – mitselalar şəklində (*lat.* "micella" – "kiçik hissəcik" deməkdir) toplanar. Əgər bu su mühitində baş verərsə, SAM-ın karbohidrogen zənciri kompakt nüvə şəklində toplanır, polyar qruplar isə mayeyə tərəf istiqamətlənmiş xarici təbəqə əmələ gətirir. Nəticədə, su karbohidrogen qrupları ilə təmasda olmur: SAM molekulları onlara lazım olan ayrılma sərhədini yaradır.

Mitselalar kolloid sistemlərin tipik xassələrinə malikdir. Onların əmələ gəlməsini adi gözlə də görmək olar. Suya yavaş-yavaş sabun töksək, qatılığın müəyyən qiymətində (kritik qatılıq) məhlulun işığı səpələməsi artır, məhlul tündləşir. Bu mitsela saxlayan kolloid məhlulun alındığını göstərir.

SAM-ların hamısı mitsela "yarada bilmirlər". Bunun üçün karbohidrogen "quyruğu" və polyar qrupların müəyyən nisbətdə olması lazımdır. Mitsela əmələ gətirənlərə *zəncirində 12-20 karbon* atomu olan yağ turşusunun ammonium və ya natrium duzunu misal göstərmək olar. Natrium oleat diametri 5 nm-ə yaxın olan davamlı mitsela əmələ gətirə bilir. Onlarla yanaşı həqiqi məhlul əmələ gətirən SAM molekulları da ola bilər, amma adətən onların qatılığı az olur: mitsela formasında maddənin miqdarı məhlul halındakından min dəfə çox olur.

SAM-ın yuyuculuq qabiliyyətini artırmaq üçün mitselaların yaranma və dağılma mexanizmini bilmək vacibdir. Mitselaların digər maraqlı tətbiqi – kimyəvi reaksiyaları sürətləndirməkdir (mitsela katalizi). Molekulları mitsaya daxil olan ilkin maddələrin qatılığı artdığına görə reaksiyanın sürəti artır. Bu zaman reaksiyanın sürəti məhluldakına nisbətən 2-3 dəfə çox olur. Əgər reagentlərdən biri mitselanın daxilində olub, digəri məhluldadırsa, onlar arasındakı reaksiyanın sürəti kəskin azalır.

Viskonsin (ABŞ) ştatının kimya müəllimi Con Xill mitselanın əmələ gəlməsini öz şagirdlərinə belə izah edir: "Siz bilirsiniz ki, Şimali Amerikanın qütbləndə böyük qalıntüklü heyvanlar – müşk öküzü yaşayır. Onun əsas düşməni canavardır. Vəhşi heyvanlar sürüyə hücum edəndə, yaşlı müşk öküzləri müdafiə üçün bir dairəyə düzülürlər. Hücum zamanı onlar bu dairədə elə dayanırlar ki, quyruqları dairənin içərisinə, buynuzlu kəllələri isə düşmənə tərəf yönəlir. Dairənin içərisində isə malar və balaları təhlükəsiz qalırlar. Sabun molekulları öz quyruqlarını eynilə belə polyar su mühitindən gizlədir. Digər mitsela əmələ gətirən uyğun maddələr dəstələ edir. Molekullar "başlarını" su tərəfə yönəldir".



SAM molekullarının oriyentasiyası:
1 – su-hava sərhədində hidrofob quyruğun müxtəlif uzunluğu halında:
2 – kvars (polyar madda) – benzol (qeyri-polyar maye) sərhədində.

P.A.Rebinder bu müdafiə təbəqələrini quruluş – mexaniki baryer adlandırmışdır. Süddə olan zülalları buna misal göstərmək olar. Zülal molekulları yağ damcılarında adsorbsiya olunur və uzun müddət onların yapışmasının qarşısını alır. Yağ təbəqəsindən qoruyucu zülal təbəqəsini ayırmaq və kərə yağı almaq üçün kifayət qədər mexaniki güc tətbiq etmək lazımdır. Kolloidlər haqqındakı nağıl D.İ.Mendeleyevin 1871-ci ildə dediyi sözlərlə bitirək: "Kolloid kimyanın suallarının bütün fizika və kimyada qabaqcıl və mühüm əhəmiyyət kəsb etməsini qəbul etmək lazımdır".

KOLLOİD KİMYA SAĞLAMLIĞIN KEŞİYİNDƏ

Biologiya və tibbin bir çox probleminin həlli üçün kolloid kimya vacibdir. Yalnız bir misal göstərək. Çox insanlar qan dövranı sistemində və ürəkdə trombların əmələ gəlməsindən əziyyət çəkirlər. Tromblar – müəyyən biokimyəvi kənaraçıxmalar zamanı əmələ gələn qan laxtasıdır. O, damarların divarlarına çökür və ora bərk yapışır. Tromblar arteriya və kapillyarların en kəsiyini azaldır, qan dövranını çox çətinləşdirir və sonda damarların tam tutulmasına səbəb ola bilir. Bu xəstəliyi aradan qaldırmaq üçün tibbi yanaşmadan başqa kolloid – kimyəvi proseslərin mahiyyətini də nəzərə almaq lazımdır. Qan – tipik kolloid sistemdir. Qanda trombun əmələ gəlməsinə koaqulyasiya nəticəsində davamlılığın itməsi kimi baxmaq lazımdır. Müasir profilaktika və müalicə metodları buna əsasən hazırlanır.

KİMYƏVİ REAKSİYALARIN İSTİLİYİ

Kimyəvi reaksiyalarda yeni maddələr əmələ gəlir. Bu zaman enerjinin ayrılması və ya udulması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Reaksiya zamanı istilik ayrılırsa, ekzotermik (*yun.* "ekzo" – "xaricə" və "terme" – "istilik" deməkdir), istilik udulursa, endotermik (*yun.* "endon" – "daxilə" deməkdir) reaksiyalar adlanır. Bu anlayışı elmə kimyəvi reaksiyaların istilik effektini öyrənən kimyanın termokimya bölməsinin yaradıcılarından biri fransız kimyaçısı Pyer Ejen Marselen Bertlo daxil etmişdir. Bəzi kimyəvi reaksiyalarda ayrılan enerji alınan maddələrdən vacib olur. Məs., böyük praktik əhəmiyyət daşıyan yanacaqların yanma reaksiyalarını göstərmək olar. Müasir dünyada enerjinin çox hissəsi (90%-ə yaxın) faydalı qazıntıların yanmasından alınır. Lazım olan enerjinin 39%-i neft və neft məhsullarının, 24%-i təbii qazın, 22%-i isə daş kömürün payına düşür.



Fransız kimyaçısı Marselen Bertlo yanma reaksiyalarının istilik effektlərini təyin etmək üçün kalorimetrik bomba kəşf etmişdir.

İSTİLİK NƏDİR?

İstilik uşaqlıqdan hamımıza məlumdur. Amma onun təbiəti heç də göründüyü kimi sadə deyil.

XIX əsrin əvvəlinə qədər istiliyin təbiəti haqqında belə bir nəzəriyyə hökm sürürdü. Buna əsasən fiziki cisimlərdə çəkisiz, görünməyən və məhv olmayan, bir cisimdən başqa bir cismə keçə bilən mayenin – istilikdoğuranın olduğu qəbul olunurdu. Cisimdə istilikdoğuran nə qədər çox olarsa, onun temperaturunun o qədər yüksək olacağı hesab olunurdu. Məlumdur ki, əgər isti və soyuq cisim bir-birinə toxunarsa, müəyyən andan

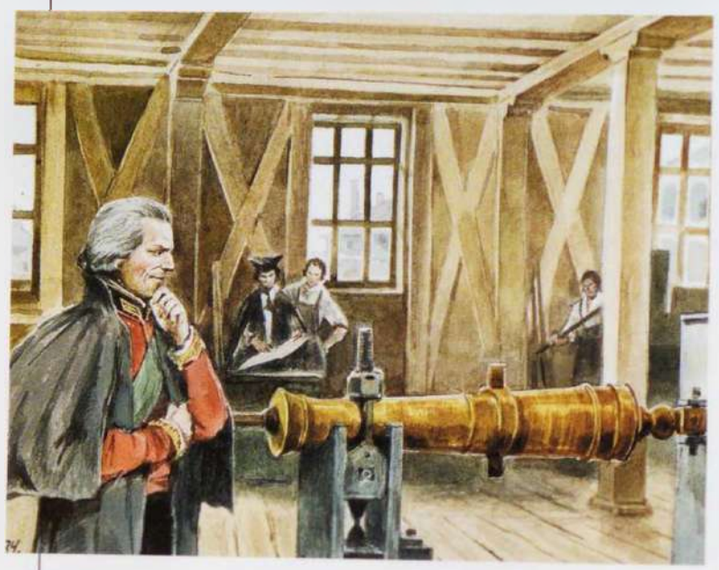


Benjamin Tompson (qraf Rumford) istiliyin kinetik nəzəriyyəsinin əsasını qoydu.

sonra onlar arasında istilik tarazlığı yaranar – hər iki cismin temperaturu eyni olar. Bu verilən nəzəriyyəyə görə belə izah olunur ki, istilik doğuran isti cisimdən soyuq cismə o qədər keçər ki, hər ikisində onun miqdarı eyni olsun. Bu nəzəriyyə müasir danışıq dilində də yada salınır. Bəzən biz danışanda deyirik: "İstilik isti cisimdən cismə "axır". Burada sanki maye haqqında danışırıq. "Temperatur" sözü *lat.* "düzgün nisbət" mənasını verir. Əvvəllər cismin temperaturu dedikdə, maddə və istilik doğuranın "qarışığı" başa düşülürdü, bu qarışığın "tündlüyünü" isə indi spirtli içkilərin tündlüyü kimi dərəcə ilə ölçürdülər. "Temperatur" və "dərəcə" sözləri bu gün də işlədilir, amma bunların mənası başqadır.

İstilikdoğuran nəzəriyyəyə M.V.Lomonosovun da tərəfdar olduğu molekulyar-kinetik nəzəriyyə alternativ oldu. O, istiliyi molekulların hərəkətilə bağlayırdı və o dövrdə yalnız vəsfi təsəvvürlər olduğuna görə sadə və əyani olan istilikdoğuran nəzəriyyəyə qalib gələ bilmirdi. XVIII əsrin sonunda təcrübi olaraq müəyyən proseslərdə "istlik mi darının" saxlanılmadığı və texan hərəkət zamanı da yarana bildiy müəyyən olundu. 1798-ci ildə Avropa Rumford qraf titulu almış Amerika Benjamin Tompson (1753-181) Münhen hərbi emalatxanasında işləyərk müəyyən etdi ki, metalların dşilmə zamanı böyük miqdarda istililayrılı Məs., su olan qaba salınmış mal tor silindr deşilən zaman su qaynar. İs istilikdoğuran nəzəriyyəsi baxımından b faktın izahı belə ola bilərdi ki, yonqarı onun düzəldiyi metala nisbətən a istilik doğuran var. Lakin ölçmələr göstərdi k metal və yonqarın istilik tutumla bərə bərdir. Bundan başqa müəyyənolund ki, əgər istiolmayan burğu istifadə olu narsa, yonqar əmələ gəlmir. Amma bu ğunun metala sürtünməsi zamanımüəy yən miqdar istilik miqdarı alınır. İmfor bu təcrübələrdən belə nəticəyə gəldi k istilik maddə deyil, mexaniki hərəkət nəticəsidir.

Məşhur ingilis kimyaçısı emfi Devi 1799-cu ildə buna oxşar təcrübə apardı. O, xarici təsirlərdən izololun muş iki buz parçasını bir-birin sürtməklə əritmişdi. Devi də bu nicəyə gəlmişdi: istiliyin yaranmasınaəbəb hərəkətdir.



TERMODİNAMİKANIN BİRİNCİ QANUNU

Alman həkimi Yulius Robert Mayer (1814-1878) 1840-cı ildə Yava adasında işləyirdi. Həmin dövr üçün əsatibbi prosedur qanalma idi. Mayer müəlicə etdiyi matrosların venoz qanının normal enlikdə yaşayanlardan daha açıq olduğuna və rənginə görə arterial qanaxan olduğuna diqqət yetirdi. Mayer qanın rənginin udulan oksigenə görə dəyişdiyini bilirdi (oksigenlə doymuş arterial qan oksigensiz qandan daha açıq olur). O, müşahidə olunan hadisənin düzgün izahını verə bildi. İsti iqlimdə orqanizmin temperaturunu sabit saxlamaq üçün az istilik tələb olunur. Ona görə də qidanın oksidləşməsinə az oksigen tələb olunur və qan demək olar ki, tündləşmir.

Mayer 1842-ci ildə termodinamika üçün vacib nəticə əldə etdi: istilik və iş bir-birinə çevrilə bilər. Bundan başqa, o, ilk dəfə olaraq iş və istilik arasındakı miqdari münasibəti istiliyin mexaniki ekvivalentini hesablamaqla müəyyən etdi.

Termodinamikanın birinci qanununun ifadəsi 1850-ci ildə alman fiziki Rudolf Yulius Emanuel Klauzius (1822-1888) tərəfindən başa çatdırıldı. O, istiliyin və işin ekvivalentlik prinsipinə görə müəyyən etdi ki, sistem xüsusi xassələrə malikdir və onun dəyişməsi istilik və işin cəbri cəminə bərabərdir. Bu xassə sonralar daxili enerji adlandırıldı.

Termodinamikanın birinci qanunu təsdiq edir ki, istənilən fiziki cisim daxili enerjiyə U-ya malikdir. Onu iki üsulla artırmaq olar – ona o qədər istilik verməklə və ya onun üzərində A işi görməklə: $\Delta U = Q + A$.

Əksi də doğrudur: əgər sistem A işi görürsə və ya Q istiliyi itirirsə, onun daxili enerjisi A və ya Q qədər azalır. Qapalı sistemlər üçün bu daxili enerjinin dəyişilməsinin yeganə mümkün üsullarıdır.

Sistem enerji alırsa, daxili enerji artır ($\Delta U > 0$), enerji itirirsə, azalır ($\Delta U < 0$). Bu, Q və A-ya da aiddir: sistemə istilik daxil olursa və ya sistem üzərində iş görülürsə, $\Delta U > 0$ və əksinə olduqda $\Delta U < 0$.

Sistemin son halına görə onun daxili enerjisinin istilik, yoxsa iş hesabına dəyişməsini müəyyən etmək olmaz. Daxili enerji atom, ion və molekulların hərəkətinin kinetik enerjisi, kimyəvi rabitələrin potensial enerjisi, nüvədaxili qüvvələr şəklində "saxlanılır". Beləliklə, termodinamikanın birinci qanunu istilik və işin qarşılıqlı çevrilməsi ilə bağlı olan proseslər üçün enerjinin saxlanılması qanunudur.

Daxili enerji sistemin xassəsidir və yalnız onun halından asılıdır (başqa sözlə sistemin hal funksiyasıdır). Daxili enerjinin mütləq qiymətini təyin etmək mümkün deyil. Konkret prosesdəki termodinamik hesablamalarda daxili enerjinin dəyişməsini ΔU bilmək vacibdir. A kəmiyyəti istənilən işi ifadə edir: kimyəvi termodinamikada çox vaxt xarici atmosfer təzyiqinə P qarşı görülən genişlənmə işinə baxılır. Əgər genişlənmə zamanı sistemin həcminin dəyişməsi $\Delta V = V_2 - V_1$-dirsə, görülən iş $A = -p\Delta V$ olar ("mənfi" işarəsi onu göstərir ki, sistem iş görən zaman enerji itirir).

İş və istilik daxili enerjidən fərqli olaraq sistemin xassəsi deyil, onlar enerji verilməsi prosesini xarakterizə edir. İstiliyin verilməsi və ya işin görülməsi sistemin xarici mühitlə qarşılıqlı təsiri



Rudolf Yulius Emanuel Klauzius.

MÜASİR TERMODİNAMİKANIN DİLİ

Termodinamikada öyrənilən bütün obyektlər termodinamik sistem adlanır. Sistem – maddi aləmin real və ya xəyali səthlə məhdudlanmış bir hissəsidir. Məhlul olan kolbaya, avtomobil mühərrikinə, canlı orqanizmlərə, bütünlükdə planetlərə sistem kimi baxmaq olar. Sistem xarici mühitlə maddə və enerji mübadiləsində ola bilər. Enerji mübadiləsi həm istilik, həm də iş şəklində ola bilər. Xarici mühitlə maddə mübadiləsində olmayan sistem qapalı, həm maddə, həm də enerji mübadiləsində olmayan sistem isə izolə olunmuş sistem adlanır.

Sistemin halı termodinamiki parametrlərlə: temperatur T, təzyiq P, həcm V, maddə miqdarı n ilə xarakterizə olunur. Sistemin halını birmənalı təyin edən istənilən xassəsi hal funksiyası adlanır. Termodinamika sistemin tarazlıqda olan və tarazlıqda olmayan halını dəqiq fərqləndirir. Termodinamik parametrlər tarazlıq halında dəyişmir, bu zaman maddə və enerji mübadiləsi baş vermir. Bunun əksi tarazlıqda olmayan haldır. Sistemin halının dəyişməsi termodinamiki proses adlanır.

İSTİLİK VƏ İŞ

XIX əsrin 30-cu illərinin sonunda istilik və işin ekvivalentliyi haqqındakı ideya, necə deyərlər, havada uçurdu. Bu qanunun vacibliyi barədə eyni zamanda beş alimin: Robert Mayer, Ceyms Preskot Coul (1818-1889), Karl Fridrix Mor (1805-1879), Ludviq Avqust Kolding (1815-1888) və Mark Seqinin (1786-1875) əsassız olmayan mübahisələrini başqa cür izah etmək olmaz. Onlardan üçü hətta professional fizik deyildi. Mayer həkim, Coul nüvə hazırlayan zavodun sahibi, Mor isə aptekçi idi (kimyaçı kimi o, "Mor pipetkası" və "Mor duzu"nun kəşfinə görə tanındı).

Mor və Mayerdən bir neçə il əvvəl 1837-ci ildə "istiliyin təbiətinə baxışlar" məqaləsində enerjinin saxlanması qanununu ifadə etmişdir. Həmin dövrün ən populyar "Əczaçılıq və kimya salnamələri" və "Fizika salnamələri" jurnalları müəllifin universitet korporasiyasına daxil olan "rəsmi" alim olmağına görə bu məqaləni dərc etmədilər. Nəhayət, Mor öz məqaləsini Vyanaya göndərdi və onu unutdu. 30 il sonra o təsadüfən öz məqaləsinin çap olunduğunu bildi. Ona görə enerjinin saxlanılması qanununun ilk ixtiraçısı Mayer sayılır. Fizika tarixçisi Mario Lotsi yazırdı: "1840-cı ilin iyulunda Mayerin ağlına bu qanun haqqında ilk fikir gəldi. Bu onun üçün dini kəşf kimi idi. O öz həyatını ideyasının inkişafına və qorunmasına həsr etdi. Buna o qədər mənəvi və fiziki güc sərf etdi ki, axırda psixiatrik xəstəxanaya düşdü".



Karl Fridrix Mor.

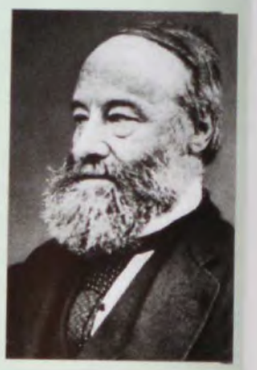
Mayer nəzəri olaraq, istilik və iş arasında miqdarı münasibəti – "istiliyin mexaniki ekvivalentini" çıxardı. O, sabit təzyiq və həcmdəki istilik tutumlarının fərqini (C_p–C_v) qazın genişləndiyi zamanı görülən işə bərabərləşdirdi. Mayer fransız fiziki və kimyaçısı Pyer Lui Dyulonqun (1785-1838) təcrübi tapdığı (dəqiq deyil) qazların istilik tutumundan istifadə etdi. O müəyyən etdi ki, ir litr suyun bir dərəcə soyuması zamanı ayrılan bi kilokalori istilik kütləsi 365 kq olan cismin 1 m hündürlüyə qaldırılması üçün görülən işə (365 kQm) ekvivalentdir. Bu çox gözəl nəticə idi. Düzdür, bu halda alınan istiliyin gördüyü faydalı işə keçmək lazımdır. Prosesin praktikada aparıla bilməməsinə görə sonralar bu ədəd dəqiqləşdirildi. Bunu Mayer də başa düşdü və yazırdı: "Əgər bu nəticə ilə bizim ən yaxşı buxar maşınlarımızın faydalı işini müqayisə etsək, verilən istiliyin çox kiçik hissəsinin hərəkətə və ya yükün qaldırılmasına sərf olunduğunu görərik".

Sonralar istiliyin mexaniki ekvivalenti bir neçə dəfə dəqiqləşdirildi. 1843-cü ildə Coul 460 Qm, 1880-ci ildə Amerika fiziki Henri Avqust Roland (1848-1910) 427 kQm qiymətini alırlar. Bu qiymətlər dəqiq qiymətdən praktiki olaraq fərqlənmir.

Beynəlxalq vahidlər sistemində (SI) istiliyin mexaniki ekvivalenti anlayışından istifadə olunmağa ehtiyac yoxdur. Burada mexaniki işi və istilik enerjisini ingilis aliminin şərəfinə coul ilə ölçürlər. Coul kəmiyyəti 1899-cu ildə elektriklərin II Beynəlxalq konqresində iş və elektrik cərəyanının enerji vahidi kimi qəbul olunmuşdur. İndiki dövrdə enerjinin bütün növləri – mexaniki, istilik, işıq və elektromaqnit dalğaları, kimyəvi rabitə, reaksiya və s. enerjiləri coulla ölçür. Termokimyəvi hesablamalarda qəbul olunan kori köhnə istilik vahidi coul arasındakı əlaqə belə: 1 kal = 4,184 C.



Yulius Robert Mayer.



Ceyms Preskot Coul.

zamanı baş verir. Bu zaman görülən iş nizamlı hərəkətin ötürülməsinin, istilik isə molekulların nizamsız xaotik hərəkətinin miqdarı ölçüsüdür. Prosesdən əvvəl və sonra sistemdə iş və istiliyin olmasını gözləmək olmaz.

Kimyəvi proseslər misalında bunu aydın görmək olar. Reaksiya gedişində ayrılan istilik ilkin maddələrdə yoxdur (yanacağın yanması zamanı ayrılan istilik yanacaqda yoxdur).

Bəs bu istilik haradan gəlir? Cavab belədir: kimyəvi reaksiyalar zamanı atomların yenidən paylanması baş verir, bəzi kimyəvi rabitələr qırılır, bəziləri isə yaranır. Nəticədə sistemin daxili enerjisi ΔU dəyişir və bu dəyişiklik xarici mühitə istilik şəklində çıxır.

KİMYƏVİ REAKSİYALARIN İSTİLİK EFFEKTİ

Kimyəvi reaksiyalar zamanı ayrılan və ya udulan istilik, reaksiyanın istilik effekti adlanır. İstilik effektini dəqiq təyin etmək üçün bir neçə şərt ödənilməlidir. İlk növbədə, sistem genişlənmə işindən başqa iş görməməlidir. Reaksiya sabit təzyiq və ya həcmdə gedərsə, reagentlərin və reaksiya məhlullarının temperaturları eyni olarsa, ayrılan istilik hal funksiyası olur.

Reaksiya sabit həcmdə gedirsə (qapalı qabda), onda $\Delta V=0$ və $A=-p\Delta V=0$ olar. Sabit həcmdəki istilik effektini Q ilə işarə etsək, termodinamikanın birinci qanununa görə yaza bilərik: $\Delta U=Q_v+A=Q_v$. Sabit həcmdə reaksiyanın istilik effekti daxili enerjinin dəyişməsinə bərabərdir.

Kimyəvi reaksiyalar çox vaxt açıq qabda baş verir. Bu halda reaksiyalar praktiki olaraq sabit atmosfer təzyiqində gedir. Sabit təzyiqə reaksiyanın istilik effektini Q_p ilə işarə etsək, alarıq: $\Delta U=Q_p+A=Q_p-p\Delta V$ və ya $Q_p=\Delta U+p\Delta V$.

Alınmış ifadəni entalpiya adlanan yeni bir termodinamiki funksiyadan istifadə etməklə sadələşdirmək olar. Entalpiya H ilə işarə olunur və $H = U + pV$ (*yun.* "entalpo" – "qızdırıram" deməkdir). Bu funksiyanın adını Niderland fiziki Xeyke Kamerlinq-Onnes (1853-1926) vermişdir. Sabit təzyiqdə istilik effekti entalpiyanın dəyişməsinə bərabərdir: $Q_p=\Delta H$.

Əgər reaksiyada ilkin maddələr və məhsullar maye və ya bərk haldadırsa, bu halda həcm demək olar ki, dəyişmir $\Delta V\approx0$ və ya $p\Delta V\approx0$. Belə proseslər üçün $\Delta H\approx\Delta U$. Əgər reaksiyada qazlar iştirak edirsə, həcm dəyişməsi yüksək olur. Bu halda ΔH və ΔU kəskin fərqlənir.

Daxili enerji və entalpiya, bir qayda olaraq kilocoulun ilkin və ya alınan maddələrin mollarına nisbəti kimi götürülür.

Reaksiyada iştirak edən bütün maddələr *standart* haldadırsa, kimyəvi reaksiyanın istilik effekti *standart istilik effekti* adlanır ("o" simvolu ilə işarə olunur; məs., ΔH^o).

HESS QANUNU

Termokimyanın əsas postulatı *Hess qanunu* və ya reaksiyaların ümumi istilik effektlərinin sabitliyi qanunudur. Bu qanun 1840-cı ildə rus kimyaçısı German İvanoviç Hess tərəfindən kəşf olunmuşdur. O yazırdı:

Kimyəvi reaksiyaların istilik effekti sistemin ilk və son halından asılı



1813-cü ildə Stefenson tərəfindən qurulmuş ilk parovoz yanma istiliyinin istilik enerjisinə, istilik enerjisinin isə işə çevrilməsini əyani nümayiş etdirirdi. Parovozların son modelləri bu çevrilmələri daha effektiv yerinə yetirir.



Parovozun son modeli. 1979-cu il.

Termodinamikada maddənin standart halı $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa = 1atm təzyiqdə və $T = 298{,}15$ K temperaturda, bərk bəsit maddələr üçün ən davamlı allotropik modifikasiya (məs., karbon üçün almaz yox, qrafit) götürülür. Fosfor üçün isə əksinə, ən davamlı modifikasiya yox, ağ fosfor götürülür. Standart halda bəsit maddələrin əmələ gəlmə entalpiyası sıfır qəbul olunur.

GERMAN İVANOVİÇ HESS (1802-1850)



1841-ci ilin yanvarında German Hessdən aldığı məktubda fransız fiziki və astronomu Fransua Araqo bu sözləri oxudu: "Tədqiq olunan maddənin hansı olmasından asılı olmayaraq, termokimya bizim tədqiqatlarımız üçün yeni imkanlar açır. Təbiətşünasa mikroskop, astronoma müşahidə borusu lazım olduğu kimi, kimyaçıya da bu o qədər lazımdır".

Keçən 1840-cı il rus alimi üçün həqiqətən "xoşbəxt il" oldu. O, termokimyanın iki əsas qanununu kəşf etdi: istilik miqdarının sabitliyi qanunu və termoneytrallıq qanunu. Birinci qanuna əsasən, kimyəvi reaksiya zamanı ayrılan istilik miqdarı ilkin və son maddələrin təbiətindən asılı olub, sistemdə baş verən əlavə çevrilmələrdən asılı deyil.

Termoneytrallıq nəzəriyyəsinə görə iki neytral duz arasındakı dəyişmə reaksiyası zamanı iki yeni duz əmələ gəldikdə temperatur dəyişmir. Hess bunlarla müasir termokimyanın yaradıcılarından biri oldu. Onun Rusiya elmi üçün gördüyü işləri qiymətləndirmək çətindir: o, Rusiyada sistematik kimyəvi tədqiqatların başlanğıcını qoydu və kimyəvi təhsilin yüksək inkişafına təkan verdi. Hessin bütün həyatı Rusiya ilə bağlıdır. Onun üç yaşı olduqda, atası, isveçrəli rəssam həmişəlik Rusiyaya köçmüşdür. Hess 1825-ci ildə Derpt universitetini tibb elmləri doktoru kimi bitirdi. O, "çox talantlı və istedadlı alim kimi" Yakob Berseliusun Stokholm laboratoriyasına ezam olunmuşdu. Məhz orada olarkən cavan praktikantda kimyəvi reaksiyalar zamanı baş verən istilik hadisələrinə qarşı maraq yarandı. Hess Peterburqa qayıdandan sonra özünün gələcək tədqiqatlarını aydın görürdü. O, 1831-ci ildə demək olar ki, kimyadan rus dilində ilk orijinal dərslik – "Təmiz kimyanın əsasları" kitabını yazdı. Kitab yeddi dəfə nəşr olundu (axırıncısı 1849-cu ildə). Bu kitabdan Rusiya kimyaçılarının tam nəsli, o cümlədən D.İ.Mendeleyev öyrənmişdir. Hess özünün yeddinci nəşrində Rusiyada ilk dəfə olaraq kimyəvi elementlərin sistematikləşməsinə cəhd etmişdir. O, məlum olan qeyrimetalları beş qrupda birləşdirmişdir. Alim "metallar üçün də belə klassifikasiyanın mövcudluğunu" hesab edirdi. Hessin Rusiya kimya nomenklaturasının yaradılmasında xüsusi əməyi var.

Hessin ölümündən sonra onun dostlarından biri yazırdı: "Hess gözəl xarakterə, alicənablığa, geniş ürəyə malik xeyirxah bir insan idi. Biz dəfələrlə onun ağlının dərinliyinə, hərtərəfliliyinə, həmsöhbətliyinə rast gəlirdik".

olub və sistemdə baş verən aralıq kimyəvi çevrilmələrdən (yəni başlanğıc haldan son hala keçmənin yolundan) asılı deyil.

Bu zaman ilk maddələr və məhsul eyni şəraitdə (təzyiq, temperatur) olmalıdır. Hess qanunu termodinamikanın birinci qanunundan əvvəl kəşf olunmasına baxmayaraq, ondan çıxan nəticələr O bir daha göstərir ki, reaksiyanın istilik effekti hal funksiyaları olan daxili enerji və entalpiyanın dəyişməsinə bərabərdir. Hal funksiyalarının dəyişməsi bir haldan digər hala keçidin yolundan asılı deyil.

Hess qanunu reaksiyaların təcrübə yolla tapıla bilməyən istilik effektlərini hesablamağa imkan verir. Bunun üçün "ölçüləbilməyən" reaksiyaları "ölçüləbilən" reaksiyalardan almaq lazımdır. Məs., $C(bərk) + 0{,}5O_2(q) \rightarrow CO(q)$ sxemi üzrə bərk kömürün ekvivalent miqdar oksigen qazında yanma reaksiyasının istilik effektini birbaşa ölçmək olmur. Bu prosesdə CO ilə yanaşı, CO_2 əmələ gəlir. Verilən reaksiyanın istilik effektini iki başqa reaksiyanın istilik effektinə görə hesablamaq olar:

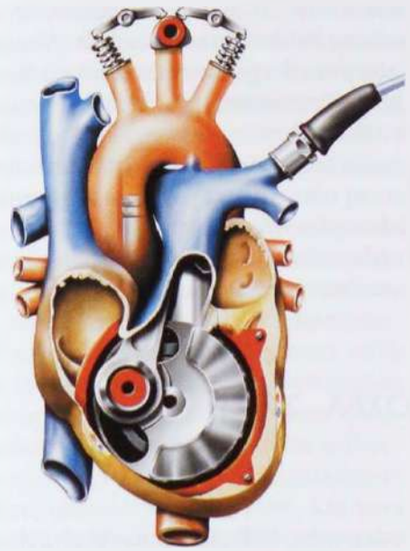
$$C\,(bərk) + O_2\,(q) \rightarrow CO_2\,(q)$$
$$\Delta H^\circ = -393{,}5\ kC/mol$$

$$CO\,(q) + 0{,}5O_2\,(q) \rightarrow CO_2\,(q)$$
$$\Delta H^\circ = -283{,}0\ kC/mol.$$

Birinci tənlikdən ikinci tənliyi çıxsaq, axtarılan reaksiya tənliyi və onun istilik effekti alınar:

$$C\,(bərk) + 0{,}5O_2\,(q) \rightarrow CO\,(q)$$
$$\Delta H^\circ = -110{,}5\ kC/mol.$$

Reaksiyaların üçü də istiliyin ayrılması ilə baş verir. Onlar ekzotermiki reaksiyalardır. "Mənfi" işarəsi onu göstərir ki, sistemdən istilik ayrılır.



İNSAN İSTİLİK MAŞINI KİMİ

Termodinamikanın birinci qanunu istənilən sistem, o cümlədən canlı orqanizmlər üçün ödənir.

Həyati proseslər enerji sərfi tələb edir. Canlı orqanizmlər üçün yeganə enerji mənbəyi qidadır. Qida məhsullarının kaloriliyi hamıya məlumdur. Bu kalorimetrik bombada yanma istiliyi kimi ölçülə bilər ("İstiliyi necə ölçürlər" əlavə oçerkinə bax).

Əvvəllər istiliyi kalori ilə ölçürdülər. İndi isə hamı tərəfindən bütün enerji növləri üçün qəbul olunan vahid Couldur. Qida qarışıq olduğuna görə onun kaloriliyi orta hesabla 100 q üçün götürülür.

Belə ölçmələrə 1780-ci ildə Antuan Lavuazye və Pyer Simon Laplas başlamışdır. Onlar kalorimetrdə dəniz donuzundan ayrılmış istilik miqdarını ölçməklə orqanizmdə və ondan kənarda qidanın oksidləşməsinin istilik effektinin yaxın olduğunu müəyyən etmişlər. Bu təcrübələr əsasında vacib bir nəticə alınmışdır: canlı orqanizmlərdə qidanın havanın oksigenilə oksidləşməsindən istilik ayrılır. Bu arterial və venoz qanda rəngin müxtəlif olmasını izah etməyə, sonralar isə Mayerin termodinamikanın birinci qanununu kəşf etməyə imkan verdi.

Qidalı maddələrin oksidləşməsi orqanizmdə kalorimetrdəkinə nisbətən

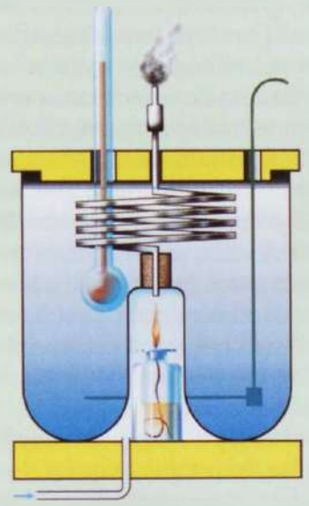
◄ İnsan da istilik maşını kimidir: avtomobil benzinlə doldurulduğu kimi, o da qida ilə qidalanır.

İSTİLİYİ NECƏ ÖLÇÜRLƏR

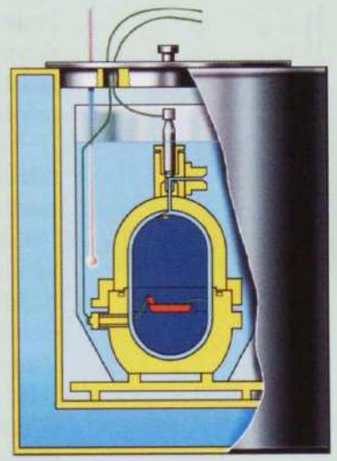
İstilik miqdarını bir cisimdən digərinə daşınmasına görə ölçürlər. Cismin temperaturunun artması onun istilik tutumu ilə müəyyən olunur: $C = Q/\Delta T$, burada C – istilik tutumu, Q – cisim tərəfindən alınan istilik miqdarıdır. ΔT – onun temperaturunun dəyişməsidir. Maddənin istilik tutumunu və temperaturunun dəyişməsini bilməklə, istilik miqdarını tapmaq olar: $Q = C\Delta T$.

Kimyəvi reaksiyaların istilik effektini xüsusi cihazlar vasitəsilə – kalorimetrlərlə ölçmək olar. Bu termini 1780-ci ildə fransız alimləri Antuan Loran Lavuazye və Pyer Simon Laplas vermişlər. Kalorimetriyanın banisi ingilis kimyaçısı Cozef Blek hesab olunur. Blek işığın təbiəti haqqındakı işlərilə məşhur idi.

Ən sadə kalorimetr – qarışdırıcısı və çox dəqiq termometri, içərisində su olan teploizolə olunmuş qabdır. Tədqiq olunan prosesin (məs., kimyəvi reaksiya) getdiyi konteyner kalorimetrə daxil edilir və suyun temperaturunun dəyişməsi qeyd olunur. Kalorimetrin istilik tutumunu bilərək ayrılan istilik miqdarını hesablamaq olar. Yanma istiliyini ölçmək üçün qalın divarlı polad qabdan – kalorimetrik bombadan istifadə olunur. Bunu 1881-ci ildə Marselen Bertlo kəşf etmişdir.



Alovlu kalorimetr.



Kalorimetrik bomba.

fərqli olur. Bu bioloji katalizatorların (fermentlərin) iştirakı ilə gedən çoxmərhələli prosesdir. Hess qanununa görə isə oksidləşmə məhsulları eynidirsə, qidanın istilik törətmə qabiliyyəti orqanizmdə və ya kalorimetrdə oksidləşməsindən asılı deyil.

Normal fizioloji fəaliyyət zamanı canlı orqanizmlərdən ayrılan istilik miqdarını daha dəqiq təyin etmək üçün iri heyvanların, hətta insanın yerləşə bildiyi nəhəng kalorimetrlər yaradıldı. Alınan kalorimetrik qiymətlər kosmik skafandrların hazırlanmasında istifadə olunur. İstifadə olunan oksigenin miqdarına əsasən orqanizmin verdiyi istiliyi hesablamaq olar. İstiliyin ayrılması haqqındakı məlumatlara əsasən canlı orqanizmlərdə müxtəlif maddələrin enerjiyə çevrilmə yollarını başa düşmək olar.

REAKSİYA BAŞ VERƏCƏK, YOXSA YOX? KİMYƏVİ TERMODİNAMİKA

Termodinamika kimi əsas ideyaları bu qədər sadə, müxtəlif təbii hadisə və prosesləri hərtərəfli əhatə edən digər nəzəriyyə tapmaq çox çətindir. O, buzun əriməsini, suyun qaynamasını, sabun qabarcıqlarının əmələ gəlməsini, metalların yüksək keçirici hala keçməsini, istilik mühərriklərinin və qalvanik elementlərin iş prinsipini izah edir.

Onun qanunları Yerdə həyatın yaranmasını və ulduzların təkamülünü izah edir. Albert Eynşteyn termodinamikanı yeganə ümumi fiziki nəzəriyyə adlandırmış və bu nəzəriyyənin ümumi postulatlar çərçivəsində heç vaxt təkzib edilməyəcəyini göstərmişdir.

Termodinamika enerjinin müxtəlif növlərinin bir-birinə çevrilməsini, hər şeydən əvvəl, istilik hadisələrini öyrənir. İstilik dəyişmənin öyrənilməsi zamanı təbii proseslərin dönməzlik kimi fundamental xassəsi müəyyən olunmuşdur. Belə ki, bu proseslər özbaşına yalnız bir istiqamətdə gedə bilər.

İçərisində qaynar suyu olan çaydan özbaşına otaq temperaturuna qədər soyuyar. Otaqdakı havanın soyutması ilə çaydandakı suyun özbaşına qızması mümkün deyil. Mürəkkəb damcısı stəkandakı suda yayılır. Həll olmuş mürəkkəb özbaşına yığılaraq damcıya çevrilməz. Nəhayət, dönməzlik insan ömrü üçün də xasdır, o da həmişə yalnız bir istiqamətdə baş verir.

Bəzi prosesləri geri qaytarmaq olar. Məs., sudan elektrik cərəyanı keçirməklə hidrogen və oksigenə parçalamaq olar, istiliyi soyuq cisimdən isti cismə keçirmək olar (soyuducunun köməyi ilə). Bu proseslər üçün enerji sərf etmək lazımdır.



▸ Dönməyən proseslərlə biz hər gün rastlaşırıq. Güllərin solması, insanın qocalması – bunlardan bəziləridir.

Termodinamikanın əsas sahələrindən biri kimyəvi termodinamikadır. Kimyəvi termodinamika bu və ya digər reaksiyanın baş verə bilməsini birmənalı müəyyən edir. O, müstəqil elm sahəsi kimi XIX əsrin ikinci yarısında formalaşmağa başlamışdır.

Termodinamika təbiətin ümumi qanunları olan bir neçə fundamental qanunlara əsaslanır. Bunlardan əsası termodinamikanın birinci və ikinci qanunudur. Termodinamikanın birinci qanunu istilik və işin bir-birinə çevrildiyi proseslərə tətbiq olunan enerjinin saxlanması qanunudur ("Kimyəvi reaksiyaların istiliyi" məqaləsinə bax). Termodinamikanın ikinci qanunu prosesin, məs., kimyəvi reaksiyanın özbaşına gedib-getməməyini aydınlaşdırır.

ÖZBAŞINA GEDƏN VƏ GETMƏYƏN PROSESLƏR

Marselen Bertlo və danimarkalı kimyaçı Hans Peter Yurgen Yulius Tomsen (1826-1909) yalnız ekzotermik reaksiyaların (istiliyin ayrılması ilə gedən) özbaşına gedə bilməsini fərz edirdilər. Həqiqətən də, təcrübə göstərir ki, bu reaksiyalar adətən özbaşına gedir. Amma, Bertlo-Tomsen kriteriyası doğru olmadı, belə ki, məlum oldu ki, elə endotermik reaksiyalar da (istiliyin udulması ilə gedən) məlumdur ki, onlar da özbaşına gedirlər. Belə reaksiyalar çox vaxt yüksək temperaturda baş verir. Beləliklə, təbiətdə hansısa ümumi qanun var ki, özbaşına gedən proseslərin istiqamətini müəyyən edir.

Bəs bunun mahiyyəti nədədir?

Bəlkə, sistem enerjisini minimuma çatdırmağa çalışır? Axı əgər özbaşına gedən proses zamanı enerji azalırsa, termodinamikanın birinci qanununa əsasən xarici mühitin enerjisi də həmin qiymət qədər artmalıdır. Deməli, xarici mühitin enerjisinin artması sistemin enerjisinin azalması kimi özbaşına gedən prosesdir.

Termodinamikanın birinci qanunu prosesin özbaşına gedib-getməməsini qabaqcadan müəyyən edə bilmir, ancaq enerjinin ümumi miqdarının sabit qalmasını tələb edir. Məs., qaynar suyu olan çaydan soyuyur, otağın havası qızır. Əks proses mümkün deyil. Termodinamikanın birinci qanunu isə prosesin mümkün olmadığını izah edə bilmir.

Əslində qayda belə imiş: özbaşına gedən proseslər enerjinin daha nizamsız formaya keçməsiylə müşayiət olunur. Başqa sözlə, təbiət nizamsızlığa üstünlük verir.

ENTROPİYA NƏDİR?

Nizamsızlıq dərəcəsini göstərmək üçün xüsusi termodinamiki funksiyadan – entropiyadan istifadə olunur və *S* hərfi ilə işarə olunur. Bu kəmiyyəti elmə 1865-ci ildə alman fiziki Rudolf Klauzius (1822-1888) daxil etmişdir. *Yun.* "en" – "daxilə" və "trope" – "döngə", "çevrilmə" deməkdir. Klauzius "entropiya" sözünü "enerji" sözünə uyğun olaraq seçdiyini bildirmişdir. O qeyd edirdi ki, bu sözlərə uyğun gələn kəmiyyətlər mənaca bir-birinə çox yaxındır.

Niyə təbiət özünü elə aparır ki, bütün proseslərin dönməzliyi məhz enerjinin səpələnməsilə bağlıdır?

Bu suala cavab vermək üçün, atom və molekullar dünyasına baş vurmaq lazımdır. Termodinamik tarazlıqda belə, hissəciklər bir an da olsun öz nizamsız hərəkətlərini dayandırmırlar. Hissəciklərin sürəti və fəzadakı vəziyyətləri daim dəyişir. Başqa sözlə, müəyyən makroskopik hala çoxlu sayda mikroskopik hallar – bütün hissəciklərin fəzada vəziyyətinin və sürətinin müxtəlif variantları uyğun gəlir. Mikrohalların sayı termodinamik ehtimal *W* adlanır və sistemin









Lüdviq Bolsman.

nizamsızlığını, xaotikliyini xarakterizə edir.

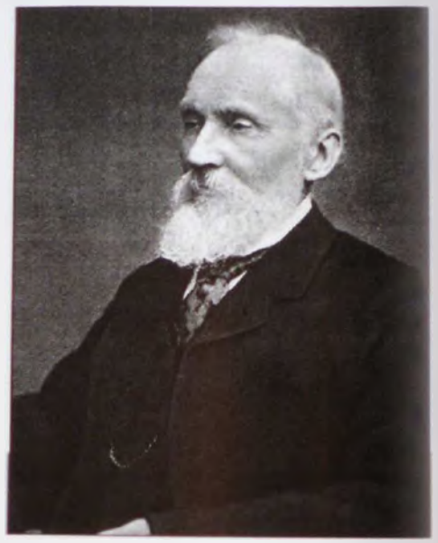
Avstriya fiziki Lüdviq Bolsman (1844-1906) entropiyanın molekulyar təbiətini izah etmişdir. O, molekulyar xaos ilə entropiya arasındakı asılılığı $S=k\ln W$ formulu ilə ifadə etmişdir. Burada k – sabit kəmiyyətdir, qaz sabitilə $k=R/N_A$ (N_A – Avoqadro ədədidir) ilə əlaqəlidir. K – Bolsman sabiti adlanır və $1{,}38\cdot10^{-23}$ C/K-ə bərabərdir.

Maddələrin faza keçidi zamanı entropiya sıçrayışla dəyişir. Entropiya maddənin əriməsi zamanı kristal qəfəsin dağılması hesabına artır. Buxarlanma zamanı molekulların xaotik hərəkət edə bildikləri həcm kəskin artdığına görə, entropiya da artır. Maddənin kondensləşməsi və kristallaşması zamanı entropiya azalır. Qazların, mayelərin və bərk cisimlərin soyudulması zamanı isə entropiya tədricən azalır. İdeal düzgün kristalda mütləq sıfır temperaturunda (-273°C) entropiya sıfıra bərabərdir. Bu fikir termodinamikanın üçüncü qanununun əsasını təşkil edir. O, müxtəlif maddələr üçün entropiyanın mütləq qiymətini təcrübi olaraq təyin etməyə (həmçinin nəzəri olaraq hesablamağa) imkan verir.

Bəzən entropiyanı "zamanın oxu" adlandırırlar. Bu adın mənası belədir. Entropiya özbaşına gedən proseslərin istiqamətini müəyyən edir. Bu proseslər özbaşına əks istiqamətdə getmirlər – zamana görə dönməyəndirlər. Əgər hər hansı dönər mexaniki prosesi, misal üçün, rəqqasın rəqsini və ya bilyard şarlarının toqquşmasını kinolentə köçürüb geriyə fırladsaq, təsvirlər həqiqətə uyğun olar. Entropiyanın artması ilə müşahidə olan dönməyən proseslər, məs., benqal şamlarının yanması, mıxın paslanması hadisələrini isə kinolentə çəkib geriyə fırlatsaq, ağlasığmayan kimi görünəcək. Beləliklə, entropiya keçmişi gələcəkdən ayırmağa imkan verir.

Entropiyanın qiymətini göstərə biləcək cihaz yoxdur. Lakin entropiyanın özünü və dəyişməsini hesablamaq olar. Məs., T – temperaturunda maddəyə verilən ΔQ istilik miqdarı hesabına onun entropiyasının artmasını $\Delta S=\Delta Q/T$ formulu ilə tapmaq olar. Entropiyanın ölçü vahidi C/K və ya C/(mol · K)-dir.

Uilyam Tomson (lord Kelvin).



TERMODİNAMİKANIN II QANUNU

Prosesin özbaşına getməsi şərtləri termodinamikanın ikinci qanunu ilə müəyyən olunur. Bu qanunun bir neçə ifadəsi var. İlk baxışdan bu ifadələrin eyni olması görünmür.

Fransız fiziki Nikola Leonar Sadi Karno (1796-1832) 1824-cü ildə özünün yeganə dərc olunmuş "Atəşin hərəkətverici qüvvəsi və bu qüvvələri artıra maşınlar haqqında təsəvvürlər" yazısında sərf olunan istilik hesabına maksimal

görə bilən ideal istilik maşınlarını təsvir edirdi. O, mühüm nəticə aldı: İş görmək üçün təkcə istilik mənbəyi (qızdırıcı) deyil, həm də qəbuledici lazımdır. Karno təsdiq edirdi ki, istilik maşınları istilikdoğuranın sərf olunması hesabına yox, onun isti cisimdən soyuq cismə keçməsi hesabına baş verir. O, bunu suyun yüksəklikdən düşərək turbini hərəkətə gətirməsinə bənzədirdi (istilikdoğuran haqqında "Kimyəvi reaksiyaların istiliyi" məqaləsində danışılmışdır). İstilik maşınının faydalı iş əmsalı qızdırıcının və istilikqəbuledicinin temperatur fərqindən asılıdır.

1850-ci ildə Klauzius Karnonun işlərini analiz edərək *termodinamikanın II qanununun* ilk ifadəsini verdi:

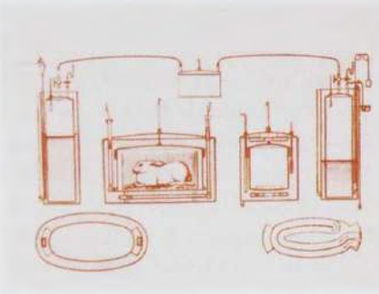
İstiliyin soyuq cisimdən isti cismə özbaşına keçməsi mümkün deyil.

İngilis fiziki Uilyam Tomson (lord Kelvin) 1851-ci ildə bu qanunu belə ifadə etdi: dənizin və qurunun, nəhayət, bütün maddi aləmin istiliyinin tükənməsinə qədər dəniz və ya torpağın soyuması ilə istənilən miqdarda mexaniki iş görə bilən maşın mümkün deyil. Belə hipotetik maşın sonralar ikinci növ daimi mühərriklər adlandırıldı. Bu mühərriklər heç nədən iş görə bilən birinci növ daimi mühərriklərdən fərqli idi.

Göründüyü kimi, Klauzius və Kelvin ifadələri iş görmək üçün lazım olan istiliyə müəyyən məhdudiyyətlər qoyur, termodinamikanın I qanununa (enerjinin saxlanması qanununa) zidd olmasına baxmayaraq II növ daimi mühərriklərin yaradılmasının mümkün olmadığını əsaslandırırlar.

Kimyaçılar üçün bu qanunun daha uyğun ifadəsi var:

İzolə olunmuş sistemlərdə özbaşına gedən proseslərdə entropiya yüksəlir, yəni onun dəyişməsi sıfırdan böyük olur: $\Delta S > 0$.

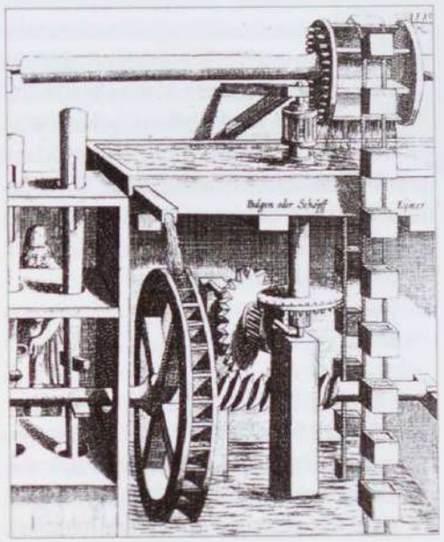


Dülinq Kalorimetri heyvanlardakı maddə mübadiləsini miqdarı olaraq öyrənməyə imkan verir.

Başqa sözlə, izolə olunmuş sistemlər maksimal entropiyalı (maksimal nizamsızlıq) hala keçməyə çalışır – bu isə termodinamik tarazlıq halıdır. Deməli, entropiyanı sistemin tarazlıq halına yaxınlaşma ölçüsü kimi qəbul etmək olar.

Beləliklə, entropiyanın dəyişməsi izolə olunmuş sistemlərdə reaksiyaların özbaşına getməsini birmənalı müəyyən edir:

$\Delta S > 0$ – reaksiya özbaşına gedir;
$\Delta S = 0$ – reaksiya tarazlıq halındadır;
$\Delta S < 0$ – reaksiya özbaşına getmir.



Daimi mühərrik. Qədim qravüra.

KİMYƏVİ REAKSİYALARDA ENTROPİYANIN DƏYİŞMƏSİ

Beləliklə, entropiya – xaotiklik, nizamsızlıq ölçüsüdür. Maddənin ən xaotik forması qaz halıdır. Ona görə də əgər kimyəvi reaksiya sistemdə qazların mol sayının artması ilə baş verirsə, sistemin entropiyası artır və əksinə. Məs., $CaCO_3 = CaO + CO_2$ reaksiyasında entropiya çox artır və $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ reaksiyasında isə azalır. Kimyəvi reaksiyalar baş verən zaman entropiyanın sistemin özündə dəyişməsi ilə yanaşı, ətraf mühitdə də dəyişməsini nəzərə almaq lazımdır. Əgər sistemi və onu əhatə edən ətraf mühiti tam izolə olunmuş sistem kimi qəbul etsək, termodinamikanın II qanununa əsasən, özbaşına gedən kimyəvi reaksiya üçün entropiyanın dəyişməsi sıfırdan böyük olmalıdır:

$$\Delta S_{ümumi} = \Delta S_{sistem} + \Delta S_{ətraf\ mühit} > 0.$$

Ətraf mühitin entropiyasının dəyişməsini necə hesablamaq olar? Bu dəyişməni asan tapmaq üçün onu sistemin öz xassəsilə əlaqələndirmək lazımdır. Əgər T – sabit temperaturunda sistemdən ətraf mühitə ΔQ istilik miqdarı verilirsə, onda ətraf mühitin entropiyasının dəyişməsini $\Delta S_{ətraf\ mühit} = \Delta Q_{ətraf\ mühit} / T$ formulu ilə hesablamaq olar.

Entropiya – xaos şahzadəsi.



Sabit təzyiqdə sistemdən ayrılan və xarici mühitə keçən istilik reaksiyanın ΔH istilik effektinə əks işarə ilə bərabərdir, yəni, $\Delta Q_{ətraf\ mühit} = -\Delta H_{sistem}$. Ona görə də ətraf mühitin entropiyasının dəyişməsi belə olar: $\Delta S_{ətraf\ mühit} = -\Delta H_{sistem} / T$. Beləliklə, entropiyanın ümumi dəyişməsini sistemin xassələrilə ifadə etmək olar: $\Delta S_{ümumi} = \Delta S_{sistem} - \Delta H_{sistem} / T > 0$.

GİBS ENERJİSİ VƏ KİMYƏVİ REAKSİYALARIN İSTİQAMƏTİ

Yeni bir termodinamik funksiya – Gibs enerjisindən istifadə etməklə reaksiyaların özbaşına getməsi şərtini daha asan tapmaq olar. Gibs enerjisi G ilə işarə olunur və $G = H - TS$. Bu enerji kimyəvi termodinamikanın banilərindən biri olan Amerika alimi Cozayi Uillard Gibsin (1839–1903) şərəfinə belə adlandırılmışdır.

$\Delta S_{ümumi} = \Delta S_{sistem} - \Delta H_{sistem} / T > 0$ ifadəsini $-T$-yə vursaq alarıq:

$T\Delta S_{ümumi} = T\Delta S_{sistem} + \Delta H < 0$ alarıq. G funksiyasından istifadə etsək:

$-T\Delta S_{ümumi} = \Delta G_{sistem} < 0$. İndi isə reaksiyanın özbaşına getmə və tarazlıq şərtlərini sistemin Gibs enerjisinin dəyişməsi ilə ifadə etmək olar:



$\Delta G < 0$ – reaksiya özbaşına gedir;

$\Delta G = 0$ – reaksiya tarazlıq halındadır;

$\Delta G > 0$ – reaksiya özbaşına gedə bilməz (əks reaksiya isə özbaşına gedə bilər).

Kimyəvi reaksiya üçün ΔG-ni hesablasaq, təcrübə aparmadan onun termodinamiki mümkün olub-olmamasını müəyyən etmək olar.

ΔG-nın işarəsi və deməli, reaksiyanın özbaşına getmə şərti ΔH və $T\Delta S$-in qiymətindən asılıdır (yada salaq ki, endotermik reaksiyalar üçün ΔH müsbət, ekzotermiklər üçün isə ΔH mənfidir). Aşağı temperaturlarda $T\Delta S$ hasili ΔH-a nisbətən kiçikdir və $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ formulundan onu nəzərə almamaq olar. Bu halda ΔG-nin işarəsi ΔH-ın işarəsilə müəyyən olunur və yalnız ekzotermik proseslər özbaşına gedir. Bu isə məqalənin əvvəlində danışdığımız Bertlo-Tomsen şərtinə uyğun gəlir.

KİMYƏVİ REAKSİYALARIN ΔS VƏ ΔH-ın İŞARƏSİNDƏN VƏ TEMPERATURDAN ASILI OLARAQ GETMƏSİNİN MÜMKÜNLÜYÜ

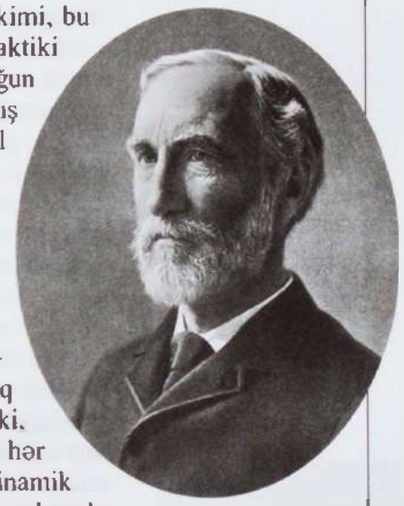
ΔH-ın işarəsi	ΔS-in işarəsi	ΔG-nin işarəsi	Reaksiyanın özbaşına gedə bilməsi	Misal
–	+	Həmişə "–"	İstənilən temperaturda özbaşına getmir.	$2O_3(q) \rightarrow 3O_2(q)$
+	–	Həmişə "+"	İstənilən temperaturda özbaşına gedir.	$3O_3(q) \rightarrow 2O_3(q)$
–	–	Aşağı temperaturlarda "–", yüksək temperaturlarda "+"	Aşağı temperaturlarda özbaşına gedir, yüksək temperaturlarda isə özbaşına getmir.	$2H_2(q)+O_2(q) \rightarrow 2H_2O(q)$
+	+	Aşağı temperaturlarda "+", yüksək temperaturlarda "–"	Aşağı temperaturlarda özbaşına getmir, yüksək temperaturlarda özbaşına gedir.	$2H_2O(q) \rightarrow 2H_2(q)+O_2(q)$

REAKSİYA GEDƏRMİ?

$2H_2(q) + O_2(q) \rightarrow 2H_2O(m)$ reaksiyasını nəzərdən keçirək. Bu reaksiya üçün standart Gibs enerjisinin dəyişməsi $\Delta G^\circ = -474{,}38$ kC/mol-dur. $\Delta G^\circ < 0$ olduğundan, bu reaksiya adi şəraitdə özbaşına getməlidir. Bildiyimiz kimi, bu şəraitdə həmin reaksiya praktiki olaraq baş vermir. Sistemə uyğun katalizator (narın xırdalanmış platin) və ya yanan kibrit daxil etsək, reaksiya partlayışla gedər: bu, guruldayıcı qazdır.

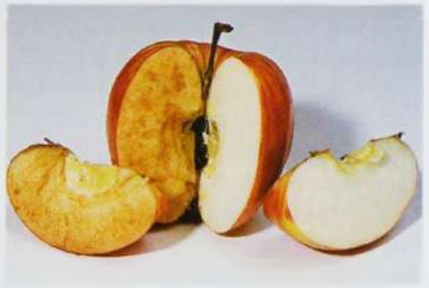


Buradan görünür ki, termodinamika reaksiyasının getməsini "bilmir", yalnız onun termodinamiki mümkünlüyünü göstərir. Bu termodinamik hesablamaların artıq olduğunu göstərir? Əlbəttə ki, yox. Əgər termodinamika hər hansı bir reaksiyanın termodinamik mümkünlüyünü göstərirsə, bu o deməkdir ki, bu reaksiya üçün uyğun şərait (katalizator və ya temperatur) seçilərsə, baş verə bilər. Bu bir çox vacib texnoloji proseslər üçün edilmişdir. Əgər termodinamik reaksiya qeyri-mümkündürsə (verilmiş şəraitdə), onun üçün katalizator axtarmaq lazım deyil. Kimyəvi reaksiyaların sürəti və mexanizmilə fiziki kimyanın digər bölməsi – kimyəvi kinetika məşğul olur.



Cozayya Uillard Gibs.

KİMYADA ZAMAN: KİMYƏVİ REAKSİYALARIN SÜRƏTİ



Kəsilmiş alma havada üzvi polioksidlərin qəhvəyi təbəqəsilə tez örtülür.

Qızıl bəzək əşyaları öz gözəlliyini və parıltısını əsrlərlə qoruyub saxlayır. Küçədə atılıb qalmış köhnə avtomobil isə bir neçə ildən sonra paslanmış metal yığınına çevrilir. Alma dilimi bir neçə saatdan sonra qonur qatla örtülür; ocağa atılmış fişəng gurultulu səslə partlayır.

Kimyəvi termodinamik nöqteyi-nəzərindən yuxarıda sadalanan bütün proseslər, hətta qızılın oksidləşməsi mümkündür. Bu proseslərin sürəti müxtəlifdir. Bəzi reaksiyaların bitməsinə mikrosaniyələr, bəzilərinkinə isə milyon illər tələb olunur. Niyə belə olur? Bu suala termodinamika cavab verə bilmir, çünki bu nəzəriyyədə zaman nəzərə alınmır. Kimyəvi reaksiyaların sürətini kimyəvi kinetika öyrənir. Bundan başqa, kimyəvi kinetika reaksiyaları idarə edir.

Kimyəvi reaksiyaların sürətini miqdarı xarakterizə etmək üçün onun baş vermə müddəti deyil, vahid həcmdə maddənin mol miqdarının dəyişmə sürəti götürülür. Δt zaman müddətində V həcmində Δn mol məhsul əmələ gələrsə, reaksiyanın orta w sürəti belə olar:

$$w = \frac{1}{V}\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{1}{V}\frac{\Delta n}{\Delta t}.$$

Əgər reaksiya sabit həcmdə baş verərsə, onun sürəti məhsulların və ya ilkin maddələrin birinin molyar qatılığının ($c=n/V$) dəyişməsi ilə ifadə olunur:

$$w = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Məhsullar üçün $c_2 > c_1$, ilkin madd üçün $c_2 < c_1$ olur. Ona görə w-nin yux rıdakı ifadəsini ilkin maddələr üçün ya dıqda w-nin müsbət olması üçün "-" işarəsi yazılır:

$$w = -\frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Qatılığın zamandan asılılığı məlu olarsa, istənilən zaman müddəti üç reaksiyanın orta sürətini bu formu təyin etmək olar. Δt sıfıra yaxınlaşdıq bu formul zamanın verilən anı üçün w verir və qatılığın zamana görə törəm sinə bərabərdir:

$$w = \lim_{\Delta t \to 0}\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}.$$

$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ reaksiyası üçün b olar:

$$w = -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{4}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}.$$

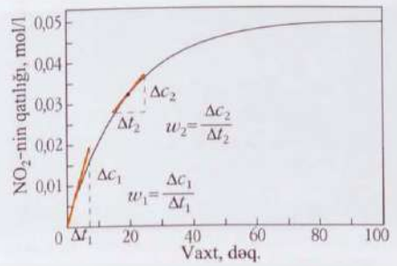
(kvadrat mötərizələrdə molyar qatılıq verilib).

Reaksiya sürətini və onun ilkin ma dələrin qatılığından asılılığını ilk da olaraq 1850-ci ildə alman kimyaçı Lüdviq Ferdinand Vilhelm (1812–186 öyrənmişdir. O, saxarozanın turş mühit qlükoza və fruktoza əmələ gəlməsi h hidroliz reaksiyasını öyrənmişdir. Mü təlif zaman anlarında reagentlərin qatılı larını təyin etmək üçün müxtəlif meto lardan – kimyəvi və fiziki metodlard istifadə olunur. Qaz əmələ gəlməsi i gedən reaksiyaları ayrılan qazın həcmi görə tədqiq etmək daha əlverişlid Məs., tabaşirin turşuda həll olması rea siyası belə reaksiyalardandır:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O.$$



Rütubətli havada büründən düzəldilmiş heykəl əsası mis(II) karbonat təbəqəsilə tədricən örtülür – $(CuOH)_2CO_3$.



◄ N_2O_5-in parçalanması zamanı NO_2-nin əmələ gəlmə sürətinin qrafiki təyini. Reaksiyanın əvvəlində sürət prosesin ortasındakından böyükdür.

Rəngli maddələrin əmələ gəlməsi ilə gedən kimyəvi reaksiyaları rənglərin intensivliyini ölçməklə tədqiq etmək olar. Yavaş gedən kimyəvi reaksiyalarda qatılığın zamandan asılılığını reaksiyanın dayanma metodundan istifadə etməklə tapırlar. Bunun üçün sistemin temperaturunu aşağı salaraq reaksiyanı "dondururlar" və bu anda hansı maddənin və hansı miqdarda əmələ gəlməsini təyin edirlər. Sürətli reaksiyaları dayandırmaqla deyil, reaksiya məhsullarının və ya reagentlərin fiziki xassələrini ölçməklə analiz edirlər.

REAKSİYANIN SÜRƏTİ NƏDƏN ASILIDIR?

Kimyəvi kinetikanın əsas məsələlərindən biri reaksiyanın sürətini idarə etməkdir. Faydalı reaksiyaları sürətləndirmək, zərərli reaksiyaları isə yavaşıtmaq lazımdır. Bunun üçün reaksiyanın sürətinə hansı faktorların təsir etdiyini bilmək lazımdır.

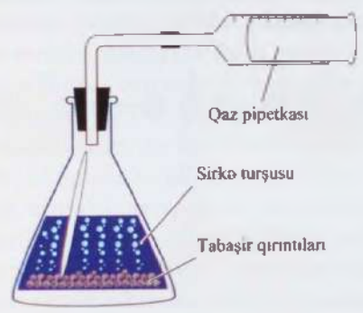
Məhlulda və ya qaz fazasında gedən bütün kimyəvi çevrilmələrin (işığın təsirilə baş verən reaksiyalardan başqa) baş verməsi üçün molekullar toqquşmalıdır. Molekulların toqquşması tez-tez olarsa, qarşılıqlı təsir də sürətlə gedər. Toqquşmaların sayı vahid həcmdəki molekulların sayından, yəni reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılıdır. Kimyəvi reaksiyaların sürəti isə bu toqquşmaların sayından asılıdır. Deməli, sürət elə reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılıdır.

Əgər molekulların bütün toqquşmaları zamanı qarşılıqlı təsir baş versəydi, bütün kimyəvi reaksiyalar ani, çoxları isə partlayışla gedərdi. Əslində, toqquşma zamanı bəzi molekullar reaksiya məhsullarına çevrilir, bəziləri isə çevrilmirlər. Bunun səbəbi nədir?

Məsələ burasındadır ki, əvvəlki kimyəvi rabitələrin qırılması və zəifləməsi üçün enerji lazımdır. Müəyyən enerji ehtiyatına malik olan aktiv molekullar toqquşan zaman qarşılıqlı təsir baş verir. Əgər molekullar bu enerji ehtiyatından az enerjiyə malikdirsə, toqquşma kimyəvi reaksiyaya səbəb olmur. Molekulların enerjisi temperaturdan asılıdır. Temperatur artdıqca, bu enerji ehtiyatına malik olan molekulların sayı artır. Nəticədə, reaksiyaya səbəb olan toqquşmaların sayı artır. Deməli, reaksiyanın sürətinə təsir edən ikinci əsas faktor temperaturdur. Əksər reaksiyaların sürəti temperaturun artması ilə artır.

Əgər reaksiya üçün əlavə enerji tələb olunmursa, yəni molekulların hamısı aktivdirsə, onda hər bir toqquşmada reaksiya baş verir. Misal üçün tək elektronları olan sərbəst radikallar arasındakı qarşılıqlı təsiri göstərmək olar. Bu reaksiyaların sürəti demək olar ki, temperaturdan asılı deyil.

Heterogen reaksiyalar, yəni qarşılıqlı təsirdə olan fazaların səthində baş verən



Tabaşirin sirkə turşusunda həllolma reaksiyasının sürətini ölçmək üçün qurğu.

Xlorid turşusunun qatılığı nə qədər çox olarsa, sink metalı onda daha sürətlə həll olar.

reaksiyaların sürəti bu səthin sahəsinin ölçüsündən asılıdır. Ona görə də taxta talaşa eyni kütləli odun parçasına nisbətən tez yanır, metal yonqarları isə metal parçasına nisbətən turşuda tez həll olur.

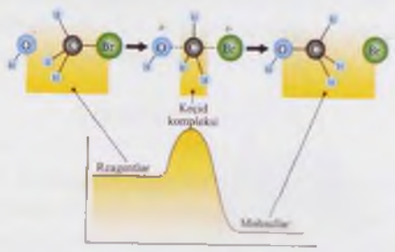
Çox hallarda reaksiyaları xüsusi maddələrin – katalizatorların iştirakı ilə sürətləndirir və ya yavaşıdırlar. Katalizatorlar reaksiyaların sürətini dəyişdirir, reaksiyaları energetik cəhətdən daha əlverişli yolla aparırlar. Katalizatorlar proseslər zamanı sərf olunmurlar ("Hər şeyə qadir olan kataliz" məqaləsinə bax).

KÜTLƏLƏRİN TƏSİR QANUNU

Kimyəvi reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılıdır. Bu asılılığı müəyyən etmək üçün kimyəvi reaksiyaların necə "qurulduğunu" bilmək lazımdır?

İzomerləşmə – molekulun tərkibinin dəyişməməsi ilə quruluşun dəyişməsi prosesidir.

Reaksiyalar nadir hallarda sadə mexanizmlə gedir. Bir qayda olaraq reaksiyalar mürəkkəb ardıcıl mərhələlərlə baş verir. Məs., fosfinin turş mühitdə kalium-permanqanat məhlulu ilə oksidləşmə reaksiyasının ion tənliyi belədir: $5PH_3+8MnO_4^-+19H^+=5H_2PO_4^-+8Mn^{2+}+12H_2O$. Tənliyin sol tərəfində 32 hissəcik iştirak edir. Aydındır ki, bu qədər hissəcik eyni anda bir-birilə toqquşa bilməz. Bu hissəciklər növbə ilə toqquşaraq aralıq məhsullar əmələ gətirir. Sonra bu aralıq məhsullar ilkin maddə hissəciklərilə toqquşaraq ya reaksiya məhsulu, ya da yeni aralıq hissəcik əmələ gətirir.



Bimolekulyar reaksiyanın mexanizmi.



Mürəkkəb reaksiyalar bir neçə sadə reaksiyalardan ibarət mərhələlərlə baş verir. Amma mürəkkəb reaksiyaların sadə reaksiyalara parçalanması sonsuz deyil. Belə ki, hər bir mürəkkəb reaksiyalar üçün elə son sadə reaksiya var ki, artıq o daha "sadələşmir". Bu son sadə reaksiyalar elementar reaksiyalar adlanır.

Elementar reaksiyaların iki əsas tipi var: monomolekulyar və bimolekulyar. Monomolekulyar reaksiyalarda bir reagent iştirak edir:

$$XYZ \longrightarrow [X\text{---}Y\text{---}Z] \longrightarrow \begin{cases} X + YZ \\ XY + Z \\ X + Y + Z \end{cases}$$

reagent — keçid vəziyyəti — məhsullar

Bimolekulyar reaksiyalarda isə iki reagent iştirak edir:

$$X + YZ \longrightarrow [X\text{---}Y\text{---}Z] \longrightarrow XY + Z.$$

reagent — keçid vəziyyəti — məhsullar

Monomolekulyar reaksiyalara bəzi parçalanma reaksiyaları $CH_3{-}N{=}N{-}CH_3 \rightarrow C_2H_6+N_2$ və izomerləşmə reaksiyaları ($CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)_2$) aiddir.

Bimolekulyar reaksiyalara misal kimi hidrogen atomu ilə xlor molekulunun toqquşmasını göstərmək olar: $H+Cl_2 \rightarrow HCl+Cl$. Bu mərhələ hidrogen və xlor molekulları arasında baş verən mürəkkəb reaksiyanın bir mərhələsidir. Həmin reaksiyanın ümumi tənliyi belədir: $H_2+Cl_2=2HCl$.

Bəzi hallarda iki hissəcik bir-birilə toqquşduqda, nə yeni məhsul alınır, nə də hissəciklər bir-birindən qopur. Elə bu vaxtı yapışan iki hissəcik üçüncü bir hissəciklə toqquşa bilər. Nadir halda mümkün olan bu toqquşma "üçqat toqquşma" adlanır. "Üçqat toqquşma" trimolekulyar reaksiyaların getməsinə səbəb ola bilər. Məs., $2NO+Cl_2=2NOCl$.

Eyni anda üçdən artıq hissəciyin birbirilə toqquşması mümkün deyil. Ona görə də elementar reaksiyaların digər növü məlum deyil.

Toqquşma nəzəriyyəsi qatılığın elementar reaksiyaların sürətinə necə təsir etməsini başa düşməyə imkan verir. Elementar reaksiyalar üçün bu asılılıq kütlələrin təsir qanunu ilə ifadə olunur:

Elementar reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan molekulların qatılıqları hasililə düz mütənasibdir.

1867-ci ildə Norveç alimləri – riyaziyyatçı Kato Maksimilian Quldberq (1836-1902) və kimyaçı Peter Vaaqe (1833-1900) təcrübi olaraq bu qanunu sübut etdilər. Onlar dönər reaksiyaları öyrənərək sübut etdilər ki, tarazlıq yaranana qədər reaksiyanın sürəti ilkin maddələrin "təsir edən kütlələri"lə (o zaman qatılıq belə adlanırdı) düz mütənasibdir. Quldberq və Vaaqe öz işlərini Norveç dilində dərc etdirmişdilər. Yalnız 12 il sonra bu işi alman dilinə tərcümə etdilər. Bu vaxta qədər çoxları bu kəşfdən xəbərsiz idilər.

Elementar reaksiyada iştirak edən molekulların sayından asılı olaraq kütlələrin təsir qanunu müxtəlif cür ifadə olunur:

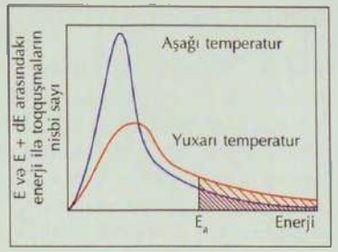
$w=k\cdot[X]$ – monomolekulyar reaksiyalar üçün;

$w=k\cdot[X]\cdot[Y]$ – bimolekulyar reaksiyalar üçün;

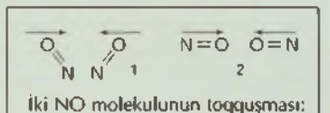
$w=k\cdot[X]\cdot[Y]\cdot[Z]$ – trimolekulyar reaksiyalar üçün.

TOQQUŞMALAR NƏZƏRİYYƏSİ

Reaksiyalar molekulların toqquşması ilə baş verir. Ona görə də reaksiyaların sürəti bu toqquşmaların sayından asılıdır. Toqquşmaların sayını molekulyar – kinetik nəzəriyyə əsasında hesablamaq olar. *x* və *y* iki hissəciyinin vahid zamanda görüşmələrinin sayı onların qatılıqları hasililə düz mütənasibdir: $Z=\text{const}\,[x]\,[y]$, bu ifadədəki (const) sabiti toqquşan hissəciklərin ölçüsündən, kütləsindən və temperaturdan asılıdır.



Temperatur yüksəldikcə enerjisi aktivləşmə enerjisindən yüksək olan molekulların payı sürətlə artır.



İki NO molekulunun toqquşması: 1 – dimer molekulunun əmələ gəlməsi üçün yaxşı oriyentasiya O=N—N=O (molekullar "üz-üzə" dayanıb); 2 – pis oriyentasiya ("arxa-arxaya" dayanıb).

İki hissəciyin görüşməsi 10^{-12} saniyədən az, qaz molekulları arasındakı toqquşma tezliyi isə çox böyük olur. 1 sm^3 havada normal şəraitdə azot və oksigen molekullarının təxminən 10^{28} toqquşması baş verir. Amma bu toqquşmalar kimyəvi reaksiya ilə nəticələnmir. Bunun səbəbi isə molekulların kifayət qədər enerjiyə malik olmamalarıdır. Bildiyimiz kimi, toqquşmanın reaksiya ilə nəticələnməsi üçün molekullar müəyyən enerji səviyyəsinə malik olmalıdır. Bəzi reaksiyaların baş verməsi üçün isə molekulların bu enerji səviyyəsinə malik olmaları kifayət etmir. Əlavə olaraq molekulların toqquşma anında bir-birinə nəzərən necə oriyentasiya olmaları da əhəmiyyət kəsb edir.

Reaksiyanın sürəti və qatılıqlar hasili arasındakı mütənasiblik əmsalı *k* sürət sabiti adlanır. *k* qatılıqdan asılı deyil, temperaturdan və reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən asılıdır. Kütlələrin təsir qanununun ifadəsində maddələrin qatılıqlarının qüvvət üstlərinin cəmi reaksiyanın ümumi tərtibi adlanır. Yalnız elementar reaksiyalar üçün yazılmış kütlələrin təsir qanununun ifadəsində qatılıqların qüvvət üstləri vahidə bərabərdir. Monomolekulyar reaksiyalar birinci tərtib, bimolekulyar reaksiyalar ikinci tərtib, trimolekulyar reaksiyalar isə üçüncü tərtib reaksiyalardır. Çox vaxt kimyəvi proseslərin elementar mərhələsini müəyyən etmək çətin olur. Ona görə də təcrübi



Norveç alimləri Quldberq və Vaaqe tərəfindən kütlələrin təsir qanununun kəşf edilməsinin 100-illiyinə buraxılmış poçt markası.

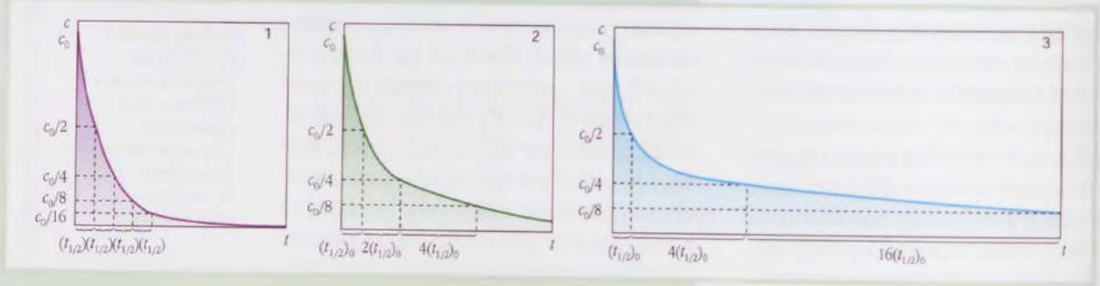
EKSPONENT VƏ HİPERBOLALAR

$A \to P$ tipli birinci tərtib reaksiyalarda reagentin qatılığının (c) zamandan (t) asılılığı $c=c_0e^{-kt}$ (burada c_0 – ilkin A maddəsinin başlanğıc qatılığı, k – reaksiyanın sürət sabitidir) formulu ilə tapılır. Belə formullar eksponensial formullar, onlara uyğun gələn əyrilər – eksponent əyrilər (düşən, azalan) adlanır. $A + B \to P$ tipli ikinci tərtib reaksiyalarda (sadəlik üçün A və B reagentlərinin qatılığı bərabər götürülür) sürət $w=dc/dt=-kc^2$ ilə tapılır. Burada "–" işarəsi qatılığın zamandan asılı olaraq azaldığını göstərir. Bu tənliyi inteqrallasaq, A və B maddələrinin qatılığının zamandan asılılığını alarıq: $1/c-1/c_0$. Bu tənliyinə uyğun kinetik əyri hiperbolik asılılığa malikdir (şəklə bax). Birinci tərtib reaksiyalarda yarımparçalanma dövrü $t_{1/2}$ sabit kəmiyyətdir: $t_{1/2}=\ln 2/k$. İkinci tərtib reaksiyalarda isə yarımparçalanma dövrü maddənin ilkin qatılığından asılıdır. II tərtib reaksiyanın kinetik tənliyində $c=0{,}5c_0$ və $t=t_{1/2}$ yazsaq, $t_{1/2}=1/kc_0$ alarıq. Bu onu göstərir ki, reaksiya davam etdikcə və qatılıq azaldıqca yarımparçalanma dövrü həmişə artır.

$A+B+C \to P$ tipli üçüncü tərtib reaksiyalar üçün sürətin zamandan asılılığı, yəni kinetik tənliyin diferensial forması $w=dc/dt=-kc^3$ formulu ilə verilir. Bu zaman hər üç ilkin maddənin başlanğıc qatılıqlarının bərabər olduğu qəbul olunur. III tərtib reaksiyalar qatılığın zamandan asılılığı (kinetik tənliyin inteqral forması) $1/c^2-1/c_0^2=2kt$ formulu ilə verilir. Bu tip reaksiyalarda yarımparçalanma dövrü $t_{1/2}=3/(2kc_0^2)$-a bərabərdir. II və III tərtib reaksiyalar üçün kinetik əyrilər şəkildə verilmişdir.

II və III tərtib reaksiyalar əvvəlcə sürətlə gedə bilər, amma zaman keçdikcə onlar kəskin yavaşıyır. Buna səbəb sürətin II tərtib reaksiyalarda qatılığın kvadratı ilə, III tərtib reaksiyalarda isə kubu ilə tərs mütənasib olaraq azalmasıdır. Bunu belə bir misalla da aydın göstərmək olar. Qəbul edək ki, ilkin maddənin 99%-i sərf olunduqda, bu reaksiyanı başa çatmış hesab etmək olar. İndi isə I, II və III tərtib reaksiyalar üçün ayrı-ayrılıqda 99% çevrilmə dərəcəsinə lazım olan zaman müddətini və yarımparçalanma dövrünü hesablayaq. I tərtib reaksiya üçün $c=c_0e^{-kt}$ formuluna əsasən ($c=0{,}01c_0$); $t=-\ln 0{,}01/k$ və $t_{1/2}=\ln 2/k$. Deməli, I tərtib reaksiya üçün reaksiyanın başa çatmasına sərf olunan zaman yarımparçalanma dövründən $-\ln 0{,}01/\ln 2 = 6{,}4$ dəfə çoxdur. II tərtib reaksiya $t=99/kc_0$ və $t/t_{1/2}=99$ dəfə çoxdur. III tərtib reaksiya üçün $t=9999/2kc_0^2$ və $t/t_{1/2}=3333$ dəfə çoxdur.

Birinci (1), ikinci (2) və üçüncü (3) tərtib reaksiyaların kinetik əyriləri.



olaraq reaksiyanın ümumi tərtibini təyin edirlər. Bunun üçün reaksiyanın sürətinin hər bir reagentin qatılığından necə asılı olduğunu araşdırırlar. Mexanizmi məlum olan proseslər üçün reaksiyanın ümumi tərtibini riyazi yolla da hesablamaq olar. Amma bu hesablamalar olduqca çətindir.

Reagentlərin qatılığının zamandan asılılığını tapmaq üçün diferensial tənliyi həll etmək lazımdır. Məs., bütün birinci tərtib reaksiyaların sürəti üçün $-dc/dt=kc$ diferensial tənliyi yazılır. Burada c – maddənin verilən andakı qatılığıdır. Bu tənliyi həll etsək alarıq $c(t)=c_0 \cdot e^{-kt}$ (burada e=2,71828... – natural loqarifmin əsası, c_0 – $t=0$ anındakı qatılıqdır). $c(t)=c_0 \cdot e^{-kt}$ tənliyindən göründüyü kimi birinci tərtib reaksiyalar üçün maddənin qatılığı zamana görə eksponensial qanunla azalır: bərabər vaxt ərzində maddənin bərabər payı parçalanır. $t_{1/2}=\ln 2/k$ zaman müddətində götürülən maddənin tam yarısı parçalanır. Ona görə də $t_{1/2}$ – maddənin yarımçevrilmə dövrü adlanır ("Eksponent və hiperbolalar" əlavə oçerkinə bax).

MÜRƏKKƏB REAKSİYALARIN SÜRƏTİ

Hətta verilmiş ən sadə reaksiyanın da elementar reaksiya olub-olmamasını demək çətindir. Məs., uzun müddət hidrogen və yod molekulları arasında baş verən $H_2 + I_2 = 2HI$ reaksiyasını elementar reaksiya kimi və onun sürətinin bimolekulyar reaksiyalar üçün xarakterik olan $w=k[H_2][I_2]$ tənliyilə hesablandığını qəbul edirdilər.

Sonralar məlum oldu ki, bu reaksiya ən azı üç mərhələdə baş verən mürəkkəb reaksiyadır. Birinci mərhələdə yod molekulları qızdırıldıqda atomlara parçalanır: $I_2 \xrightarrow{k_1} 2I$.

Alınan atomlar ya birləşib yenidən molekula çevrilə bilər: $2I \xrightarrow{k_2} I_2$, ya da hidrogen molekulları ilə toqquşaraq iki hidrogen-yodid molekulu əmələ gətirə bilər: $2I + H_2 \xrightarrow{k_3} 2HI$. Mürəkkəb reaksiyaların elementar mərhələlərinin toplusu reaksiyanın mexanizmi adlanır. Yodun hidrogenlə reaksiyasının üçmərhələli mexanizmini nəzərə alsaq, onun sürətini bu formulla təyin etmək olar:

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2} \cdot [H_2][I_2]$$

Reaksiyanın ümumi sürət sabiti (onu çox vaxt təcrübi və ya effektiv sürət sabiti adlandırırlar) ayrı-ayrı elementar mərhələlərin sürət sabitilə ifadə olunur. Göründüyü kimi, reaksiya üçün təklif olunmuş iki müxtəlif mexanizmdə – birmərhələli və üçmərhələli mexanizmdə sürətin qatılığından asılılığı eynidir. Bunlardan hansı mexanizmin həqiqi olduğunu bilmək üçün əlavə təcrübi işlər görmək lazımdır.

Kimyəvi reaksiyaların mexanizminin tədqiqi kimyəvi kinetikanın əsas məsələlərindən biridir (bu tərs məsələ adlanır). Reaksiyanın mexanizmini öyrənmək üçün onun sürətinin hər bir reagentin qatılığından asılılığını təyin etmək lazımdır. Başqa sözlə, hər bir reagentə görə reaksiyanın tərtibini tapmaq lazımdır. Bundan sonra reaksiyaya mexanizm təklif olunur və onun üçün nəzəri olaraq sürətin qatılıqdan asılılığı tapılır (düzünə məsələ həll olunur). Əgər nəzəri asılılıq təcrübi nəticələrlə uyğundursa, təklif olunan mexanizm düzgündür, əks halda isə səhvdir.

Mürəkkəb reaksiyaların əksəriyyəti çoxlu sayda (onlarla) elementar mərhələlərlə baş verir. Elementar mərhələlərin hər biri isə öz kinetik tənliyilə xarakterizə olunur. Bu halda sürətin qatılıqdan asılılığı çox mürəkkəb ola bilər. Əgər bu mərhələlərdən biri digərlərindən çox yavaş baş verərsə, məsələnin həlli asanlaşar. Bu halda kinetikanın əsas prinsiplərindən biri – limitləşdirici mərhələ prinsipi tətbiq olunur. Bu prinsipə əsasən mürəkkəb reaksiyanın sürəti ən yavaş (limitləşdirici) gedən elementar mərhələlərinin sürəti ilə müəyyən olunur. Bu prinsipi butulka boğazı, dar yer, tormoz və s. prinsipi də adlandırırlar (məişətdə olan analoji limitləşdirici mərhələlərə görə belə adlandırırlar). Həqiqətən də, əgər su bir neçə yarığı olan sistemlərdən axırsa, onun axma sürəti ən dar yarıqdan keçmə sürətilə müəyyən olunur. Maşınların gur olduğu magistralda avtomobilin orta sürəti onun "tıxacdakı" sürətilə müəyyən olunur. Əgər əsgər taqımı kross qaçırsa, taqımın nəticəsi ən yavaş qaçan döyüşçünün sürəti ilə müəyyən olunur. Bu prinsip mürəkkəb reaksiyaların sürətini bir və ya bir neçə elementar reaksiyaların sürətilə ifadə etməyə çox vaxt imkan verir.

Ümumi halda mürəkkəb reaksiyalar üçün kütlələrin təsir qanununu belə ifadə etmək olar.





Akademik Nikolay Markoviç Emanuel (1915-1984) aralarında oksidləşmə reaksiyaları olan çoxlu sayda mürəkkəb kimyəvi və bioloji proseslərin kinetikasını və mexanizmini öyrənmişdir. Rusiyanın EA-nın Biokimyəvi Fizika İnstitutu onun adını daşıyır.

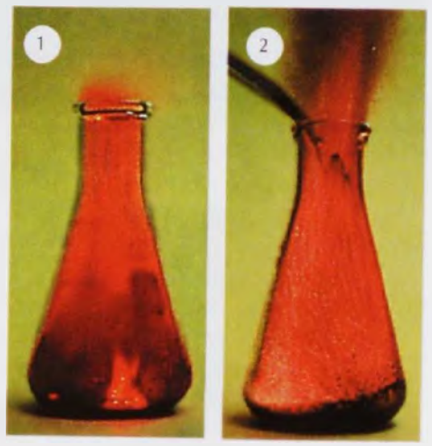
▶ Reaksiyanın sürəti temperaturdan güclü asılıdır. Almanın yetişməsinə səbəb olan reaksiya soyuq iqlimdə istiyə nisbətən yavaş gedir.

Mürəkkəb reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan molekulların hər hansı qüvvətə qədər yüksəldilmiş qatılıqları hasililə düz mütənasibdir.

Məs., A + B → P reaksiyası üçün $w=k[A]^x [B]^y$. x və y qüvvət üstləri A və B maddələrinə görə tərtibdir və ümumi halda reaksiya tənliyindəki əmsallarla əlaqəli deyil. Bu ədədlər müsbət, mənfi və kəsr ədədlər ola bilər. Heterogen reaksiyalar üçün tərtiblərin müxtəlif qiymətləri mövcuddur. Məs., stibium səthində parçalanma reaksiyasının tərtibi 0,6, CO-nun platin üzərində oksigenlə oksidləşmə reaksiyasının $2CO+O_2=2CO_2$ isə CO-ya görə tərtibi mənfi birdir: $w=k[O_2]/[CO]$. Bu o deməkdir ki, CO-nun qatılığı artdıqca, reaksiyanın sürəti azalır. Qeyri-adi kəsr və ya mənfi tərtib birmənalı olaraq reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə getməsini göstərir. Bəzi mürəkkəb reaksiyaların tərtibi tənlikdəki əmsallarla eyni ola bilər. Yod və hidrogen arasındakı baxdığımız reaksiya buna misaldır.

REAKSİYA SÜRƏTİ VƏ TEMPERATURU

Əksər kimyəvi və bioloji proseslər temperaturun artması ilə sürətlənir. Məs.,



Stibiumun bromla qarşılıqlı təsiri: 1 – otaq temperaturunda; 2 – qızdırılmaqla.



ət otaq temperaturunda, soyuducuy nisbətən tez xarab olur. Rütubətli tropi iqlimli ölkələrdə şimal enliklərə nisbətən meyvələr tez yetişir, maşınlar te paslanır. Dəmir qatı sulfat turşusunu soyuq məhlulu ilə qaynar məhlullarda fərqli olaraq reaksiyaya daxil olmur.

Hələ XIX əsrdə bu effektlər Vant-Hoffun empirik qaydası ilə göstərilmiş dir:

Əksər reaksiyaların sürəti temperatur 10°C artdıqda 2-4 dəfə artır.

Məs., turşu iştirakında saxarozanın hidroliz reaksiyasının temperaturu 30°-dən 40°C-yə qədər artdıqda 3,9 dəfə artır.

Vant-Hoff qaydasını riyazi olaraq üstlü asılılıq şəklində ifadə etmək olar:

$$w(T_2) / w(T_1) = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$$

γ – temperatur əmsalıdır, temperatur 10°C artırdıqda (və ya 10 K) reaksiyanın sürətinin neçə dəfə artdığını göstərir.

Vant-Hoff qaydası ancaq temperaturun kiçik dəyişmələrində və bəzi reaksiyalar üçün ödənir. Kimyəvi kinetikada temperatur effekti sürət sabiti üçün yazılmış Arrenius tənliyilə daha dəqiq ifadə olunur: $k(T)=A \cdot e^{-E_A/(RT)}$. Burada A və E_A – temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyətlərdir, yalnız reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiətindən asılıdır: R – universal qaz sabitdir. Arrenius tənliyindəki T temperaturu Kelvinlə ölçülür. Tənlikdəki axırıncı vuruq enerjisi E_A enerji baryerindən çox olan aktiv molekulların payını göstərir. E_A aktivləşmə enerjisi adlanır. Enerjisi aktivləşmə enerjisindən çox olan molekullarının payı temperatur artdıqca artır.

Reaksiyanı sürət sabitinin (və ya öz sürətinin) temperaturdan asılılığını təcrübi yolla ölçməklə, reaksiyanın aktivləşmə enerjisini təyin etmək olar.

QAYDA NİYƏ KÖHNƏLİB?

Məktəb dərsliklərində reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı Vant-Hoff qaydası ilə ifadə olunur. Əksər fiziki kimya nəşrlərində isə bu qayda verilmir və ya onun təqribi xarakter daşıdığı göstərilir.

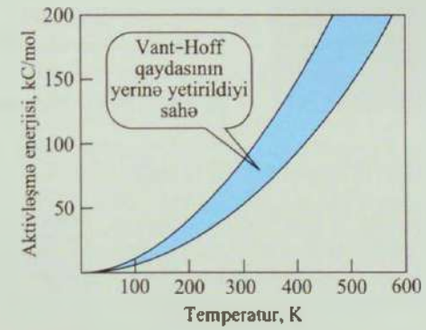
Məsələ burasındadır ki, Vant-Hoff qaydası əksər reaksiya üçün ödənmir. Hidrogen atomlarının etanla $H+C_2H_6=H_2+C_2H_5$ reaksiyasında aktivləşmə enerjisi E=40,6 kC/moldur. Bu reaksiyanın sürəti Arrenius tənliyinə əsasən temperaturu 300 K-dən 310 K-nə qədər (27-37°C) yüksəltdikdə 1,69 dəfə, 1090 K-dan 1100 K-ə qədər yüksəltdikdə isə (817-827°C) yalnız 1,04 dəfə artır. Belə ki, çox yüksək temperaturlarda bu reaksiyanın sürəti demək olar ki, temperaturdan asılı deyil. Hidrogen atomlarının etilenə birləşmə reaksiyası $H+C_2H_4=C_2H_5$ üçün aktivləşmə enerjisi kiçikdir (E=3,4 kC/mol) və temperaturu 453 K-dan 463 K-ə qədər (180-190°C) yüksəltdikdə sürət 1,8 dəfə artır. Yüksək aktivləşmə enerjili (E=251 kC/mol) $C_2H_6+C_2H_4=2C_2H_5$ reaksiyası üçün həmin temperatur dəyişməsində (180-190°C) isə sürət 4,6 dəfə artır.

Bu sadə hesablamalar Vant-Hoff qaydasına ziddir. Onda belə bir məsələ ortaya çıxır: bu qayda necə yaranıb və əgər o, doğru deyilsə, o nə üçün lazımdır? Cavab gözlənilməzdir: əgər reaksiya orta məktəblərdə kimya dərnəklərində öyrənilirsə, bu qayda demək olar ki, həmişə doğrudur. Aydındır ki, orta məktəblərdə olan kimya kabinetlərində yalnız sadə, orta sürətlə gedən reaksiyalar öyrənilir.

Həqiqətən də, əgər reaksiya bir-iki saniyəyə başa çatırsa, "adi gözlə" bu reaksiyanı işləmək olmur. Əgər reaksiya aylarla, illərlə davam edərsə, reagentlərin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsini izləməyə məktəb cihazlarının həssaslığı kifayət etmir. Reaksiya bir-iki saata başa çatarsa, onu ölçmək rahatdır. Bunu nümunə götürməklə ölçmək olar. Reaksiya qarışığından hər beş və ya on dəqiqədən bir dövri olaraq pipetlə və ya şprislə az miqdar nümunə götürüb, bu nümunədə ilkin maddələrin və ya reaksiya məhsullarının qatılığını təyin etmək lazımdır.

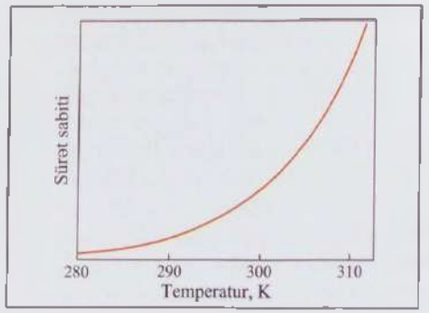
Vant-Hoff dövründə də kimyaçılar belə etmişdilər. Onlar yalnız sürətləri rahat ölçülə bilən reaksiyaların kinetikasını öyrənmişlər. Əgər reaksiya kiçik aktivləşmə enerjisinə malik idisə və sürətlə gedirdisə, onu yavaşıtmaq üçün temperaturu aşağı salırdılar. Əksinə, əgər yüksək aktivləşmə enerjili reaksiyaların sürətini öyrənmək üçün, onların temperaturunu artırırdılar. Hər iki halda aktivləşmə enerjisilə temperatur arasında müəyyən nisbət öz-özünə alınırdı – bu, Vant-Hoff qanununun ödənildiyi nisbət idi.

Bu nisbətlər qrafikdə əyani olaraq verilmişdir: aktivləşmə enerjisi və temperaturun Vant-Hoff qaydasına uyğun gələn qiymətləri parabolanın iki budağı arasında yerləşir. Hər hansı bir reaksiya üçün bu aşağı budağın altındadırsa, bu reaksiyanın sürəti temperaturu 10°C artdıqda 2-dən az, yuxarı budağın üstündədirsə – 3-dən çox dəfə artır. Müasir dövrdə təcrübi texnika həm çox böyük sürətli, həm də çox kiçik sürətli reaksiyaları öyrənir. Bu reaksiyalar üçün temperatur əmsalı 2-dən çox kiçik və 3-dən çox böyük ola bilir. Ona görə də Vant-Hoff qaydası müasir kimyaçılara lazım deyil.



Vant-Hoff qaydasının ödənildiyi halda aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılılığı.

Kimyəvi reaksiyanın sürət sabiti temperaturun yüksəlməsi ilə sürətlə artır; artmanın sürəti aktivləşmə enerjisilə müəyyən olunur: E_A-nın kiçik qiymətlərində sürət sabiti temperaturdan çox zəif asılı olur.



KİMYƏVİ KİNETİKANIN MÜASİR NƏZƏRİYYƏSİ

Kimya həm təcrübi, həm də nəzəri elmdir. Kimyəvi reaksiyaların sürətini nəzəri olaraq hesablamaq olarmı? Yeni, naməlum reaksiyaların sürətini əvvəlcədən nəzəri olaraq hesablamaq olarmı?

Heç bir kimyəvi proses ani getmir. Reagentlər və məhsullar arasındakı qarşılıqlı təsir zamanı bütün hallarda aralıq birləşmə – keçid hal və ya keçid (aktiv) kompleks əmələ gəlir. Bu komplekslərdə rabitələr ilkin maddələrə nisbətən zəif və ya qüvvətli olur. Qəbul etmək olar ki, keçid halı – elementar reaksiyada ilkin maddələrin reaksiya məhsuluna keçidin uyğun gələn atomların konfiqurasiyası dır. Daha dəqiq desək keçid hal nə ilk maddədir, nə də reaksiya məhsuludur.

Kimyəvi reaksiyaların sadə modelind atom nüvələri bərk kürəciklər şəklind təsvir olunurlar. Bu kürəciklər klassi mexanika qanunları ilə hərəkət edirl Kimyaçılar molekulların yaxınlaşmasın və qarşılıqlı təsirdə olmalarını "addımbaaddım" öyrənərək kağız üzərində v ya kompüter ekranında kimyəvi sistem bütün nüvə və elektronlarının ümum qarşılıqlı təsir enerjilərinin bütün nüvələrarası məsafədən asılılığını göstərə xüsusi səthi yarada bilərlər. Bu səth potensial enerji səthi adlanır. Səthdək minimumlar reagentlərin və reaksiy məhsullarının davamlı halına, maksimumun yaxınlığındakı oblast isə keçid hal uyğundur. Maksimumla ilkin maddənin enerjisi arasındakı fərq düzünə reaksiyanın aktivləşmə enerjisinə bərabərdir. Maksimumla məhsulun enerjisi arasındakı fərq isə əksinə gedən reaksiyanın aktivləşmə enerjisinə bərabərdir. İlkin maddənin və məhsulların enerjiləri arasındakı fərq isə kimyəvi reaksiyanın istilik effektinə bərabərdir.

Potensial enerji səthi adətən çoxölçülüdür, yəni çox dəyişəndən asılıdır. Ona görə də bu səthləri əyani təsvir etmək çox çətindir. Atomla ikiatomlu molekulun xətti toqquşması isə fərqlidir:

$$X + YZ \rightarrow XY + Z.$$

Bu halda enerji yalnız iki nüvələrarası məsafədən: X–Y və Y–X asılıdır. Belə reaksiyalar üçün potensial enerji səthi sadə görünüşə malikdir. Kimyəvi kinetikada enerji səthi ümumilikdə yox, yalnız nüvə enerjisinin dəyişməsinin ən çox ehtimal olan trayektoriyasının yaxınlığındakı kiçik oblast lazımdır. Bu trayektoriya kimyəvi reaksiyanın koordinatı adlanır.

Son dövrlərdə keçid halın əmələ gəlməsi və onun reaksiya məhsuluna çevrilməsini təcrübi olaraq izləmək mümkün olmuşdur. Bu tədqiqatlara görə amerikalı alim Əhməd Zəvayla 1999-cu ildə kimya üzrə Nobel mükafatı verilmişdir.

Əhməd Zəvayl.

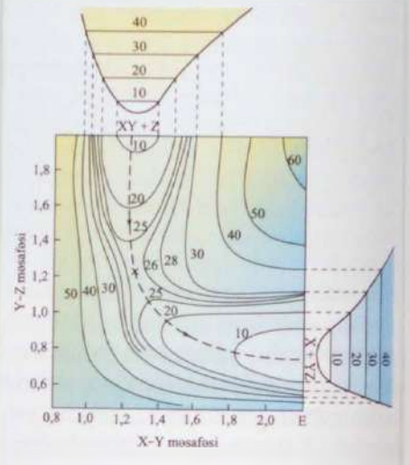


FEMTOSANİYƏ KİMYASI

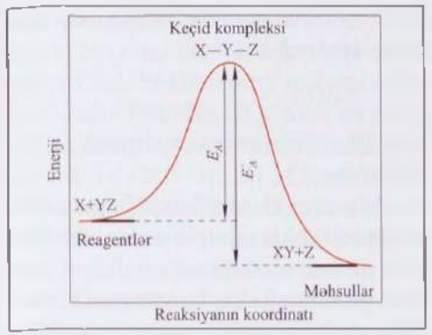
Bir çox onilliklər ərzində kimyaçılar elə hesab edirdilər ki, yaşama müddəti femtosaniyələrlə ölçülən (yəni saniyənin kvadrillində bir hissəsi!) reaksiyaların keçid hallarını təcrübi olaraq öyrənmək prinsipcə mümkün deyil. Lakin eksperimental üsulların inkişafı bu fikri alt-üst etdi. 1999-cu ildə ABŞ-da işləyən Misir alimi Əhməd Zəvayl (1946-cı ildə anadan olub) "femtosaniyə spektroskopiyasından istifadə etməklə, kimyəvi reaksiyaların keçid halının öyrənilməsinə görə" Nobel mükafatı almışdır. Alimin portreti Misir poçt markasında onun çox fəxr etdiyi piramida, Tutanxamon və Nefertitinin ənənəvi təsvirlərilə birgə verilmişdir.



Misirdən olan Nobel mükafatı laureatı üzərini ənənəvi piramida əvəzinə öz portretini bəzəyən poçt markasının xüsusi buraxılışı ilə çox fəxr edir.



X + YZ → XY + Z reaksiyası üçün potensial enerji səthinin kontur xəritəsi.



Kimyəvi reaksiya ərzində nüvə enerjisinin dəyişməsini göstərən enerji əyriləri.

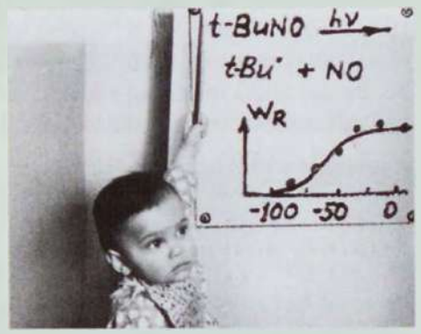
KİNETİKA TƏDQİQATLARINDAN REAKSİYALARIN İDARƏ OLUNMASINA KİMİ

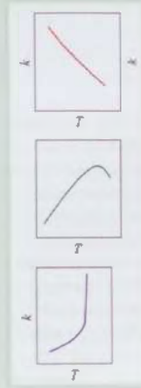
Kimya ətraf mühiti öyrənməklə yanaşı, ona aktiv təsir edərək yeni materiallar yaradır, yeni proseslərin və reaksiyaların baş verməsinə səbəb olur. Bu cəhətdən müasir kimyəvi kinetika ilk addımlarını atır. Tədqiqatçılar elementar reaksiyaların təcrübi və nəzəri tədqiqi zamanı ilk uğurlar əldə etdikdən sonra qarşılarına belə bir sual qoydular: kimyəvi

KİMYƏVİ REAKSİYANIN QEYRİ-ADİ TEMPERATUR ASILILIĞI

Bəzi reaksiyalar anomal temperatur effektinə malikdir. Məs., fermentlərlə kataliz olunan biokimyəvi reaksiyaların sürəti temperaturdan belə asılıdır. Müəyyən kritik temperatura qədər fermentativ reaksiyanın sürəti Arrenius tənliyinə uyğun olaraq artır. Sonrakı temperatur artımı zamanı fermentin denaturasiyası (onun təbii konfiqurasiyasının dağılması) baş verir, ferment kataliтik xassəsini itirir və reaksiyanın sürəti azalır. Bax elə buna görə də, xəstə insanlarda yüksək temperatur olduğu zaman orqanizmdə biokimyəvi proseslər başqa cür baş verir.

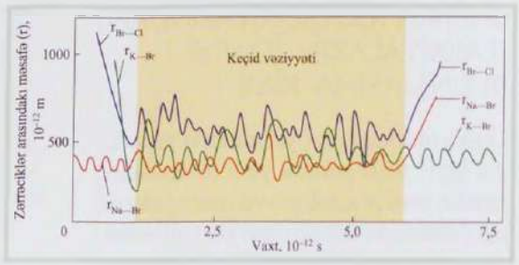
Qızdırıldıqda bəzi reaksiyaların sürəti aşağı düşür. Məs., $2NO+O_2=2NO_2$ reaksiyası iki mərhələdə gedir. Birinci mərhələ dönərdir: $2NO \rightleftarrows (NO)_2$ və $(NO)_2+O_2 \rightarrow 2NO_2$. İkinci reaksiyanın sürət sabiti temperatur artdıqca artır. Birinci reaksiya məhsulunun $(NO)_2$-nin qatılığı isə qızdırıldıqda azalır. Dimerin qatılığının azalma sürəti, ikinci reaksiyanın sürət sabitinin artma sürətindən böyükdür. Ona görə də qızdırıldıqda ümumi reaksiyanın sürəti azalır. Nəhayət, elə reaksiyalar məlumdur ki, kritik temperatura çatdıqda onların sürəti kəskin artır ("Dəlisov reaksiyalar" məqaləsinə bax).





Fotokimyəvi reaksiyaların sürətinin temperaturdan daha bir qeyri-adi asılılığı (s-formalı).





Qaz fazasında KCl + NaBr → → KBr + NaCl reaksiyasının gedişində atomlararası məsafənin dəyişməsi. Başlanğıc və son halın aydın, aralıq halların isə xaotik olduğu görünür.

reaksiyaları necə idarə etmək olar? Yəni ideal halda kimyəvi reaksiyaları əvvəlcədən planlaşdırılmış yolla və lazım olan sürətlə necə aparmaq olar?

Bu suala cavab vermək üçün reaksiyanın gedə biləcəyi bütün yolları bilmək lazımdır. Bunun üçün isə çoxölçülü potensial enerji səthi haqqında bütün məlumatları əldə etmək lazımdır. Belə hesablamalar hətta az sayda atomlar iştirak edən reaksiyalar üçün də çox çətindir.

Digər tərəfdən, kimyaçılar bəzi reaksiyaların istiqamətini dəyişməyi öyrəndilər. Lazer impulslarının müəyyən ardıcıllığından istifadə edərək, yarımağır su HOD molekullarının iki istiqamətdə dissosiasiyasından

$$HOD \lessgtr \begin{matrix} HO + D \\ H + OD \end{matrix}$$

istənilən birini həyata keçirmək mümkün oldu.

Belə çıxır ki, tərkibində ikiqat rabitə olan molekulun rabitələrindən istədiyimizi qırmaq olar. Bu nəticə ilk baxışda asan görünür. Lakin bu kimyəvi kinetikada yeni istiqamətin – ayrı-ayrı rabitələr kimyasının başlanğıcını qoydu. Hələ uzun müddət sonra təcrübədə kimyəvi sintezdə seçilmiş rabitələrin qırılması və ya ayrı-ayrı rabitələrin əmələ gəlməsi texnikası tətbiq olunacaqdır. Bunun üçün ilkin addımlar atılıb və əmin olmaq olar ki, kimyəvi reaksiyaların lazerlə idarə olunması nə vaxtsa hamı tərəfindən istifadə oluna bilən texnologiyaya çevriləcəkdir. Bu, adi metodla alına bilməyən kimyəvi birləşmələri almağa, mürəkkəb reaksiyaları lazım olan istiqamətə yönəltməyə imkan verəcəkdir.

KİMYƏVİ TARAZLIQ

REAKSİYA NƏ VAXT BAŞA ÇATIR?

Əgər turşu və qələvi məhlullarını qarışdırsaq, duz və su əmələ gələr. Məs., $HCl+NaOH=NaCl+H_2O$. Natrium-xlorid ilə suyun reaksiyasını aparmaq istəsək, heç bir dəyişiklik müşahidə etmərik. Belə hallarda deyirlər ki, turşu ilə əsasın reaksiyası dönməyəndir, yəni ən azı otaq temperaturunda suda məhlulda əks proses getmir (axırıncını göstərmək vacibdir, belə ki, 10 atm təzyiqdə və 500°C-dək ifrat qızdırılmış su buxarı ilə NaCl qarşılıqlı təsirdə olur. Yəni bu şəraitdə əks reaksiyanı – NaCl-in hidrolizini aparmaq olar. Bu zaman su buxarı uçucu HCl-u özü ilə aparır və bərk qələvi qalır: $NaCl + H_2O \xrightarrow{t} NaOH + HCl$). Otaq temperaturunda reaksiyaların əksəriyyəti praktiki olaraq dönməyəndir: $H_2+Cl_2=2HCl$; $2H_2+O_2=2H_2O$ və s. Dönən proseslər üçün bərabərlik işarəsi əvəzinə "$\rightleftarrows$" işarəsindən istifadə olunması qəbul edilmişdir.

Reaksiyaların böyük əksəriyyəti adi şəraitdə dönəndir. Əgər qələvi məhlulunu çox zəif sianid turşusu ilə neytrallaşdırmağa cəhd etsək, kimyaçıların qəbul etdiyi kimi, neytrallaşma reaksiyasının axıra qədər getmədiyini görərik və məhlulda qüvvətli qələvi mühit olar. Bu onu göstərir ki, $HCN+NaOH \rightleftarrows NaCN+H_2O$ reaksiyası dönəndir və bu reaksiyanın məhsulları qarşılıqlı təsirdə olaraq qismən başlanğıc maddələrə çevrilir.

XIX əsrin sonunda alman kimyaçısı Maks Bodenşteyn (1871-1942) hidrogen-yodidin əmələ gəlmə və termiki dissosiasiya prosesini dəqiqliklə öyrənmişdir: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. O, temperaturu dəyişməklə düzünə və ya əksinə reaksiyanın daha da üstünlük təşkil etməsinə nail oldu. Ümumi halda hər iki reaksiya eyni zamanda əks istiqamətdə baş verir. Belə misallar çoxdur. Ən məşhur misallardan biri kimi, ammonyakın sintezi reaksiyasını göstərmək olar: $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$. Üzvi maddələr arasında gedən əksər reaksiyalar da axıra qədər getmir. Reaksiyanın verilmiş şəraitdə dönən olub-olmadığını necə bilmək olar? Kimyada olan əksər anlayışlar kimi dönərlik anlayışı da kifayət qədər şərtidir. Kimyəvi prosesləri adətən o vaxt dönməyən sayırlar ki, reaksiya bitdikdən sonra ilkin maddələrin qatılığı o qədər kiçik olsun ki, onları təyin etmək mümkün olmasın (əlbəttə ki, bu analiz metodunun həssaslığından asılıdır). Xarici şəraiti, xüsusən də temperaturu və təzyiqi dəyişməklə dönməyən reaksiyanı dönən və s. etmək olar.

$A + B \rightleftarrows C + D$ ümumi şəkildə olan dönən reaksiyalara baxaq. Düzünə və əksinə gedən reaksiyaların bir mərhələdə getdiyini nəzərə alsaq, bu reaksiyaların sürəti reagentlərin qatılığı ilə düz mütənasib olar. Düzünə gedən reaksiya üçün $w_1=k_1[A][B]$ və əksinə reaksiya üçün $w_2=k_2[C][D]$ olar ("Kimyada zaman: kimyəvi reaksiyaların sürəti" məqaləsinə bax). Düzünə reaksiyada getdikcə ilkin A və B maddələrinin qatılıqları azaldığından sürəti də azalır. Əksinə gedən reaksiyanın sürəti isə zamanın başlanğıc anında sıfıra bərabərdir (C və D məhsulları hələ əmələ gəlməmişdir) və sürəti getdikcə artır. Müəyyən andan sonra hər iki reaksiyanın sürəti bərabərləşir. Bundan sonra bütün maddələrin – A, B, C və D qatılığı zaman keçdikcə dəyişmir (bu qatılıqlar tarazlıq qatılığı adlanır). Bu isə reaksiyanın tarazlıq halına çatdığını göstərir.

Göldə suyun səviyyəsinin sabit olması – dinamik tarazlığa misaldır: suyun buxarlanması yağışlarla, çaylarla, yeraltı mənbələrlə kompensasiya olur.



KİMYƏVİ TARAZLIQ – REAKSİYA DAVAM EDİR

Tarazlıq yarandıqdan sonra düzünə və əksinə gedən reaksiyaların davam etməsini müxtəlif üsullarla sübut etmək olar. Tarazlıqda olan hidrogen, azot və ammonyak qarışığına az miqdar hidrogenin izotopunu – deyterium əlavə etsək, həssas analiz qarışıqdakı ammonyak molekulunda deyterium atomlarının olduğunu dərhal müəyyən edir. Əksinə, sistemə az miqdarda deyteriumlu ammonyak NH_2D əlavə etsək, deyterium dərhal HD və D_2 ilkin maddə molekullarında müşahidə olunar.

XX əsrin 50-ci illərində MDU-nun kimya fakültəsinin əməkdaşı V.S.Qurman sadə, amma olduqca effektiv təcrübə apardı. O, gümüş lövhəni gümüş-nitrat məhluluna daxil etdi və bu zaman gözlənildiyi kimi heç bir dəyişiklik müşahidə olunmadı. Sonra məhlula radioaktiv gümüş atomları olan az miqdar $AgNO_3$ əlavə etdi. Gümüş lövhə də bundan sonra radioaktiv oldu! Lövhəni nə su, nə də xlorid turşusu məhlulu ilə yuduqda radioaktivliyi "yuyulmur", səthini nitrat turşusu ilə kimyəvi təmizləməklə və ya narın sumbata kağızı ilə mexaniki təmizləmə ilə radioaktivliyi "yumaq" olar. Təcrübənin nəticəsini yalnız belə izah etmək olar: metal və məhlul arasında daima gümüş atomlarının mübadiləsi baş verir, yəni sistemdə $Ag(bərk) - e \rightleftarrows Ag^+(məhlul)$ dönən reaksiyası gedir. Ona görə də məhlula radioaktiv Ag^+ ionları əlavə etdikdə, onlar lövhəyə neytral atomlar şəklində "nüfuz edir". Bu neytral atomlarda da radioaktivlik xassəsi tapılır.

Beləliklə, təkcə qazlar və məhlullar arasındakı kimyəvi reaksiyalar deyil, həm də metalların, çöküntülərin həll olması da tarazlıqda ola bilər. Məs., bərk maddəni təmiz həlledicidə həll etdikdə daha sürətlə həll olur. Sistem tarazlıqdan daha uzaqda olduqda, yəni bu halda doymuş məhluldan uzaq olduğuna görə həllolma daha sürətlə gedər. Həllolmanın sürəti getdikcə azalır, eyni zamanda əksinə reaksiyanın isə sürəti artır – məhluldan kristal çöküntüyə keçən maddənin miqdarı artır. Nəhayət, məhlul doymuş olur və sistem tarazlıq halına çatır: həllolmanın və kristallaşmanın sürəti bərabərləşir, çöküntünün kütləsi isə zaman keçdikcə dəyişmir.



Maddənin çöküntüsü ilə doymuş məhlulu arasında kimyəvi tarazlıq mövcuddur: maddənin bir hissəsi fasiləsiz çöküntüdən məhlula, məhluldan isə çöküntüyə keçir. Çökmüş maddənin miqdarı və məhlulun qatılığı bu zaman dəyişmir.



Azot-tuk zavodunda ammonyakın sintezi zamanı təzyiqi artırmaqla tarazlığı yönəldərək onun çıxımını artırmağa çalışırlar.

ğını göstərir. Bütün hərəkətlərin dayandığı mexaniki tarazlıqdan fərqli olaraq, kimyəvi tarazlıq zamanı hər iki reaksiya – düzünə və əksinə gedən reaksiyalar davam edir. Sadəcə olaraq bu iki reaksiyanın sürətləri bərabər olur, ona görə də adama elə gəlir ki, sistemdə heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur.

Dönən reaksiyaları xarakterizə edən əsas parametr K_{tar} tarazlıq sabitidir. $A + B \rightleftarrows C + D$ reaksiyası (elə qəbul edək ki, bu reaksiya elə elementar reaksiyadır) üçün tarazlıq halında düzünə və əksinə gedən reaksiyaların sürətlərinin bərabərlik şərtini yazaq:

$$k_1[A]_{tar}[B]_{tar} = k_2[C]_{tar}[D]_{tar}.$$

Burada,

$$[C]_{tar}[D]_{tar}/[A]_{tar}[B]_{tar} = k_1/k_2 = K_{tar}.$$

Düzünə və əksinə reaksiyalar elementar reaksiyalar olmadıqda da bu ifadə doğrudur. Göründüyü kimi, tarazlıq halında reaksiya məhsullarının qatılıqlarının hasilinin reagentlərin qatılıqlarının hasilinə nisbəti verilmiş temperaturda sabit kəmiyyətdir (k_1 və k_2 temperaturdan asılı olduğuna görə K_{tar} da temperaturdan asılı olacaq).

Əgər reaksiyada bir neçə ilkin maddə molekulları iştirak edirsə və bir neçə maddə molekulu əmələ gəlirsə, tarazlıq sabitinin ifadəsində (sürət sabitində belə olmur) qatılıqlar uyğun maddələrin əmsalları qədər qüvvətə yüksəlməlidir. Məs., $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin ifadəsi belə olar: $K_{tar}=[NH_3]^2_{tar}/[H_2]^3_{tar}[N_2]_{tar}$.

Tarazlıq sabiti çox vaxt adlı kəmiyyət kimi qəbul olunur. Tarazlıq sabitinin ölçü vahidi konkret reaksiyadan asılıdır. Məs., $3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin vahidi belə olar:

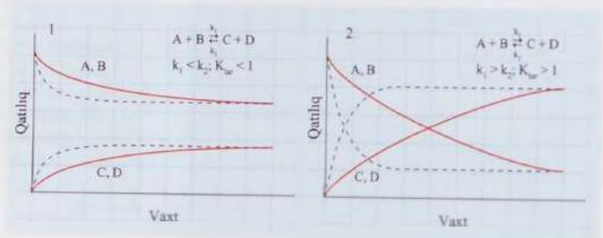
$$\frac{(mol/l)^2}{(mol/l)^3 \cdot (mol/l)} = l^2/mol^2,$$

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ reaksiyası üçün K_{tar} adsız kəmiyyətdir.

Əgər reagentlər qaz halındadırsa, tarazlıq sabitinin ifadəsində qatılıq əvəzinə təzyiqdən istifadə olunur, aydındır ki, bu zaman tarazlıq sabitinin qiyməti də dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, düzünə və əksinə gedən reaksiya sürətlərinin bərabərləşməsilə tarazlıq sabitinin ifadəsinin belə çıxarılışı yalnız sadə proseslər üçün mümkündür, belə ki, mürəkkəb proseslərdə isə sürətin qatılığından asılılığı məlum olmadığına görə bu çıxarılış belə proseslərə tətbiq oluna bilmir.

K_{tar}-ın böyük olması onu göstərir ki, sürətin qiyməti məxrəcdən böyükdür, yəni sistemdə məhsullar ilkin maddələrə nisbətən çox olur. Belə olduqda kimyaçılar tarazlığın sağa yönəldiyini qəbul edirlər. Uyğun olaraq, K_{tar}-ın qiyməti kiçik olarsa, düzünə reaksiya zəif gedir – tarazlıq sola yönəlmişdir. Sistemə katalizatorun əlavə olunması tarazlığın yerdəyişməsinə səbəb olmur, tarazlığın yaranmasını tezləşdirir (katalizator düzünə və əksinə reaksiyanı eyni dərəcədə sürətləndirir). Sistemin tarazlığa necə yaxınlaşdığını göstərən qrafiklər kinetik əyrilər adlanır.

$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ reaksiyasının verilən istiqamətdə getməsini müəyyən etmək üçün Gibsin sərbəst enerjisinin dəyişməsinin ΔG-nin işarəsini təyin etmək lazımdır ("Reaksiya baş verəcək, yoxsa yox? Kimyəvi termodinamika" məqaləsinə bax). Fiziki kimya kursunda



Kinetik əyrilər:
1 – əgər $k_1 < k_2$, onda $K_{tar} < 1$, tarazlıq başlanğıc maddələr tərəfə yönəlir;
2 – əgər $k_1 > k_2$, onda $K_{tar} > 1$, tarazlıq reaksiya məhsulları tərəfə yönəlir. Qırıq xətlərlə katalizator iştirakında tarazlığa yaxınlaşma göstərilib. Nadir halda, $k_1 = k_2$ ($K_{tar} = 1$) olduqda başlanğıc maddələr və məhsullar üçün kinetik əyrilər üst-üstə düşür.

ΔG-nin standart Gibs enerjisinin dəyişməsindən (ΔG^o) və reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin qatılıqlarından asılılıq tənliyi belədir:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}.$$

Əgər $\Delta G<0$ olarsa, reaksiya soldan sağa, $\Delta G>0$ olarsa, sağdan sola gedər, $\Delta G=0$ olarsa tarazlıq yaranar. Axırıncı halda yuxarıdakı formulu belə yazmaq olar: $\Delta G^o=-RT \ln K_{tar}$.

Bu çoxsaylı və mürəkkəb təcrübələri aparmadan müxtəlif kimyəvi reaksiyalar üçün K_{tar}-ın qiymətini və uyğun olaraq ilkin maddələrin və məhsulların qatılığını hesablamaq olar. Belə hesablamaların mümkünlüyü kimyəvi termodinamikanın mühüm nailiyyətidir.

LE-ŞATELYE PRİNSİPİ

Fransız fizik, kimyaçı və metalşünas Anri Lui Le-Şatelye (1850-1936) 1884-cü ildə kimyəvi tarazlığın ümumi prinsiplərini ifadə etdi:

Kimyəvi tarazlıqda olan sistemə xaricdən təsir etdikdə (temperatur, təzyiq, maddələrin qatılığını dəyişdikdə) kimyəvi tarazlıq həmin təsirin azaldığı istiqamətə yönələr.



Anri Lui Le-Şatelye.

Bu halda sistem xarici şəraitin dəyişməsinə qarşı çıxır. Əgər tarazlıq qarışığının temperaturunu yüksəltsək, əlbəttə ki, sistem xarici qızdırılmanı zəiflədə bilməz. Ancaq bu zaman sistemdə tarazlıq endotermik tərəfə yönələcək (istiliyin udulması ilə).

TURŞULARIN QATILIĞINI HESABLAYAQ

Əksər reaksiyalar üçün tarazlıq sabiti təyin olunmuşdur. K_{tar}-ın qiymətinin temperatur asılılığı çox hallarda məlum olur. Verilmiş temperaturda tarazlıq sabitinin qiymətini və ilkin anda hansı maddədən nə qədər olduğunu bilərək tarazlıq qarışığındakı bütün komponentlərin qatılığını hesablamaq olar.

Misal kimi, sirkə turşusu məhlulunda dissosiasiya reaksiyasını göstərmək olar: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$. Tutaq ki, turşunun ilkin qatılığı c_0 olsun. Aydındır ki, tarazlıq halında (olduqca tez yaranır) $[CH_3COOH]_{tar}=c_0-[H^+]_{tar}$ və $[CH_3COO^-]_{tar}=[H^+]_{tar}$. Onda tarazlıq sabiti üçün bu ifadəni yazmaq olar:

$$K_{tar} = [CH_3COO^-]_{tar}[H^+]_{tar} / (c_0-[H^+]_{tar}) = [H^+]^2_{tar} / (c_0-[H^+]_{tar}).$$

Bu kvadrat tənliyi həll etsək, iki cavab alarıq:

$[H^+] =(-K +\sqrt{K^2 + 4Kc_0})/2$ və $[H^+]=(-K-\sqrt{K^2 +4Kc_0})/2$.

Birinci cavabı seçirik, belə ki, aydındır ki, ikinci cavab fiziki məna daşımır, belə ki, qatılıq mənfi ədəd ola bilməz.

Sirkə turşusu zəif turşu kimi qəbul olunur: otaq temperaturunda onun dissosiasiya reaksiyası üçün $K_{tar}=1,75\cdot10^{-5}$. Bu onu göstərir ki, tarazlıq sola – dissosiasiya olunmamış molekullar tərəfə yönəlir. Ona görə də hidrogen ionlarının qatılığını hesablamaq üçün verilən formulu sadələşdirmək olar. Həqiqətən də, kiçik K-larda dissosiasiya zamanı turşu molekullarının qatılığı praktiki olaraq azalmır və $c_0 \approx [H^+]$. Buradan tarazlıq sabiti üçün ifadə belə olar: $K=[H^+]^2/c_0$ və

$$[H^+] = \sqrt{Kc_0}.$$

Əgər sirkə turşusunun qatılığı 1 mol/l olsa,

$$[H^+] = \sqrt{1,75\cdot10^{-5}} = 0,0042 \text{ mol/l}.$$

Deməli, molekulların çox az hissəsi dissosiasiyaya uğrayır. Turşu durulaşdıqda, onun qatılığı ilə hidrogen ionlarının qatılığı arasındakı fərq azalır. Məs., $c_0=0,01$ mol/l olduqda,

$$[H^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 0,00042 \text{ mol/l olar.}$$

Mürəkkəb reaksiyaların tarazlıq sabiti üçün yazılmış formullar çox çətindir, ona görə də qatılıqların hesablanması üçün analitik ifadələri çıxarmaq adətən mümkün olmur (məs., beşinci tərtib ifadələr alındıqda). Kompüter proqramlarından istifadə etməklə qatılıqların hesablanması heç bir çətinlik törətmir.

PRİNSİPİN UNİVERSALLIĞI

Le-Şatelye prinsipi təkcə kimyəvi sistemdəki tarazlığa yox, digər sistemlərdəki tarazlığa da tətbiq olunur. Həyatda "xarici təsirə qarşı müqavimət"ə çoxlu misal tapmaq. Hamıya məlum olan sadə bir misala baxaq. Normal fəaliyyətdə olan iqtisadiyyatda dövriyyədəki pulun ümumi miqdarı ilə bu pula alına bilən mallar arasında tarazlıq olmalıdır. Hökumətin borcları bağlamaq üçün kəsdiyi əlavə pul kütləsi "xarici təsir" kimi götürülərsə, nə baş verər? Le-Şatelye prinsipinə ciddi uyğun olaraq malla pul arasındakı tarazlıq vətəndaşlarda olan pul kütləsini azaldan istiqamətə yönələcək. Daha doğrusu, malların, xidmətlərin qiyməti bahalaşacaq və yeni tarazlıq yaranacaq.

Reaksiya tənliyinin sol və sağ tərəfindəki qaz halında olan molekulların sayı müxtəlifdirsə, təzyiqi dəyişdirməklə belə sistemdə yaranan tarazlığı yönəldə bilərik (yalnız temperaturdan asılı olan tarazlıq sabitinin qiyməti sabit olsa belə, bu proses baş verir). Belə sistemlərdə təzyiqin artması ilə tarazlıq qaz molekullarının sayı az olan tərəfə (bu üsulla sistem xarici təzyiqə "qarşı durur"); təzyiq azaldıqda isə əks tərəfə yönəlir. Reaksiya gedişində qaz molekullarının sayı dəyişmədikdə, təzyiq tarazlığın vəziyyətinə təsir etmir. Buna misal olaraq $H_2 + Br_2(q) \rightleftarrows 2HBr$; $CO + H_2O(q) \rightleftarrows CO_2 + H_2$ və s. reaksiyalarını göstərmək olar.

Əvvəllər baxdığımız ammonyakın sintezi reaksiyalarında təzyiqin artması tarazlığı qaz molekullarının az olduğu tərəfə, yəni NH_3-ün alınması tərəfə yönəldir.

Tarazlıq halında temperatur və təzyiqin əks təsir etməsinə misal olaraq sənayedə tsikloheksanın benzol alınması ilə gedən dehidrogenləşməsi reaksiyasını göstərmək olar: $C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$. Bu reaksiya qaz fazasında katalizator iştirakında baş verir.

Reaksiya enerji udulması (endotermik) və qaz molekullarının sayının artması ilə gedir. Ona görə də temperatur və təzyiq tarazlığa ammonyakın sintezində olduğundan fərqli təsir edəcək. Belə ki, temperatur artırmaq və təzyiqi azaltmaqla benzolun tarazlıq qatılığını artırmaq olar. Ona görə də sənayedə bu reaksiya aşağı təzyiq (2–3 atm) və yüksək temperaturda (450–500°C) aparılır. Burada temperaturun yüksəldilməsi "ikiqat əlverişlidir". O təkcə prosesi sürətləndirmir, həm də tarazlığı reaksiya məhsulunun alınması istiqamətinə yönəldir.

Əlbəttə ki, təzyiqin sonrakı azaldılması (məs., 0,1 atm-ə qədər) tarazlığın daha da sağa yönəlməsinə səbəb olardı. Amma bu halda reaktorda az maddə olar, nəticədə, reaksiyanın sürəti kiçik olardı. Bununla da ümumi məhsuldarlıq yüksəlməzdi, əksinə, azalardı.

Bu misal onu göstərir ki, iqtisadi cəhətdən əsaslandırılmış sintez iki od arasında uğurlu manevrdir. Le-Şatelye prinsipini çoxsaylı təcrübi nəticələr təsdiq edir. Aşağıdakı cədvəldə bəzi misallar göstərilmişdir;

$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$		$H_2 + I_2(q) \rightleftarrows 2HI$	
t, °C	K_{tar}	t, °C	K_{tar}
25	$4 \cdot 10^{31}$	25	800
1270	$5 \cdot 10^{8}$	1035	45
$I_2(q) \rightleftarrows 2I$		$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$	
t, °C	K_{tar}	t, °C	K_{tar}
1275	0,003	25	$7 \cdot 10^{5}$
1475	0,07	775	0,035

Göründüyü kimi, bəzi reaksiyalarda (ekzotermik) K_{tar} temperaturun artması ilə azalır, digər reaksiyalarda isə (endotermik) artır.

"DƏLİSOV" VƏ YA ŞİDDƏTLİ REAKSİYALAR

BODENŞTEYN–NERNST ZƏNCİRİ: "DOMİNO EFFEKTİ"

XIX əsrin sonlarında fiziklərin və kimyaçıların birgə səyi nəticəsində fiziki kimyanın əsas bölməsi – kimyəvi reaksiyaların tarazlığı və ya kimyəvi termodinamika haqqında təlim işlənib hazırlandı. Tarazlıq təlimi ilə yanaşı, kimyəvi reaksiyaların sürəti nəzəriyyəsi – kimyəvi kinetika da yarandı. XIX əsrin ikinci yarısınadək toplanmış çoxsaylı təcrübələr və onlar əsasında yaranmış qanunauyğunluqlar (kütlələrin təsir qanunu, Arrenius tənliyi) dəqiq, tam sayılırdı. Buna baxmayaraq, zaman keçdikcə mövcud nəzəriyyələrin izah edə bilmədiyi bəzi faktlara rast gəlinirdi. İlk baxışdan sadə görünən hidrogenin xlorla reaksiyası – $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ ən müəmmalı fakt kimi idi. Bu reaksiya qızdırılmaqla və ya işıqlandırılmaqla baş verirdi. İşıq şüalarının təsirilə gedən reaksiyalar fotokimyəvi (*yun.* "fotos" – "işıq" deməkdir) reaksiyalar adlanır.

İngilis kimyaçısı Con Dreper (1811–1882) 1845-ci ildə müəyyən etdi ki, günəş işığı ilə xlora təsir etdikdə hidrogenlə aktiv qarşılıqlı təsirdə olur. O, "aktiv xloru" xlorun şəkildəyişməsi kimi qəbul edirdi. Araşdırmalar zamanı xlor qazının heç bir xüsusi "modifikasiyaya" malik olmadığı müəyyən olundu. Alman kimyaçısı Robert Vilhelm Bunzen (1811–1899) və onun İngiltərədən olan şagirdi Henri Enfild Rosko (1833–1915) 1857-ci ildə daha bir qəribə fakt aşkar etdilər. Bəzi qarışıqların az miqdarının bu reaksiyanın sürətinə çox böyük təsir etməsi müəyyən olundu. Məs., oksigen bu reaksiyanı çox yavaşıdır: onun qatılığı 0,01-dən 1%-ə qədər artdıqda reaksiyanın sürəti yüzlərlə dəfə azalır. Bu heç cür izah oluna bilməyən qeyri-adi nəticə idi. Çünki, oksigen özü hidrogenlə asan reaksiyaya daxil olur. Tədqiqatçılar digər izahedilməz hadisələrlə də rastlaşdılar. Reaksiyanın sürəti qabın hazırladığı materialdan, hətta ölçüsündən asılı idi. İngilis kimyaçısı, Nobel mükafatı laureatı Siril Norman Xinşelvudun (1897–1967) müəyyən etdiyi kimi, "Burada vəziyyət psixoloji tədqiqatlara bənzəyir. Müəmmalı



İşıq Rembrandtın "Danaya" şəklinə də qeyri-adi təsir edir.

REAKSİYANIN KVANT ÇIXIMI

Molekul işıq kvantı udaraq böyük izafi enerjiyə malik olur və ona görə də həyəcanlanmış molekul adlanır. Bu zaman molekulun aktivliyi, bir qayda olaraq, çox yüksəlir. Həyəcanlanan molekulların əksəriyyəti kimyəvi reaksiyaya daxil olmadan izafi enerjisini itirir. Molekullar işıq kvantı şüalandırmaqla və ya digər molekulla toqquşmaqla öz enerjisini itirir. Bu halda reaksiyanın kvant çıxımı kiçik olur. Kalium-trioksalatoferrat(III)-ün (ferrioksalat) suda məhlulunu qırmızı işıqla şüalandırdıqda $2[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow 2Fe^{2+} + 5C_2O_4^{2-} + 2CO_2$ fotokimyəvi reaksiyasının kvant çıxımı 0,01-ə bərabər olur. Bərk maddələrin fotokimyəvi parçalanması (fotosintez) zamanı kvant çıxımı daha kiçik olur. Məs., hətta parlaq Günəş işığında polimer plyonka çox yavaş dağılır.

Başqa cür də olur: bəzən işıq udmuş molekul həyəcanlanma enerjisini itirmədən əlavə ("kölgə") reaksiyalara daxil olur. Bu halda kvant çıxımı vahiddən böyük olur. $2HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2$ reaksiyasında ($h\nu$ ilə işıq kvantı göstərilməsi qəbul olunmuşdur) kvant çıxımı 2-yə bərabərdir. Oxşar hadisələr asan izah olunur: işıq ilə həyəcanlandırılmış HI^* molekulu həyəcanlanmamış ikinci molekulla reaksiyaya daxil olur; belə ki, hər bir işıq kvantı iki molekulun birdən itməsinə səbəb olur: $HI^* + HI = H_2 + I_2$.



Albert Eynşteyn.

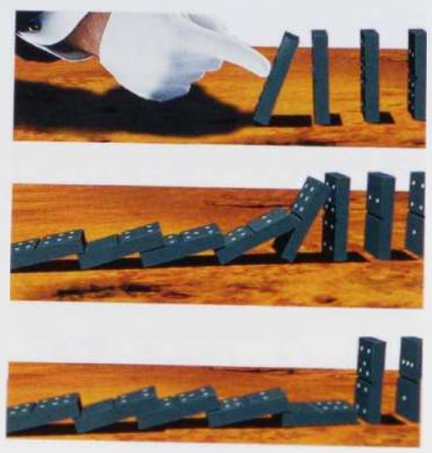


Maks Bodenşteyn (1871-1942).

verilənlərin əksəriyyətinin nəzərə alınmaması mümkün olduğu halda, asanlıqla öhdəsindən gələ bilmədiyimiz kiçik inadcıl faktları isə nəzərə almalı oluruq". Hidrogenin xlorla reaksiyası isə yeni sürprizlər verməkdə davam edirdi...

XX əsrin əvvəllərində Albert Eynşteyn fotokimyəvi reaksiyalar üçün kvant ekvivalentlik nəzəriyyəsini yaratdı: hər bir udulan işıq kvantı (foton) yalnız bir molekulda dəyişiklik yaradır. Reaksiyalarda udulan işıq kvantlarını və reaksiyaya daxil olan (və ya alınan) molekulların sayını təcrübi olaraq ölçmək çətin deyil. Bu iki kəmiyyətin nisbəti reaksiyanın kvant çıxımı adlanır. Əgər udulan işıq kvantı bir molekulun digər bir molekula çevrilməsinə səbəb olursa, reaksiyanın kvant çıxımı birə bərabər olar. Müxtəlif fotokimyəvi reaksiyalar üçün təcrübi olaraq ölçülmüş kvant çıxımı bir-birindən kəskin fərqlənirdi. Bəzi reaksiyalar üçün ölçülmüş kvant çıxımı vahiddən kiçik, digərləri üçünsə vahiddən böyük alınırdı. Bu kənaraçıxmalar Eynşteyn qanununa uyğun gəlmirdi.

Bu vəziyyət 1913-cü ildə kəskin dəyişdi. Kimyəvi kinetikanın banilərindən biri olan alman kimyaçısı Maks Bodenşteyn $2H_2 + Cl_2 = 2HCl$ fotokimyəvi reaksiyası üçün kvant çıxımını ölçdü.



Zəncirvari prosesin mexanizmi domino effektinə oxşardır. Zəncirin yaranması, inkişafı və qırılması.

Nəticə gözlənilməz oldu: qarışığın bir işıq kvantı udması ilə milyonlarla HCl molekulu əmələ gəldi. Bodenşteyn müşahidə olunan effekti belə izah etdi: qarışıq tərəfindən udulan hər bir işıq kvantı ilk maddənin yüz minlərlə molekulunun qarşılıqlı təsirdə olaraq reaksiya məhsulunun molekullarına çevrilməsilə müşayiət olunan uzun çevrilmə zəncirini "ixrac edir". Bu sıra ilə (və ya ilanvari) düzülmüş domino daşlarının birini itələməklə digərlərinin də yıxılmasına bənzəyir.

Bodenşteyn kimyəvi çevrilmələrin yeni tipinin – zəncirvari reaksiyaların getmə prinsipinin əsasını qoydu. Onun fikrincə zəncirvari reaksiyalar üç mərhələdən ibarətdir: 1) aktiv hissəciklərin əmələ gəlməsi ilə baş verən zəncirin yaranması mərhələsi; 2) zəncirin davam etməsi (inkişafı) mərhələsi; 3) zəncirin qırılması mərhələsi. Zəncirin yaranması mərhələsi həm termiki, həm də fotokimyəvi yolla başlaya bilər. Zəncirin inkişafı mərhələsində eyni zamanda reaksiya məhsulunun molekulu və yeni aktiv hissəciklər əmələ gəlir. Qırılma mərhələsində aktiv hissəciklər məhv olur (dezaktivasiya).

Reaksiyanın zəncirvari mexanizmi özünün təcrübi təsdiqini tapdı. Məlumdur ki, qazı qeyri-bərabər qızdırsaq, onda qaynar axın əmələ gələcək. Bu qaynar axının şəklini çəkmək mümkündür.

Hidrogenin xlorla reaksiyasından çoxlu miqdar istilik ayrıldığı kimyaçılara məlum idi. Hidrogenin xlorla qarışığını çox az müddətdə (saniyənin yüz mində bir hissəsi qədər) elektrik qığılcımının işığı ilə işıqlandırır və sonra şəklini çəkirdilər. 0,0025 saniyəyə qədər şəkildə qaynar axın müşahidə olunmağa başlayır və 0,01 saniyədən sonra maksimum müşahidə olunur, sonra isə yenə itir. Bu onu göstərir ki, işıqlanma anında və ondan 0,0025 saniyə sonra reaksiya praktiki olaraq getmir. Qığılcım itəndən sonra

isə reaksiya başlayır. Bunu isə yalnız zəncirvari mexanizmlə izah etmək olar. İşıqlanma reaksiyanın başlanmasına səbəb olur, sonra isə reaksiya özbaşına davam edir. Qarışıq az qızdırılarsa və ya işığın intensivliyi az olarsa, reaksiya sakit gedir.

Bodenşteyn bu fakta əsaslanaraq, çox vacib olan aralıq məhsulların stasionar qatılıqlar prinsipini irəli sürdü: zəncirvari reaksiyaların yaranma mərhələsində aktiv hissəciklərin bərpaolunma sürəti qırılma mərhələsindəki aktiv hissəciklərin yoxolma sürətinə bərabərdir. Həqiqətən də, zəncirin qırılma sürəti zəncirin yaranma sürətindən böyük olarsa, aktiv hissəciklərin sayı sıfıra qədər azalar və reaksiya özü dayanar. Aktiv hissəciklərin yaranma sürəti yoxolma sürətindən çox olsa, onların qatılığı getdikcə artar və partlayışa səbəb olar.

Zəncirvari nəzəriyyə hidrogenin xlorla reaksiyasının baş vermə xüsusiyyətlərini yaxşı izah edir (həmçinin, başqa oxşar reaksiyaları). Bundan sonra reaksiyanın hər bir mərhələsinin kimyəvi mexanizmini aydınlaşdırmaq lazım idi. Həmin dövrdə kimya elminin səviyyəsi bu məsələni həll etməyə qadir deyildi. Bodenşteyn özü də bununla tam bacara bilmədi. Əvvəlcə o qəbul etdi ki, işıq kvantları xlor molekulundan elektronu qopardaraq onu aktiv hissəciyə çevirir. Sonra xlor molekulu bu elektronu tutur, özü aktiv hissəciyə çevrilir və hidrogen molekulu ilə reaksiyaya daxil olur. Bu reaksiyada HCl molekulu və yeni sərbəst elektron alınır. Onun fikrincə, sərbəst elektron qarışığın molekulu və qabın divarları ilə toqquşduqda zəncir qırılır. Qabın ölçüsü və ondakı təzyiq nə qədər kiçik olsa, elektronlar qabın divarlarına daha asan çatar. Bununla da, "kənar" maddələrin kiçik qatılıqda belə qarışığının, qabın materialının və ölçüsünün zəncirvari reaksiyaya təsiri öz izahını tapdı. İşıqla şüalandırılan reaksiya qarışığının elektrik keçiriciliyini ölçənə qədər hər şey yaxşı idi. Bu ölçmə onu göstərdi ki, sistemdə heç bir yüklü hissəcik yoxdur. Deməli, prosesdə sərbəst elektronlar əmələ gəlmir. Ona görə də prosesə yeni mexanizm təklif etmək lazım idi. Bodenşteyn üç il sonra bu reaksiya üçün yeni mexanizm fikirləşdi. İşıq kvantı udan xlor molekulu o qədər aktiv olur ki, hidrogen molekulu ilə reaksiyaya daxil olur. İzafi enerji zəncirin davam etməsi zamanı əmələ gələn hidrogen-xlorid molekulu vasitəsilə xlor molekuluna ötürülür. Zəncirin hər bir mərhələsində enerji kvantları ayrılır. Həyəcanlanmış molekulu ulduzla işarə etsək, energetik zəncir sxemini belə təsvir etmək olar:



Xlorun hidrogendə yanması.

$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl_2^*$ zəncirin yaranması,

$Cl_2^* + H_2 \rightarrow HCl + HCl^*$
$HCl^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl_2^*$
} zəncirin inkişafının iki təkrarlanan mərhələsi.

Hər hansı həyəcanlanmış molekulların öz enerjilərini lazımsız yerə itirib, zəncir qırılana qədər ikinci və üçüncü reaksiya dəfələrlə təkrar olunur. Verilən reaksiya üçün enerji zəncirləri mexanizminin təsdiq olunmamasına baxmayaraq, digər proseslər üçün – yarım əsr sonra kəşf olunmuş və flüorun iştirakı ilə gedən reaksiyalar üçün ödəndi.

Alman fiziki kimyaçısı, Nobel mükafatı laureatı Valter Nernst 1918-ci ildə bu reaksiya üçün öz mexanizmini təklif etdi. O, aktiv hissəciklərin hidrogen və xlor atomları olduğunu fərz etdi:

$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^*$ zəncirin yaranması,

$Cl^* + H_2 \rightarrow HCl + H^*$
$H^* + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^*$
} zəncirin inkişafının iki təkrarlanan mərhələsi.



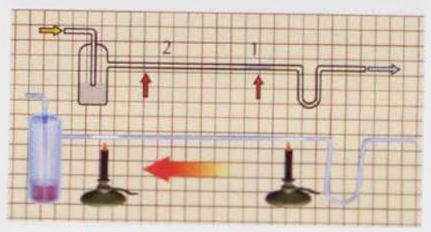
Bu markada meksikalı rəssam özü də bilmədən sərbəst metil radikalını təsvir etmişdir.

(Tək elektron çox vaxt nöqtə ilə göstərilir). Aktiv H və Cl atomları qarışığın molekulları ilə reaksiyaya daxil olduqda, qabın divarlarına "yapışdıqda" və ya öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olaraq aktiv olmayan H_2 və Cl_2 molekulları əmələ gətirdikdə zəncirin qırılması baş verir.

Nernst sxemi müxtəlif təcrübələrlə təsdiq olunmuşdur. Bu təcrübələrdən ən diqqətəlayiqlisi ingilis fiziki və kimyaçısı Maykl Polyaninin (1891–1976) apardığı təcrübədir. Onun təcrübəsində hidrogen şırnağı azca qızışdırılmış natrium metalı üzərindən keçərək qaranlıqda xlor olan qaba daxil olur. Belə temperaturda təmiz hidrogen xlorla reaksiyaya daxilgirmir. Natrium buxarlarının az miqdarı iştirakında bu reaksiya sürətlə baş verir və hidrogen-xlorid əmələ gəlir. $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$. Polyani xlorun metanla reaksiyası üçün də oxşar nəticə almışdır. Bu halda zəncirin inkişaf mərhələsi belə olur:

$$Cl^{\cdot} + CH_4 \rightarrow HCl + \dot{C}H_3,$$
$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \rightarrow CH_4 + Cl^{\cdot}.$$

Baxılan zəncirvari reaksiyalarda ilkin molekulların "qəlpələri" – H, Cl, CH_3 aktiv hissəciklər iştirak edir. Tək elektronlu bu hissəciklər yüksək aktivliyə malikdir. Belə hissəciklər sərbəst radikallar adlanır. Onların mövcudluğunu ilk dəfə 1900-cü ildə amerikalı üzvi kimyaçı Mozes Qomberq (1866–1947) müəyyən etmişdir. O, ilk dəfə trifenilmetil radikalını $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ tapmışdır. Bu radikal onun adını daşıyır.



F.A.Panet qurğusunun sxemi.

Qomberqin bu kəşfindən sonra belə bir təbii sual meydana çıxdı: trifenilmetildən başqa digər molekulların "qəlpələri", məs., metil CH_3, ayrı-ayrı atomlar – hidrogen, oksigen, kükürd və digər atomlar sərbəst halda mövcud ola bilərlərmi? Bu suala 1929-cu ildə alman kimyaçısı Fridrix Adolf Panetin (1887–1958) öz şagirdi Vilhelm Xofedislə apardığı sadə və maraqlı təcrübə ilə cavab verdi. Onlar azot qazını kiçik təzyiqlə dibində qurğuşuntetrametil $(CH_3)_4Pb$ – ağır və çox zəhərli maye olan sınaq şüşəsindən buraxdılar. Azot onun buxarları ilə doyur və böyük sürətlə (12–16 m/san) istiyədavamlı kvars şüşədən düzəldilmiş uzun dar borudan keçir; borunun ayrı-ayrı hissələri qurğuşuntetrametilin parçalanma temperaturuna qədər (təxminən 450°C-ə qədər) qıza bilər. Sonra çox aşağı temperatura qədər soyudulmuş azot parçalanma məhsullarını "tələyə salır".

Borunun hər hansı bir sahəsini, məs., 1 nöqtəsini 1–2 dəqiqə ərzində qızdırdıqda şüşənin daxili səthində parıldayan metal qat – qurğuşun güzgü əmələ gəldi. Bundan sonra qızdırıcını 2 nöqtəsinə tərəf keçirdilər və 1 nöqtəsində zəif qızdırmanı davam etdirdilər. Tezliklə 2 nöqtəsində yeni qurğuşun güzgü əmələ gəldi, eyni zamanda isə 1 nöqtəsində güzgü itdi. Bu zaman tələdə qurğuşun tetrametil əmələ gəlir. Güzgünün itmə müddəti onda olan qurğuşunun miqdarı ilə düz və 1 nöqtəsindəki güzgünün itmə sürətilə tərs mütənasibdir. Bismuttrimetil $(CH_3)_3Bi$, sinkdimetil $(CH_3)_2Zn$ və ya stibiumtrimetil $(CH_3)_3Sb$ istifadə etməklə uyğun olaraq bismut, sink və stibium güzgüləri və oxşar nəticələr alınır. 2 nöqtəsində qurğuşun güzgü alınanda 1 nöqtəsində bismut itir və əksinə. Əgər 2 nöqtəsi 1 nöqtəsindən çox uzaq olarsa, metal güzgü dəyişməz qalır. Borudan keçən qaz axınının sürətini artırsaq, bu güzgü itə bilər.

Bu qeyri-adi təcrübə qurğuşuntetrametilin parçalanması zamanı sərbəst metil radikallarının əmələ gəldiyini əyani sübut edir: $(CH_3)_4Pb \rightarrow 4CH_3 + Pb$. İnert azot mühitində onlar müəyyən müddət "yaşaya" bilər və ya rekombinasiya hesabına etana çevrilərək ($2CH_3 \rightarrow C_2H_6$), ya da metal güzgüsü ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq: $4CH_3 + Pb \rightarrow (CH_3)_4Pb$; $2CH_3 + Zn \rightarrow (CH_3)_2Zn$ yox ola bilərlər.

Qaz axınının sürətini, 1 və 2 nöqtələri arasındakı müxtəlif məsafələrdə güzgünün itmə vaxtını bilərək metil radikallarının sərbəst halda yaşama vaxtını müəyyən etmək olar. Təcrübələrin nəticələrinə görə inert qaz axınında $3 \cdot 10^{-3}$ atm (300 Pa) təzyiqdə metil radikallarının qatılığı 0,006 san ərzində iki dəfə azalır.

Sərbəst radikalların mövcudluğu sübut edildikdən sonra onların iştirakı ilə çoxlu sayda reaksiyalar tədqiq olunmuşdur. Radikal reaksiyaların çoxu zəncirvaridir, onların mexanizmi isə hidrogenin xlorla reaksiya ilə oxşarlığa malikdir. Karbohidrogenlərin çoxunun yüksək temperaturda parçalanmaları zəncirvari mexanizm ilə baş verir (pirofiz): $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$. Oxşar proseslər sənayedə neft karbohidrogenlərinin emalı zamanı böyük əhəmiyyət kəsb edir. Üzvi maddələrin oksigenlə oksidləşməsi, doymamış karbohidrogenlərə halogenlərin (xlor və brom), hidrogen-bromidin və başqa birləşmələrin birləşməsi, polimerləşmə reaksiyası və digər başqa proseslər zəncirvari reaksiyalardır.

SEMYONOV–XİNŞELVUD ZƏNCİRİ: "DEDİ-QODU EFFEKTİ"

1924-cü ilin sonlarında Leninqrad Fiziki Texnika İnstitutunun elektron kimyası laboratoriyasının müdiri Nikolay Nikolayeviç Semyonov (1896–1986) universitetin yaxın illərdəki məzunu olmuş

SƏRBƏST RADİKALLAR SƏRBƏST OLA BİLƏR!

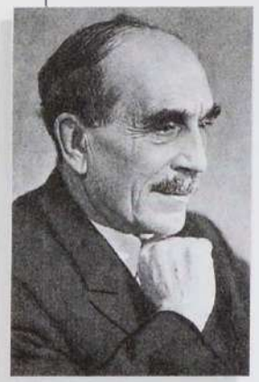
Kimyaçılar uzun illər "radikal" anlayışını bütöv molekulun bir hissəsi və ya hipotetik aralıq hissəcik kimi qəbul edirdilər. Radikalların sərbəst halda alınması mümkün deyildi. Ona görə də onların "sərbəst" mövcud olmalarına şübhə ilə yanaşırdılar. Bu ənənəni amerikalı gənc alim, sərbəst radikallar kimyasının banisi Mozes Qomberq pozdu. O, 1900-cü ildə həmin dövr üçün qeyri-adi olan adla "Trifenilmetil, üçvalentli karbon birləşməsidir" məqaləsini dərc etdirdi. Qomberq heksafeniletan $(C_6H_5)_3C–C(C_6H_5)_3$ almaq məqsədilə trifenilxlormetana $C(C_6H_5)_3Cl$ gümüş tozu ilə təsir etdi. O, yaxşı bilirdi ki, belə reaksiyalarda gümüş atomu xlorlaşmış karbohidrogen molekulundan xlor atomunu qoparır, qalan "qəlpələr" (radikallar) rekombinasiya olur – öz aralarında birləşirlər. Məs., xlorbutan halında oktan alındı: $2C_4H_9Cl + 2Ag \rightarrow C_8H_{18} + 2AgCl$. Trifenilxlormetandan heksafeniletan alınmasını gözləmək olar.

Qomberq bu reaksiyanı apardı və məhsulu ayırdı. Analiz təəccübə səbəb oldu, məhsulda C və H-dan başqa oksigeni də müəyyən etdi. Aydındır ki, oksigen havadan alınmışdır, amma oksigenin məhsulun tərkibində necə olması aydın deyildi. Qomberq reaksiya məhsulunu hava ilə təmasda olmadan dəfələrlə apardı. Daha təəccüblü nəticə alındı. Birincisi, məhlul rəngsiz yox, sarı rəngli oldu, rəngin dəyişməsi yeni maddənin əmələ gəldiyini göstərir. İkincisi, inert atmosferdə ayrılan məhsul tərkibcə heksafeniletanla eyni olub, xassələri isə ondan fərqlənirdi: bu məhsul hətta çox kiçik temperaturda oksigenlə, bromla və yodla sürətlə reaksiyaya daxil olurdu. Heksafeniletan bu tip reaksiyaların heç birinə daxil olmur.

Qomberq belə bir hipotez irəli sürdü: reaksiyada trifenilmetil $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ sərbəst radikalı əmələ gəlir. Tək elektron onun halogenlərə və oksigenə qarşı aktiv olmasına səbəb olur. Ona görə də havadakı oksigen radikala birləşir.

Kimyaçı inert atmosferdə reaksiyanın axıra qədər getmədiyini və radikallarla onların ikiləşmə məhsulları arasında tarazlığın olduğunu fərz etdi. Məhsulun molekul kütləsinin ölçülməsi də bunu göstərdi. Məhsulun molekulyar kütləsi trifenilmetandan çox, onun dimerindən – heksafenilmetandan isə az oldu. Alimin aldığı nəticələrin düzgün olduğu qəbul olundu, trifenilmetil radikalı isə onun şərəfinə Qomberq radikalı adlandırıldı. Yeri gəlmişkən Qomberqin məqaləsinin sonu da qeyri-adi görünürdü: "İş davam edəcək və mən bu mövzunu özümdən sonra ehtiyatda saxlamaq istərdim". 1999-cu ildə nəşr olunan "Kimyada rekordlar kitabında" bu ifadə "kimyada ən gözəl məqalə sonluğu" adlandırıldı.





Nikolay Nikolayeviç Semyonov.

Zinaida Voltaya ağ fosforun oksidləşməsi zamanı işığın intensivliyinin reaksiyanın aparılma şəraitindən asılılığını tədqiq etməyi tapşırdı. Semyonov bu mövzunun onun elmi maraqlarından uzaq olduğunu xatırlayırdı. Gənc fizik onun o zamankı tapşırığının nə ilə nəticələnəcəyini bilmirdi.

Z.Volta və onun birbaşa rəhbəri, sonralar akademik olan Yuliy Borisoviç Xariton (1904-1996) elə ilk təcrübədən gözlənilməz hadisələrlə rastlaşdılar. Oksigen az olduqda $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ oksidləşmə reaksiyasının ümumiyyətlə getmədiyi məlum oldu. Oksigenin təzyiqini müəyyən kritik qiymətə qədər yüksəltdikdə, fosforun işıq şüalandırmaqla intensiv oksidləşməsi baş verir. Əvvəllər qəbul olunduğu kimi, reagentlərin qatılığı artdıqca reaksiyanın sürəti tədricən artmalıydı. Burada isə belə olmur: oksigenin təzyiqinin az dəyişməsi ilə reaksiyanın tam getmədiyi haldan sürətlə gedən hala sıçrayışla keçidi baş verir. Digər qəribə bir fakt da müşahidə olundu: təzyiq kritik qiymətindən aşağı olduqda, reaksiya getmir, amma ora az miqdar arqon əlavə etdikdə parlaq işıqlanma müşahidə olunur. Heç bir kimyəvi proseslərə daxil olmayan inert qazın oksigenin reaksiya qabiliyyətini kəskin artırdığı məlum oldu. Həmin dövr üçün bu nəticə qəribə idi.

Sonralar oksigen öz aktivliyini təkcə təzyiqi kritik nöqtədən azaltdıqda deyil, həm də artırdıqda da itirir. Təzyiqin ikinci (yuxarı) həddi müxtəlif maddə qarışıqlarından qeyri-adi asılıdır. Qarışıqlardan bəziləri "passiv" oksigeni fosforu yandırmaq üçün aktivləşdirə bilir. Qarışıqların özünü belə aparması həmin dövrdə kimyəvi mexanizmlər və sürət haqqındakı bütün təsəvvürlərə zidd idi.

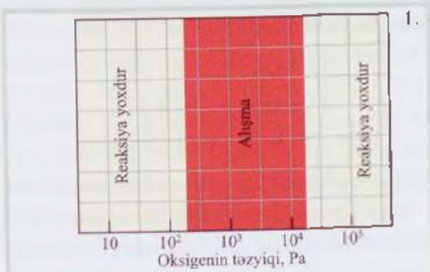
Bu "qəribə" təcrübələrin nəticələri alman "Fiziki kimya" jurnalında dərc edildi. Məqalə görkəmli alim Bodenşteyn tərəfindən ciddi tənqid atəşinə tutuldu. Bodenşteyn həmin dövr üçün dünyada kimyəvi kinetikanın başçısı sayılırdı. Elə həmin jurnalda Bodenşteyn fosforun oksidləşməsi reaksiyasının nəticələrini kəşf deyil, xəyal adlandırır və bu səhvin hətta səbəbini göstərirdi. Onun fikrincə təcrübə aparılan qurğunun konstruksiyası düzgün qurulmadığına görə nəticələr səhv alınıb.

Etirazlar ciddi idi. Leninqrad tədqiqatçıları qurğunu yenidən qurmağa məcbur oldular. Yenə də həmin uğurlu nəticələr alındı. Bu nəticələr nəinki əvvəlki nəticələri təkrar edirdi, hətta əvvəlkilərdən heç də az olmayan yeni "cəfəngiyat" nəticələr alınırdı. Məs., oksigenin kritik təzyiqi reaksiya qabının ölçüsündən güclü asılıdır.

Semyonov yeni kəşfin astanasında olduğunu hiss edirdi. Reaksiya hidrogenin xlorla reaksiyasında olduğu kimi zəncirvari idi. Amma "domino prinsipinə" əsaslanan Bodenşteyn-Nernstin zəncirvari mexanizmində kritik hal müşahidə olunmurdu. Ona görə də fosforun oksidləşməsi reaksiyası nə ilə isə fərqlənir. Başqa reaksiyalarla yeni təcrübələr aparıldı. Oksfordda Siril Xinşelvud da bu istiqamətdə işlər aparmağa başladı.

Hər iki laboratoriyada hidrogenin və digər çoxlu maddələrin yanma reaksiyalarında da kritik hallar müşahidə olunurdu. İstiliyədavamlı şüşə qablarda 500-600°C temperaturda hidrogen oksigenlə təzyiq 400-520 kPa (3-4 mm c. süt.) olana qədər reaksiyaya daxil olmur. Təzyiq bu aşağı həddə çatan kimi işıqlanma ilə müşayiət olunan sürətli reaksiya baş verir. 400°C-dən aşağı temperaturda qarışıq heç bir təzyiqdə alovlanmır. Amma bu şəraitdə qarışığa inert qaz əlavə edən kimi alovlanma müşahidə olunur.

Semyonov və Xinşelvud bu yeni hadisələri eyni yolla – şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalar haqqındakı təsəvvürlərlə izah etdilər. Hidrogenin xlorla reaksiyasının hər bir mərhələsində bir aktiv hissəcik sərf olunur və biri əmələ gəlir (şaxələ-





Nobel mükafatı laureatı Nikolay Nikolayeviç Semyonov (1896-1986).

1. Fosforun alışma reaksiyasında oksigenin təzyiqinin aşağı və yuxarı həddi. 2. Hidrogen və oksigen qarışığının alışma yarımadası.

KİMYƏVİ REAKSİYALARIN "ŞILTAQLIĞI"

1967-ci ilin bir günü Lomonosov adına MDU-nun kimya fakültəsinin Böyük Kimya auditoriyasında alma düşməyə belə yer yox idi. Həmin gün tanınmış akademik, ölkənin kimya üzrə yeganə Nobel mükafatı laureatı Nikolay Nikolayeviç Semyonov çıxış edirdi. O, öz həyatının gözəl illərini sərf etdiyi zəncirvari reaksiyalar haqqında danışdı. O, kimyəvi kinetikanın pionerlərini, xüsusən də öz qiyabi müəllimini – Niderland kimyaçısı Yakob Vant-Hoffu xatırlayaraq yazırdı (Semyonov 1934-cü ildə yazdığı "zəncirvari reaksiyalar" kitabını Vant-Hoffa ithaf etmişdir):

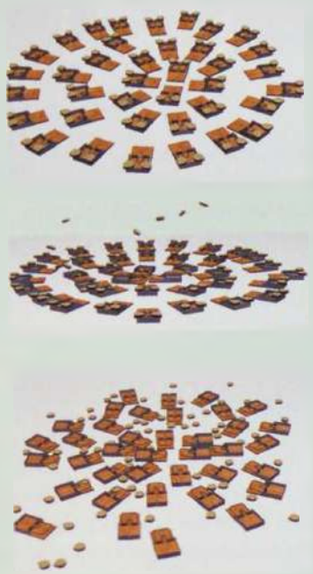
"Vant-Hoff adətən hətta baş verməyən çoxlu sayda reaksiyalardan kinetikanın sadə qanunlarını yaratmağa kimyəvi çevrilmələrin "şıltaqlığı" və ya "həyəcanlandıran" hərəkətlərindən şikayətlənirdi. Məlum olduğu kimi, "şıltaqlıqlar" fizikada praktiki olaraq yoxdur, biologiyada isə olduqca çoxdur. Bu mənada kimya aralıq mövqe tutur: bəzən reaksiyalar normal, bəzən isə bütöv "şıltaqlıqla" baş verir. Biz fikirləşirik ki, zəncirvari nəzəriyyə kimyəvi çevrilmələrin "şıltaqlıq" nəzəriyyəsidir. Bu nəzəriyyə "həyəcanlandıran" hərəkətlərlə idarə olunan çevrilmələrin yaranmasının səbəblərini və qanunauyğunluqları izah edir. Zəncirvari nəzəriyyə təəssüf ki, hələlik reaksiyaların normal gedişində ani olaraq yaranan, mənasız görünən pozuntulara görə alimləri ağır təəssüratların bir hissəsindən azad edir. Belə "şıltaqlıqların" səbəbinin kəşfi kimyəvi proseslərin gedişinin və istiqamətinin idarə olunmasına ciddi əmin yaradır.

HİDROGENİN YANMASI İLƏ ATOM BOMBASI ARASINDA HANSI ÜMUMİ CƏHƏTLƏR VAR?

"Zəncirvari reaksiya" anlayışı 1945-ci ildə fiziklər nüvə enerjisi aldıqdan, birinci atom bombasının partlayışından sonra geniş kütləyə məlum oldu. Uran, plutonium, digər parçalanan materialların parçalanması şaxəli zəncirvari kimyəvi reaksiyaların tabe olduqları qanunauyğunluqlarla baş verdiyi məlum oldu.

Tələbələrə məşğələlər zamanı, adətən, hidrogenin xlorla və ya oksigenlə qarışığının partlamasını nümayiş etdirirlər. Bəs uranın şaxələnmiş zəncirvari reaksiyasını nümayiş etdirmək olarmı? Bu reaksiya nəhəng enerji ayrılması ilə uran nüvələrinin aktiv hissəciklərlə – neytronlarla parçalanmasıdır. Reaksiyada nüvənin parçalanması zamanı bir neçə neytron əmələ gəlir. Bu neytronlar isə yeni nüvələri parçalayır. Ona görə də zəncirin şaxələnməsi baş verir.

Moskva Energetika İnstitutunun fizika kafedrasında "siçan tələlərindən atom bombası" ağıllı modelini qurdular. Bunun üçün atom nüvəsini təsvir edən əlli siçan tələsi götürdülər. Təcrübədə neytron rolunu bir tərəfi kəsilmiş mis şaybalardan hazırlanmış "tələ yemi" oynayırdı. Siçan tələlərini bir-birinə yaxın yerləşdirdilər və hər birinə yayı çəkdikdən sonra iki "neytron" qoydular. Əgər siçan tələlərindən birinə şayba atsaq, həmin tələ özündəki iki "neytronu" tullayacaq. Bu iki "neytron" isə öz növbəsində digər iki tələyə düşəcək və həmin tələlərdən hər birindən iki "neytron" olmaqla cəmi dörd "neytron" tullayacaq. Nüvə partlayışları zamanı aktiv zərrəciklərin "çoxalması" əyani olaraq yuxarıdakı kimidir.



"Neytronlar" üçün belə qeyri-adi formalı şaybaların götürülməsini izah etmək qalır. İzah isə sadədir: yumru (kəsilməmiş) şaybalar "nüvə partlayışı" zamanı çətin gedə bilən yerlərə diyirlənər və təcrübə qurtardıqdan sonra onları çox axtarmaq lazım gələrdi.

lənməyən zəncir), hidrogenin oksigenlə reaksiyasında zəncirin inkişaf mərhələsində gedən üç paralel reaksiya hesabına bir hidrogen atomu əvəzinə üç sərbəst radikal (iki hidrogen atomu və hidroksil) əmələ gəlir:

$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$
$$O + H_2 \rightarrow OH + H$$
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

Aktiv mərkəzlərin sayı sürətlə çoxalır – zəncir şaxələnir. Bu halda zəncirin qırılma sürəti çox da böyük deyilsə, reaksiya çox sürətlə partlayış rejiminə keçir (çox da böyük olmayan təzyiqdə yalnız alışma müşahidə olunur). Aktiv hissəciklərin artması ilə gedən belə reaksiyalar şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalar adlanır. Belə reaksiyalar xarakterinə görə kimya ilə əlaqəsi olmayan hadisəni, məs., dedi-qodunun yayılmasını xatırladır.

Hər iki alim şaxələnmiş zəncirvari reaksiyaları izah etdi. Aşağı təzyiqlərdə əksər aktiv hissəciklər reagent molekulları ilə toqquşaraq "çoxalmağa" macal tapmırdılar, reaksiya gedən qabın divarlarına qədər "uçurlar", orada "məhv olurlar". Nəticədə zəncir qırılır. Kolbanın diametri nə qədər kiçik olsa, radikalların divarlara çatma şansı bir o qədər çox olar. Bununla da qabın ölçüsünün bu reaksiyaya təsiri izah olundu. Qatılıq artdıqca (həmçinin təzyiq) radikalların reagent molekulları ilə toqquşma şansı artır – reaksiya axını yaranır. Ona görə də təzyiqin aşağı həddi mövcuddur. İnert qaz molekulları, Semyonovun fikrincə, aktiv hissəciklərin "ayağına dolaşaraq" onların divara tərəf hərəkətlərinə mane olur. Bununla da arqonun təzyiqin kritik qiymətinə maraqlı təsirinin sirri açılır.

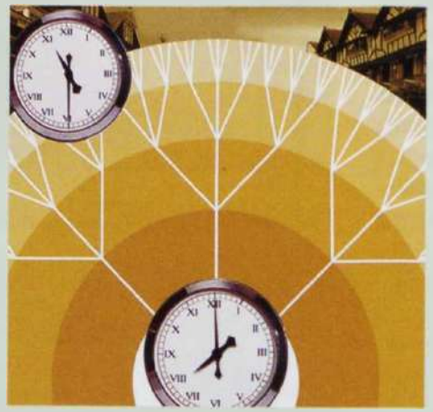
Təzyiq yuxarı həddinə çatdıqda zəncir şaxələnməyə nisbətən sürətlə qırılır. Amma bu yolda qurulmanın səbəbi başqadır: aktiv radikallar "qarşılıqlı məhv olurlar" – qabın həcmində rekombinasiya baş verir (bu reaksiyanın sürəti təzyiqin artması ilə sürətlə artır).

Bodenşteyn tezliklə Semyonova yazırdı: "Sizin bu nəticəniz nə qədər təəccüblü olsa da, artıq ona şübhə ilə yanaşmaq olmaz". O, Semyonova "Fiziki kimya jurnalı"nda məqalələrinin çap olunmasını davam etdirməsini təklif etmişdir. 1956-cı ildə N.N.Semyonov və S.Xinşelvud "Kimyəvi reaksiyaların mexanizminin tədqiqinə görə" Nobel mükafatı aldılar. Rus alimlərinin kimya üzrə Nobel mükafatı alması ilk dəfə idi (hələlik həm də yeganədir).

Təzyiqin aşağı və yuxarı həddi olduğuna görə oksigenin hidrogenlə, metanla, digər yanan qazlarla yalnız müəyyən tərkibli qarışığı partlayıcı olur. Məs., tərkibində 4%-dən 75%-ə qədər hidrogeni olan hidrogen hava qarışığı, 5%-dən 15%-ə qədər metan olan metan hava qarışığı partlayıcıdır. Ona görə də qaz sızması olduqca təhlükəlidir! Əgər havada metan 5%-dən çox olarsa, hətta elektrik açarının kiçicik qığılcımından partlayış yarana bilər.

"BOMBA DAĞILAN KİMİ"

Qeybət əvvəl şirin olur,
meh tək əsir, şıltaqlıq edir.
Elə bil ki, oğrun-oğrun
sığal çəkir şayiələrə
bulaq kimi axıb gedir.
Sanki canlanır anbaan,
Artır elə bil qüvvəsi,
sonra da çevrilir selə
hər yandan gurlayır səsi.
Beləcə bir tufan qopur,
bürüyür düzü-dünyanı.
Səsin, küyün dalğaları
titrədir sanki hər yanı.
Bomba kimi partlayaraq,
aləmə yayır səsini,
qeybət hələ silkələyir
bizim bu Yer kürəsini.



C.Rossininin "Sevilya bərbəri" operasından olan Dona Bazilionun ariyasından bu parça şaxəli zəncirvari proseslərin xüsusiyyətlərinin gözəl təsviridir: "bombanın partlaması" ilə şəhərdə "dedi-qodunun yayılmasının" zəncirvari reaksiyası bitir.

Görkəmli elm tanıdıcısı Yakov İsidoroviç Perelman "Canlı riyaziyyat" kitabında zəncirvari prosesin sürətinə belə bir müqayisə vermişdir: "50 minlik əhalisi olan kiçik şəhərə səhər saat 8-də paytaxt sakini gəlir və hamıya maraqlı olan yeni xəbər gətirir. Müsafir qaldığı evdə yalnız üç yerli sakinə bu xəbəri çatdırır. O bu xəbəri 15 dəqiqəyə çatdırdı. Əgər bu xəbər şəhərə elə bu yolla yayılsa, səhər saat səkkizdə yalnız bir nəfərə məlum olan bu xəbər gündüz on birin yarısından tez şəhərin bütün əhalisinə məlum olar.

Hər aktiv hissəciyin ilkin maddə molekulu ilə reaksiyası 15 dəqiqəyə deyil, saniyənin milyardda bir hissəsində (atmosfer təzyiqində) getdiyini nəzərə alsaq, böyük qatılıqlarda (təzyiqlərdə) şaxələnmiş zəncirvari reaksiyaların niyə partlayışla nəticələndiyini başa düşmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, şaxələnmiş zəncirvari reaksiyalar axını sürətlə qurtarır: saniyənin hissələri keçdikdən sonra reaksiyanın davam etməsi üçün ilkin maddələr çatmır – onların hamısı reaksiya məhsullarına çevrilir. Burada da məlum oxşarlıq müşahidə olunur: xəbərlər və dedi-qodular kimi müxtəlif "şaxəli zəncirvari" maliyyə piramidaları (məşhur "hökmdarlar", "MMM", "xoşbəxtlik məktubu" tipli), 100 manata 100 min manat udmaq üçün müxtəlif "şirniklaşdirici" təkliflər və s. tez yayılır, amma tez də qurtarır. İlk baxışdan hər şeyin doğru olduğu görünür; məs., alıcı avtomobilin qiymətinin beşdə birini ödəyir, qalan pulu isə onun cəlb etdiyi digər alıcılar – 4 nəfər ödəyir. Onlar xərci ödəmək və maşını almaq üçün daha 4 professional alıcı toplamalıdırlar və s. Müxtəlif ölkələrdəki belə maliyyə fırıldaqçıları haqqında XIX əsrdə Perelman məlumat vermişdir. Fransada onları qar topası, Rusiyada isə qar uçqunu adlandırırlar. Həqiqətən də, "kommersiyanın" davamı üçün yeni alıcıların cəlb olunması tezliklə dayandırılır. Perelmanın sözlərinə görə, "firma qar uçqunu mexanizmi ilə" əhalinin 1/5 hissəsinin aldığı malın qiymətini əhalinin qalan 4/5 hissəsi tərəfindən ödənilməsinə məcbur *edir; başqa sözlə, dörd vətəndaşı beşincisini himayə* etməyə məcbur edir.

ENERGETİK ZƏNCİRLƏRİN YARANMASI

Bodenşteyn və digər kimyaçılar tərəfindən energetik zəncirlər haqqında söylənilmiş fərziyyələr təcrübi olaraq təsdiqini tapa bilmədi və bir neçə on il unudulmuşdu. Nəhayət, 1963-cü ildə sovet alimləri V.İ.Vedeneev, A.M.Çaykin və A.E.Şilov bəzi birləşmələrin flüorlaşması zamanı energetik şaxələnmənin baş verdiyini müəyyən etdilər.

Misal kimi flüorun hidrogenlə reaksiyasına baxaq. $H^{\cdot} + F_2 \rightarrow HF^* + F^{\cdot}$ zəncirinin inkişafı mərhələsində çox böyük miqdarda istilik ayrılır. Ona görə də alınan "qaynar" HF^* molekulu zəncirin şaxələnməsinə səbəb olur. Bu halda hidrogen molekulları enerji daşıyıcısı kimi iştirak edir. Reaksiyanın mexanizmi belədir:

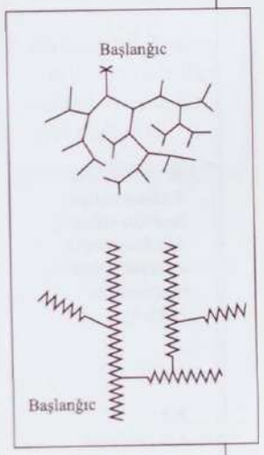
$F_2+H_2\rightarrow H^{\cdot}+HF+F^{\cdot}$	zəncirin yaranmasının yavaş mərhələsi,
$F^{\cdot}+H_2\rightarrow HF+H^{\cdot}$ $H^{\cdot}+F_2\rightarrow HF^*+F^{\cdot}$	zəncirin davametmə mərhələsi,
$HF^*+H_2\rightarrow HF+H_2^*$	həyəcanlanmanın ötürülməsi
$H_2^*+F_2\rightarrow H^{\cdot}+HF+F^{\cdot}$	zəncirin şaxələnməsi.

Zəncirin belə energetik şaxələnməsi kimyəvi flüor-hidrogen lazerinin yaranmasına kömək etdi. Bu lazerdə həyəcanlanmış molekulların mənbəyi kimyəvi reaksiyanın enerjisidir.

* * *

Yekunda, 1956-cı il dekabrın 11-də akademik N.N.Semyonovun ona Nobel mükafatı təqdim olunan zaman dediyi sözləri qeyd etmək istərdik: "Bu işlər əməkdaşlarımızın böyük və mehriban kollektivinin səmərəli işinin nəticəsidir. Bu əməkdaşların əksəriyyəti indi böyük alimlərdir, ayrı-ayrı istiqamətlərin rəh-

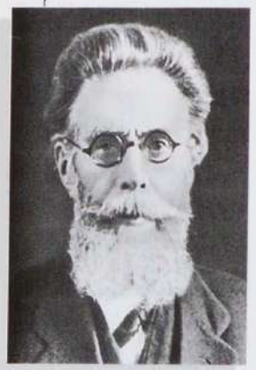
Semyonova görə şaxələnmənin iki tipi.



bərləridir. Şübhəsiz ki, bizim birgə əməyimiz, daimi qarşılıqlı anlaşmağımızın və kollektivimizin ayrı-ayrı şəxsi təşəbbüsü nəticəsində burada yüksək dəyərə layiq görülən nəticələr aldıq. Bu işlərin yaranmasında, xüsusən də yeni ideyaların yaranması mərhələsində elmi müzakirələrin və xarici alimlərlə, əsasən də Siril Xinşelvudla mehribancasına aparılan yarışmaların böyük rolu olmuşdur. Biz öz təcrübələrimizdə əmin olduq ki, müxtəlif ölkələrdən olan alimlərin birgə səyi nəticəsində elmin həqiqi uğurlu inkişafı üçün şərait yaranır".

ATOM NÜVƏLƏRİNİN ÇEVRİLMƏLƏRİ

RADİOAKTİVLİK VƏ YENİ KİMYƏVİ ELEMENTLƏR NECƏ KƏŞF EDİLMİŞDİR



Vilhelm Konrad Rentgen.

Alimlər XIX yüzilliyin sonlarında 1895-ci ildə alman fiziki Vilhelm Konrad Rentgen tərəfindən bərk cisimlərdən maneəsiz keçə bilən və fotolentin qaralmasına səbəb olan görünməyən şüaların kəşfinin təəssüratı ilə yaşayırdılar. Rentgen, şüaları X-şüaları adlandırdı (Almaniya və Rusiyada bu şüalar rentgen şüaları adlanır).

Fransız fiziki Antuan Anri Bekkerel (1852-1908) parlaq işıqla şüalandırılmadan sonra işıq buraxan maddələrin x-şüalarını buraxa bilməsini aydınlaşdırmağı qərara aldı. Belə maddələrə misal kimi uran duzlarını göstərmək olar. Bekkerel kalium-uranil sulfatı $K_2UO_2(SO_4)_2$ günəş işığının qarşısına, sonra isə qara kağıza bükülmüş fotolentə qoydu. Aşkarlanmadan sonra fotolent qaraldı. Bu isə şüalanma ilə x-şüaları arasındakı əlaqənin olması hipotezini dolayısı ilə təsdiqlədi.



▸ Radioaktivliyin kəşfinin sübutu. A.A.Bekkerelin avtoqrafı olan basmaqəlib. 1896-cı il.



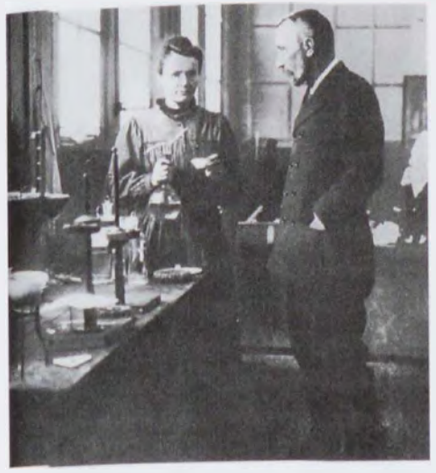
▸▸ A.A.Bekkerel.

O, bir dəfə adi qaydada nümunə hazırladı. Həmin gün – 1896-cı il martın 1-i hava tutqun idi. Buna baxmayaraq, həmin fotolent qaraldı. Deməli, uran duzu günəş işığı təsir etmədikdə də şüa buraxır. Bundan bir neçə ay sonra Bekkerel uran birləşmələrində və filizlərində olan hansısa qarışıqların bu müəmmalı şüaları buraxmasından şübhələndi.

Lat. "şüa" – "raius" deməkdir. Ona görə də atomların özbaşına şüalanması *radioaktivlik* adlandırıldı.

Çoxsaylı alimlər bu yeni hadisə ilə maraqlanmağa başladı. Onların arasında Fransada çalışan Pyer Küri (1859-1906) və onun həyat yoldaşı Mariya Skladovskaya Küri (1867-1934) elə "radioaktivlik" anlayışını daxil etmişlər.

Onlar uran filizlərindən şüalanma mənbəyini ayırmağı qərara aldılar. Küri-



Pyer və Mariya Küri laboratoriyada. 1896-cı il.

lərin kiçik "ailə briqadası" laboratoriyaya çevrilmiş taxta daxmada işləyirdilər. Onlar müəyyən etdilər ki, uran filizində çox kiçik qatılıqda olan iki yeni kimyəvi element – polonium Po (1898-ci ilin iyulunda kəşf olunub) və radium – Ra (həmin ilin dekabrında kəşf olunub) yüksək radioaktivliyə malikdir.

Pyer və Mariya Kürilər tona yaxın filizi əllə işləyərək yeni metalın – radiumun xloridinin ilk milliqramlarını ala bildilər. Bu elmi irəliləyiş hamı tərəfindən qəbul olundu.

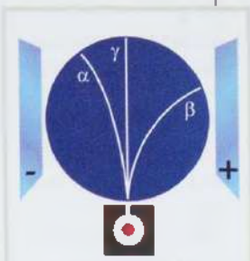
Bekkerel və Kürilərin nailiyyətləri Nobel mükafatı ilə təltif olundu. Kürilərin şərəfinə atom nömrəsi 96 olan kimyəvi element Kürium adlandırıldı. Fransa radioaktivliyi ilk dəfə kəşf edənləri xüsusilə qiymətləndirdi: bu alimlərin portretləri və istifadə olunan kimyəvi cihazların fraqmentləri ölkənin ən böyük pul vahidində – 500 frankda təsvir olunmuşdur.



İki dəfə Nobel mükafatı almış yeganə qadın Mariya Sklodovskaya-Küri: 1903-cü ildə fizika İP.Küri ilə birgə və 1911-ci ildə kimya üzrə.

Radioaktiv şüalanma atom nüvələrinin parçalanaraq yeni element atomuna çevrilməsini sübut edir. Urandan başqa, Yer qabığında hiss olunacaq miqdarda olan digər elementlər (və ya onların bəzi izotopları) da radioaktivlik qabiliyyətinə malikdir. Buna misal olaraq, torium ^{232}Th və kalium ^{40}K *nuklidlərin* göstərmək olar. Sonradan yeni *radioaktiv elementlər* astat At, fransium Fr, aktinium Ac, protaktinium Pa və s. kəşf olundu. Onların əksəriyyəti süni yolla alınmış, sonralar isə bu elementlərin cüzi miqdarı təbiətdə tapılmışdır. Dövri sistemdə bismutdan sonra (atom nömrəsi 83) gələn elementlərin hamısının radioaktiv olması müəyyənləşmişdir: bu elementlərin heç birinin stabil nuklidi yoxdur.

Elektrik və maqnit sahələrinin köməyi ilə radioaktiv şüaları üç komponentə "parçalamaq" mümkün olmuşdur. Bu komponentlər yunan əlifbasının ilk hərfləri ilə alfa (α), beta (β) və qamma (γ) adlandırılmışdır.



Şüalanma mənbəyi

Radioaktiv şüalanmanın komponentləri.

RADİOAKTİV ÇEVRİLMƏLƏRİN NÖVLƏRİ

α-şüalarının helium ^4_2He nüvəsi olduğu müəyyən olunmuşdur. Nüvənin α-parçalanması zamanı ilkin atom nüvəsinin yükü 2 vahid, kütlə ədədi isə 4 vahid azalır. Məs., $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^4_2He$. β-şüalarının öyrənilməsi onların elektron olduğunu müəyyən etdi. Bəzi nuklid nüvələrində neytron proton və elektrona çevrilə bilir. Elə bu zaman da nüvədən

Nuklid – müəyyən proton və neytron sayları olan atomlar növü.

İzotoplar – nüvələrində neytronların sayı müxtəlif olan eyni bir kimyəvi elementin müxtəlif atomları.

Kütlə ədədi – nüvədə proton və neytronların ümumi sayı.

Radionuklid – radioaktiv nüvəli nuklid.

Radioaktiv element – bütün nuklidləri radioaktiv olan kimyəvi element.

▸
1957-ci il noyabrın 1-də ABŞ-da gücü 3 mt olan termonüvə partladıldı.



elektron qopur. Bu tip β-parçalanma zamanı nüvənin yükü bir vahid artır, kütlə ədədi isə dəyişməz qalır. Məs., $^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{90}_{39}Y$. α- və β-parçalanmalar çox vaxt γ-şüalar – təbiətcə rentgen şüalarına yaxın olan qısadalğalı elektromaqnit şüaları ilə müşayiət olunur.

Daha bir parçalanma növü – nüvənin ona yaxın olan elektron təbəqəsindən elektronu tutması ilə baş verir. Tutulan (zəbt edilən) elektron protonla ani olaraq qarşılıqlı təsirdə olur. Nəticədə, neytron yaranır, nüvənin yükü isə bir vahid azalır: $^{64}_{31}Cu \rightarrow {}^{64}_{30}Ni$. Bu tip çevrilmə elektron zəbtetmə və ya K-zəbtetmə adlanır, çünki adətən nüvə yaxın K-təbəqəsindən elektron zəbt edir.

1940-cı ildə sovet fizikləri Georgi Nikolayeviç Flyorov (1913-1990) və Konstantin Antonoviç Petrjak (1907-1999) radioaktivliyin daha bir növünü – spontan (özbaşına) bölünməni kəşf etdilər. Atom nüvəsini xarici səthi fasiləsiz dəyişən kiçik damcı kimi qəbul etmək olar. Belə bir an gələ bilər ki, damcı – nüvə sanki tarıma çəkilir, sonra isə nüvə iki hissəyə bölünür. Məs., uran-238 nüvəsindən dövrü sistemin ortasında yerləşən iki yeni element nüvəsi əmələ gəlir.





Nobel mükafatı laureatları İren və Frederik Jolio-Kürilər.

Uran nüvələrinin spontan bölünməsi çox nadir hallarda baş verir. Atom nömrəsi 100-dən çox olan bəzi elementlər üçün spontan bölünmə radioaktivliyin əsas növüdür və çox böyük sürətlə baş verir.

Tədqiqatçılar ^{238}U, ^{232}Th, ^{286}Ra, ^{40}K və digər təbii radionuklidlərdən başqa radioaktiv atomları süni olaraq almağı öyrəndilər. Onlardan birincisi 1934-cü ildə Frederik Jolio (1900-1958) və Pyer və Mariya Kürilərin qızı İren Kürinin (1897-1956) sintez etdikləri fosfor-30 olmuşdur.



Nüvənin özbaşına parçalanma sxemi.

RADİOAKTİV PARÇALANMANIN SÜRƏTİ

Parçalanmaya görə olan radionuklid nüvələri tədricən azalır. Radionuklid nüvələrinin Nt sayının zamandan t asılı olaraq azalmasını göstərən qrafik birinci tərtib reaksiyaların kinetik əyrisinə oxşardır ("Eksponent və hiperbolalar" əlavə oçerkinə bax).

Radioaktiv parçalanmanın sürəti adətən *yarımparçalanma periodu* $T_{1/2}$ ilə xarakterizə olunur. Bu zaman ərzində nüvələrin sayı iki dəfə azalır. Yarımparçalanma müddətini bilməklə, müəyyən zamandan sonra nə qədər radionuklid qalacağını hesablamaq olar. Əgər radioaktiv atomlar azdırsa, belə hesablamaları aparmaq olmaz. Bu halda yalnız müəyyən zaman onların parçalanma ehtimalından danışmaq olar. Hər bir radionuklid üçün $T_{1/2}$ sabit kəmiyyətdir.

Əgər radionuklid tez parçalanarsa, onlar qısaömürlü adlanır. $T_{1/2}$-in əhəmiyyəti belə nuklidlər üçün 10^{-10}–10^{-12} və s. təşkil edir. Uzunömürlü, yəni yavaş parçalanan nüvələr üçün $T_{1/2}$ milyardlarla ilə bərabər olur. ^{238}U, ^{40}K və ^{232}Th təbii radionuklidlər üçün uyğun olaraq $4{,}47 \cdot 10^9$, $1{,}28 \cdot 10^9$ və $1{,}405 \cdot 10^{10}$ ilə bərabər olur. Bu hallarda 100 və 1000 illər üçün atomların azalmasını tam nəzərə almamaq olar. Rekord yarımparçalanma müddətinə malik radionuklid ^{113}Cd-dir: $9 \cdot 10^{15}$ il!

Fransium, radium, aktinium, protaktinium və digər elementlərin nisbətən qısaömürlü radionuklidləri uzunömürlü təbii izotopların: uran-238, uran-235 və torium-232-nin sabit sürətli radioaktiv parçalanması zamanı əmələ gəlir. Radionuklidin $T_{1/2}$-ni bilməklə onun aktivliyini (a) bilmək olar. Tərkibində N radionuklidin atomları olan nümunədə 1 saniyə ərzində parçalanan nüvələrin sayı aktivlik adlanır: $a = (0{,}693/T_{1/2})$. Beynəlxalq sistemdə aktivlik vahidi bekkereldir (Bk). 1 Bk saniyədə bir parçalanmaya uyğundur. 1 Bk-ə bərabər olan aktivlik çox kiçikdir. Belə ki, insan bədəninin aktivliyinin təxminən 100 Bk olduğunu nəzərə alsaq, 1 Bk-nin nə qədər kiçik olduğunu başa düşmək olar. Ona görə də törəmə vahidlərindən: kilobekkerel (1 kBk = 1000 Bk); meqabekkerel (1 MBk = 1000000 Bk) və s. istifadə olunur.

Bədənimizin aktivliyi əsasən bizdəki kaliumla əlaqədardır (təbii kalium 0,012% ^{40}K radionuklidinə malikdir). Bundan başqa, canlı orqanizmlərdə uran, radium, karbon ^{14}C (onu çox vaxt radiokarbon adlandırırlar), tritium ^{3}H və ətraf mühitdə daim olan digər radioaktiv elementlərin mikromiqdarları olur.

SÜNİ RADİONUKLİDLƏR NECƏ ALINIR?

Uzun müddət aktivlik vahidi 1 küri (Ki) qəbul edilmişdi: 1 Ki = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bk. 1 saniyə ərzində 1 q radium-226-da təqribən bu qədər parçalanma baş verir.

Radionuklidlər almaq üçün nüvə reaksiyalarından istifadə olunur. Kimyəvi reaksiyalardan fərqli olaraq nüvə reaksiyalarında nüvə dəyişir və nəticədə bir atom digərinə çevrilir. Belə reaksiyalarda nüvələr – müxtəlif element atomlarının hədəfi iştirak edir.

Bu reaksiyalarda mərmi kimi (bombalayıcı hissəciklər) adətən neytronlar, protonlar, deytronlar (ağır hidrogen atomunun nüvəsi – $^{2}_{1}H$), α-hissəciklər, bəzən isə yüksək enerjili γ-kvantlar və ya digər atom nüvələri (hədəf atom nüvələrindən daha yüngül olan) üçün iştirak edir.



Ernest Rezerford.

İlk nüvə reaksiyasını Ernest Rezerford 1919-cu ildə həyata keçirmişdir. O, azot atomlarını α-hissəciklərlə şüalandırmışdır. Sonralar bu təcrübədə iki yeni hissəciyin – oksigen-17 nüvəsi və proton alındığı sübut olundu: $^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$.

Nüvə reaksiyaları zamanı ayrılan enerji istənilən kimyəvi reaksiyaların enerjisindən hədsiz dərəcədə

NEYTRONLAR MƏNBƏYİ

Nüvə sintezi reaksiyalarında neytronlar mənbəyi kimi berillium və α-radioaktiv nuklid, məs., radium-226 və ya amerisium-243 qarışığı yerləşdirilmiş kiçik ampula ola bilər. Berilliumun α-hissəciklərlə şüalandırılması zamanı $^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$ nüvə reaksiyası baş verir. Bu reaksiya üzrə saniyədə 10^7–10^8 neytronlar seli əmələ gəlir.

Ən güclü neytronlar mənbəyi – nüvə reaktorudur. Nüvə reaktorunun kanallarının bir kvadrat santimetr en kəsiyində neytronların sayı 10^{13}–10^{14}-ə çatır.

Neytronları yavaşıtmaq üçün tərkibində yüngül atom olan (atom nüvələri kiçik olan element atomları) materiallardan istifadə olunur. Yavaşıdıcı kimi çox vaxt adi su, ağır su D_2O, parafin, qrafit istifadə olunur. Neytronlar protium ^{1}H, deyterium və ya karbon atomları ilə toqquşduqda öz enerjilərinin çox böyük hissəsini itirir. Əsas odur ki, sadalanan atomlar özləri neytronları udmurlar.

KRİSTALLARDA ŞƏFƏQLƏR



Minerallarin yaşını təyin etmək üçün ən qədim (çox da dəqiq olmayan) metodlardan biri rənglənmiş şəfəqlərin alınmasına əsaslanır. Çox vaxt maddələrin şəffaf kristallarında tərkibində radioaktiv minerallarin, məs., torium və ya uranın xırda hissəcikləri aydın gözə çarpır. O, böyük sürətlə bütün istiqamətlərə səpələnən α-hissəcikləri şüalandırır, bu hissəciklərin uçuş məsafəsi onların ilkin sürətindən və mineralın sıxlığından asılıdır. Havada bu hissəciklərin uçuş məsafəsi bir neçə santimetrlə, minerallarda isə cəmi onlarla mikrometrlə ölçülür.

Yüyürmə zamanı α-hissəciklər kristalda pozuntular yaradır və nəticədə kristal rənglənir. Dəyişmələr qeyri-müntəzəm olur, yüksək enerjili hissəcik hərəkətinin sonunda öz enerjisinin böyük hissəsini itirir və dəyişmə maksimum olur. Ona görə də α-hissəciklərin yolu boyu mineralın rəngi tədricən güclənir və hərəkətin sonunda maksimal olur, dairəyə alınmış çələng – rənglənmiş şəfəqlər yaranır. Bu zaman açıq nəzərə çarpan radioaktiv hissələrin ətrafında rənglənmiş sferik səth yaranır. Onun radiusu (millimetrin yüzdə biri ilə ölçülür) radioaktiv maddənin şüalandırdığı α-hissəciklərin enerjisindən asılıdır. Belə ki, uran və ya toriumun parçalanması zamanı digər radioaktiv elementlər əmələ gəlir. Bu elementlər isə müxtəlif enerjili α-hissəciklər buraxırlar. Ona görə də belə mərkəzlərin ətrafında adətən bir neçə müxtəlif radiuslu sferik səthlər müşahidə olunur. Əgər kristalı parçalasaq və cilalasaq, bunlar daha parıltılı olur: mikroskop altında sferik səthlər halqaşəkilli və ya diskşəkilli şəfəqlər şəklində görünəcəklər. Onların rənginin intensivliyinə görə minerallarin yaşını təyin etmək olar: rəngin parlaqlığı duza təsir edən α-hissəciklərin ümumi sayından asılıdır. Ona görə də mineral nə qədər qədimdirsə, deməli, uzun müddət şüalanmışdır və şəfəqlər daha çox parlaqdır.

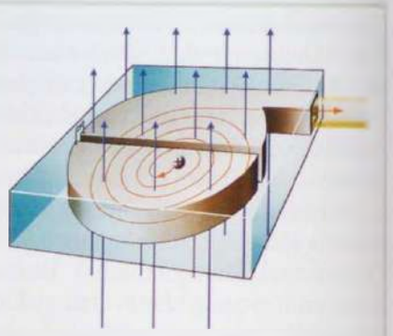
İngilis geoloqu və geofiziki Con Coli (1857-1933) belə şəfəqlərin çoxsaylı və dəqiq tədqiqatını aparmışdır. O, şəfəqləri müxtəlif minerallarda – biotitdə (kalium alümosilikat), turmalin (tərkibində bor olan mürəkkəb alümosilikatlar), flüorit (kalsium-flüorid) müəyyən etmişdir.

Bu metodun dəqiqliyini artırmaq üçün təbii və süni şəfəqlərin rənglərinin intensivliyi müqayisə olunur. Süni şəfəqlər almaq üçün müxtəlif minerallara güclü radioaktiv preparat daxil edirlər. Əlbəttə ki, bu zaman nəticələri milyonlarla il gözləməyə ehtiyac yoxdur: nəticələr minerala zəif təbii radioaktiv mənbə ilə və ya qısaömürlü güclü süni şüalandırma ilə təsir etdikdə eynidir. Rəngin intensivliyi yalnız minerala təsir edən α-hissəciklərin ümumi sayından asılıdır.

böyükdür. Nüvə reaksiyalarının gedişi zamanı yük və kütlə ədədlərinin cəmi mütləq saxlanılır. Məs., $^{27}_{13}Al+^{4}_{2}He\rightarrow$ $\rightarrow^{30}_{15}P+^{1}_{0}n$. Məhz bu reaksiya üzrə süni fosfor-30 ilk dəfə olaraq alınmışdı.

Əgər nüvə reaksiyasının aparılması üçün müsbət yüklü hissəcik – mərmi (proton, α-hissəcik və s.) istifadə olunarsa, onlar müsbət yüklü hədəf nüvəsinə yaxınlaşdıqda güclü itələnəcəklər. Bu itələnməni dəf etmək üçün bombalayıcı hissəcik çox böyük kinetik enerjiyə malik olmalıdır. Bəzi hallarda (məs., Rezerfordun həyata keçirdiyi reaksiyada) α-hissəciklərə radioaktiv parçalanma zamanı nüvədən ayrıldıqları enerji kifayət edir.

Əksər hallarda bombalayıcı hissəcikləri xüsusi qurğulardan – sürətləndiricilərdən istifadə etməklə çox böyük sürətlə hərəkət etdirirlər. Tsiklik sürətləndirici (tsiklotron) kəşf etdiyinə görə amerikan fiziki Ernest Orlando Lourens (1901-1958) Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Tsiklotrondan istifadə etməklə müxtəlif nüvə reaksiyaları aparmağa nail olundu. 1937-ci ildə molibdenin deytronlarla şüalandırılması ilə 43№-li radioaktiv element – texnesium alındı. Üç il sonra daha bir element – astat sintez olundu: $^{209}_{83}Bi+^{4}_{2}He\rightarrow^{211}_{85}At+2^{1}_{0}n$.



Tsiklotron qurğusunun sxemi. Elektrik və maqnit sahələri ilə sürətləndirilən hissəciklər burulmuş spiral üzrə hərəkət edir.

Nüvələri neytronlarla bombardman etməklə süni radionuklidləri asanlıqla almaq olar. Neytronlar yüklü olmadıqlarına görə hədəf nüvələrə yaxınlaşdıqda itələnmir. Bundan başqa, neytronları yavaşıtmaq lazımdır: neytronlar nə qədər yavaş hərəkət etsələr, nüvə tərəfindən asan tutulur. Nüvə neytronları udduqda yeni radioaktiv nüvəyə çevrilir və onlar da parçalanmaya məruz qalır. Neytronların köməyilə əksər kimyəvi elementlərin radionuklidlərini sintez etmək olar.

Radionuklidlərin daha bir mənbəyi nüvə reaktorunun işlədiyi zaman əmələ gələn məhsullardır. Nüvə reaktorunda reaktor yanacağının nüvələrinin (uran-235 və ya plutonium-239) zəncirvari reaksiya üzrə məcburi parçalanması baş verir. Uran və ya plutonium neytron udandan sonra məcburi parçalanır, nəticədə dövri sistemin ortalarında yerləşən iki yeni element (adətən radioaktiv) əmələ gəlir və eyni zamanda iki-üç neytron ayrılır. Bu neytronlar daha iki-üç uran və ya plutonium nüvələrinin parçalanmasına səbəb olur. Nəticədə parçalanma məhsullarında işlənilmiş nüvə yanacağından ayrılan çox saylı radionuklidlər toplanır. Bu radionuklidlər tibdə, elmi tədqiqatlarda tətbiq olunur.



Ernest Lourens.

RADİONUKLİDLƏRİN PRAKTİK TƏTBİQİ



Radionuklidlərin tibdə tətbiqi: kobalt topunda ^{60}Co şüalanması xərçəng şişlərini dağıdır.

İndi əksər kimyəvi elementlərin radionuklidi məlumdur. Onlar çoxlu müxtəlif tətbiq sahələrinə malikdir. Bu radionuklidlər əsasən kimya və biologiyada tətbiq olunur. Hər hansı bir kimyəvi elementin radionuklidləri kimyəvi xassələrinə görə həmin elementin stabil nuklidilə eynidir. Amma radionuklid nüvələri parçalanma anında özlərinin iştirakı haqqında "siqnal göndərirlər". Alimlər ayrıca bir atomun parçalanmasından alınan siqnalı qeyd edə bilən aparat hazırladılar. Buna görə də radionuklidlərdən radioaktiv indikatorlar adlanan nişanlanmış atom kimi istifadə etmək mümkün oldu.

Məs., fosfor-32-nin köməyilə qarğıdalının torpaqdan fosforlu gübrəni necə aldığını müəyyən etmək olar. Gübrəyə çox az miqdar radionuklid əlavə olunur. Sonra bitkinin ayrı-ayrı hissələrinin radioaktivliyi ölçülür. Bununla qarğıdalı kökünün fosfatı necə sormasını, yarpaqlarına, gövdəsinə və ya qıçasına hansı sürətlə daxil olmasını, kimyəvi tərkibindən asılı olaraq gübrənin necə udulmasını (bu halda fosfat gübrəsinin ammonium, kalium, yoxsa kalsium duzu şəklində götürülməsindən asılı olaraq), torpağa verilmə üsulundan necə asılı olmasını və digər faktorların təsirini müəyyən etmək olar. Alınmış məlumatlar mineral gübrələrin tətbiqinin effektivliyini artırmağa çox kömək etdi.

Analoji olaraq üzərində təcrübə aparılan heyvanlarda tərkibində radioaktiv indikatorlar olan dərmanların təsirini izləmək olar. Radionuklidlərdən istifadə etməklə texnoloji proseslərdə müxtəlif mikroqarışıqların təsirini izləmək olar.

Radionuklidlərin təbiətini demək olar ki, tək-tək atomlarla da müəyyən etmək olar. Məs., bizim dövrümüzə qədər saxlanılan Napoleonun saçının tədqiqi göstərdi ki, ömrünün sonlarında onun orqanizmində arsenin miqdarı çoxluq təşkil etmişdir. Ola bilsin ki, elə bu onun xəstəliyinə və ölümünə səbəb olmuşdur.

Radiokarbonun köməyilə təmiz kimyəvi problemləri də həll etmək olar. Propion turşusunun CH_3CH_2COOH turş mühitdə oksidləşməsi zamanı karbon qazı və oksalat turşusu HOOC–COOH əmələ gəlir. Oksidləşmə zamanı propion turşusundakı C–C rabitələrindən hansının qırıldığı maraqlı idi. Bunun üçün karboksil qrupunda ^{14}C nişanlanmış atomu olan propion turşusu sintez etdilər. Sonra oksidləşməni apardılar, ayrılan karbon qazının və oksalat turşusunun aktivliyini ölçdülər. Müəyyən olundu ki, bu qiymətlərin nisbəti 3:7 kimidir. Deməli, propion turşusunda hər iki rabitə, amma müxtəlif ehtimalla qırılır.

Belə misallar çoxdur. Üzvi kimyada nişanlanmış karbon-14 və tritium atomlarına həsr olunmuş çoxcildli əsərlər nəşr edilmişdir.



Canlı bitkilərdə radiokarbonun miqdarı havadakı karbon qazında olduğu kimi sabit qalır.

RADİOKARBON METODU

Atmosferdə kosmik şüaların neytronları ilə azot nüvələrinin qarşılıqlı təsirindən ^{14}C nüvəsi əmələ gəlir: $^{14}_{7}N+^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C+^{1}_{1}p$. Onun yarımparçalanma müddəti $T_{1/2}$ = = 5730 ildir.

Atmosferdə ^{14}C-ün qatılığı (CO_2-nin tərkibində) son bir neçə on min illər ərzində praktik olaraq sabitdir və 1 q karbona 15 Bk-ya yaxın aktivlik səviyyəsinə uyğundur. Fotosintez zamanı bitkilər tərkibində radiokarbon olan karbon qazını udur. Sonra o heyvanların orqanizminə keçir. Nəticədə, bütün canlı orqanizmlərdə karbonun aktivliyi eynidir. Orqanizm məhv olan kimi radiokarbonu udmağı dayandırır, amma orqanizmdəki radiokarbon parçalanmağa davam edir.

Heyvan və ya bitki materialında (kətan parçası, yun, ipək, odunçaq, torf, daş kömür, dəri, heyvan sümüyü və s.) qalan radiokarbonun aktivliyini ölçməklə nümunənin yaşını müəyyən etmək olar. Arxeoloji tapıntıların yaşının müəyyən edilməsi üçün radiokarbon metodunun tətbiqinə görə Amerika alimi Uillard Frenk Libbi (1908–1980) Nobel mükafatı almışdır.

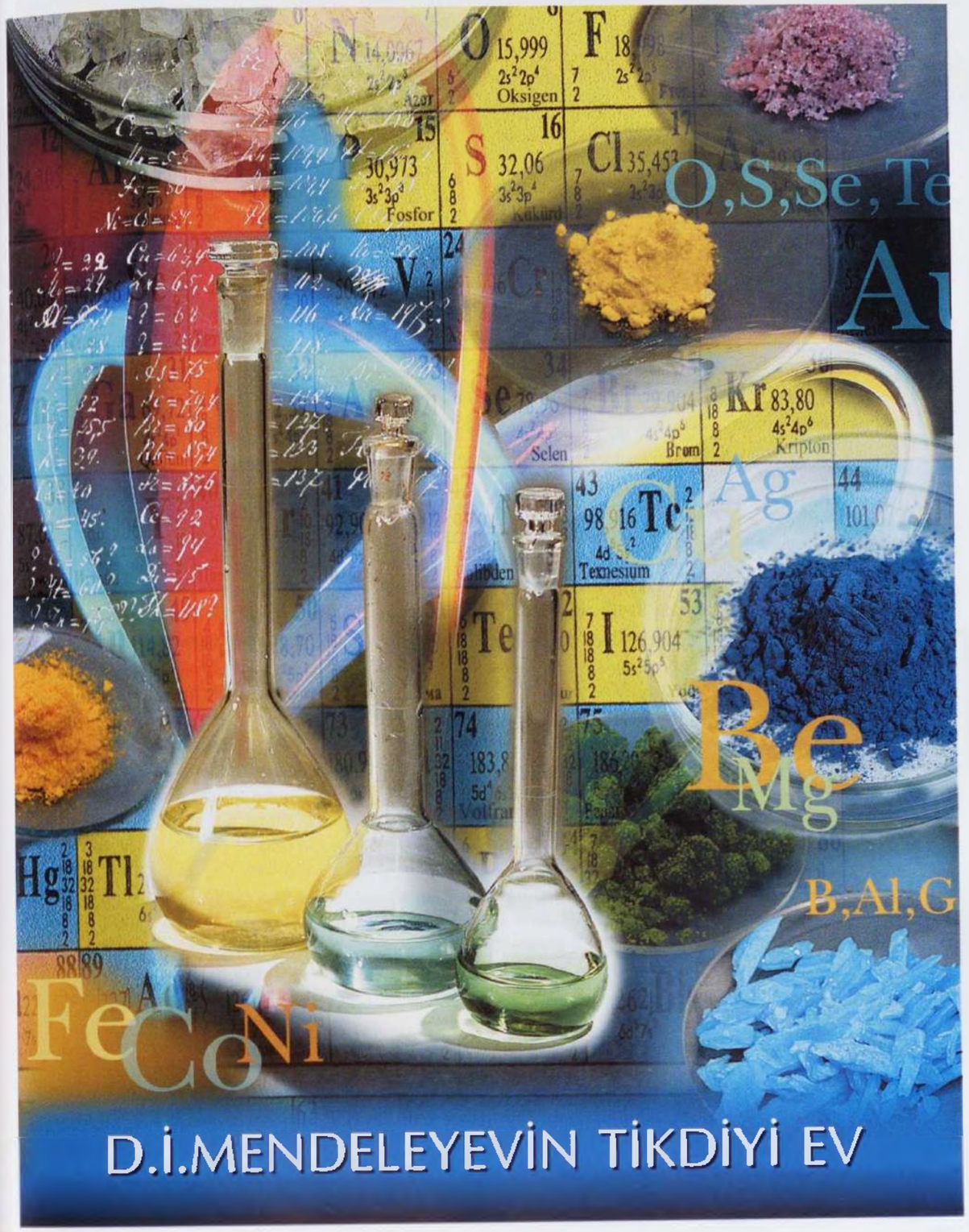
TURİN KƏTANININ SİRRİ

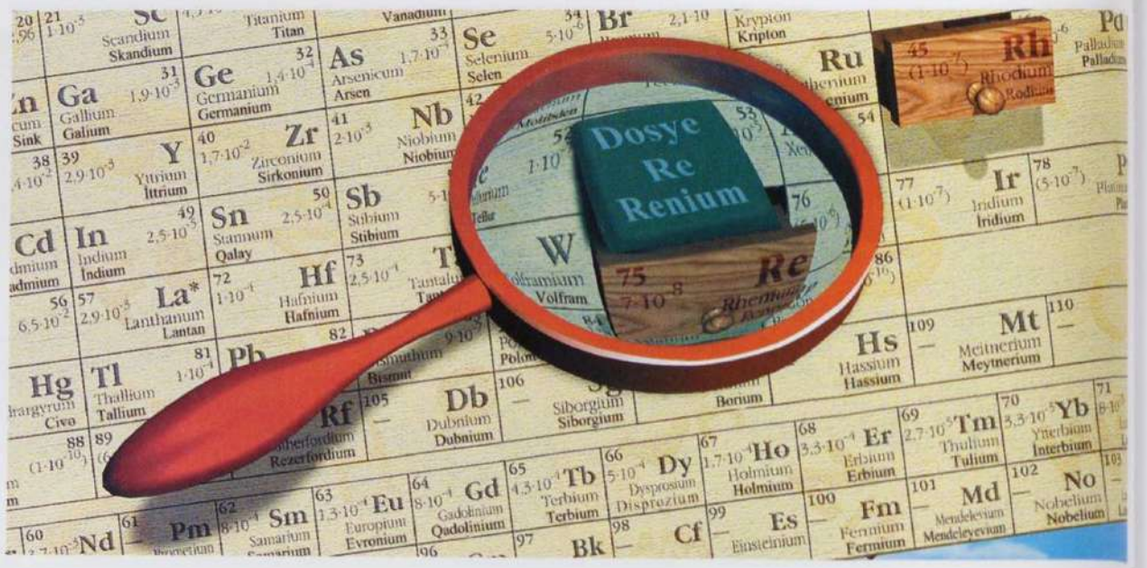
1357-ci ildə Jofrey de Şarni adlı bir şəxs Parisin cənub-şərqində, fransız kilsə icmasına – Lireyə uzunluğu 4,36 metr, eni isə 1,09 metr olan kətan parça gətirmişdi. Həmin parçada uzunluğu 1,8 metr olan, başı, ayaqları, əlləri yaralı olmuş saqqallı bir insanın qan izləri var idi. Bu, İsa peyğəmbərin öldürüldükdən sonra yəhudi adəti ilə bükülmüş kəfəni idi. Belə bir fərziyyə var idi ki, bu parçanı kimsə Səlib yürüşü zamanı gətirmişdir. Bundan sonra Avropanın hər yerindən kilsəyə ziyarətlər başlandı. Sonralar isə həmin parça dəfələrlə bir kilsədən digərinə aparılmış, 1532-ci ildə yanğından xilas edilmiş, nəhayət, 1578-ci ildə Turin şəhərinə gətirilmiş və bir müddətdən sonra kilsənin mülkiyyətinə verilmişdir.

İlk başlanğıcdan onun həqiqi və ya saxta olması haqqında çox mübahisələr gedirdi. Bəzi Roma papaları, məs., VII Kliment elan etmişdir ki, bu parça saxtadır. Bəziləri isə onu xristian tarixinin maddi sübutu hesab edirdi. Müasir Katolik kilsəsi isə Turin parçasını tarixi sübut deyil, insanları dini itaətə gətirən ikonalarla eyniləşdirir.

Bəs elm bu barədə nə deyir? Parçada qan izləri tapılmamış, qırmızı ləkələrin tərkibində isə dəmir oxrası (dəmir oksidi) və kinovar (civə sulfid) olduğu müəyyən olunmuşdur. Alimlər bu məsələni ayırd etmək üçün parçanın radiokarbon metodu ilə yoxlanılması üçün dəfələrlə icazə istəmişlər. 1988-ci il aprelin 21-də Turin arxiyepiskopunun və alimlər qrupunun iştirakı ilə parçadan eni 1 sm, uzunluğu 7 sm olan hissə kəsilmişdir. Sonralar həmin parça hər birinin 50 mq çəkisi olan üç hissəyə bölünmüş və ABŞ, İngiltərə, İsveçrədə yerləşən, dünyanın üç aparıcı laboratoriyasına yoxlanmaq üçün verilmişdir (laboratoriyanın nümayəndələri nəyi müayinə edəcəklərini əvvəlcədən bilmirdilər). Analizlərin nəticəsi olaraq məlum olmuşdur ki, parça 1260-1390-cı illərdə hazırlanmışdır. Yaşın radiokarbon metodu ilə təyin olunması altı əsrlik mübahisəyə son qoymağa çalışdı.

Lakin bu nəticə tənqidlərə məruz qaldı. rus alimləri D.A.Kuznetsov, A.A.Ivanov və P.R.Veletski 1996-cı ildə bildirdilər ki, 1532-ci il yanğını zamanı parçaya XVII əsr radiokarbonu olan his hopmuş, bu da səhv nəticəyə səbəb olmuşdur. Hələ bu yaxınlarda Amerika tədqiqatçısı, Kaliforniya Universitetindən olan Reymond Rocers mübahisə ətrafında odu daha da alovlandırmışdır. 2005-ci ildə o, radiokarbon metodu üçün götürülmüş müayinə materialının uğursuz alınmasından bəhs edən sensasiya xarakterli məqalə çap etdirmişdir. O yazırdı: "Həmin material yanğından sonra parçanın kənarına çox səliqəli şəkildə tikilmiş, rənglənmiş bir hissədir və parçanın özündən fərqlənmir. Radiokarbon metodu parçanın deyil, həmin hissənin yaşını təyin etmişdir". Beləliklə, bu kətan parça ətrafında mübahisələr davam edir.





MADDƏLƏRİN DOSYESİ

HƏR BİR XANADA





D.İ.Mendeleyevin elementlərin dövri sistemi... Kimyaçılar hələ də onun sadəliyi və gözəlliyilə təəccüblənirlər; gələcək mütəxəssislər olan tələbələr elementlərin xassələri və atomların quruluşu arasındakı mürəkkəb və qarışıq asılılığından, şagirdlər isə balaca bir xanada çoxlu sayda məlumatın yerləşməsindən təəccüblənirlər. Doğrudan da, cədvəlin hər bir xanasında (artıq xanaların sayı 100-dən çoxdur) elementin beynəlxalq simvolu, adı, sıra nömrəsi və nisbi atom kütləsi yazılmışdır. Onun tam variantında başqa məlumatlar da verilir: elementin bu və ya digər ailəyə aid olduğunu göstərmək üçün rənglərlə ayrılır; elektron təbəqələrinin quruluşu, bəsit maddələrin xassələri və onların kristal quruluşlarının tipi göstərilir. Bəzi cədvəllərdə hətta element nümunələrinin bəsit maddə formasında şəkilləri verilir.

Cədvəlin müasir forması minlərlə kimyaçı və fizikin uzunmüddətli və gərgin əməyinin nəticəsidir. Mendeleyev ingilis alimi C.U.Mellorun uzun illər yazdığı 16 cildlik qeyri-üzvi və nəzəri kimyadan ensiklopediya kitabını bitirdikdən sonra titul vərəqindəki sözlərə tam təkrar edə bilərdi: "Kimyaçıların möhtəşəm ordusunun üzvlərinə həsr olunur. Onların adı unudulub, zəhmətləri isə qalır".

Doğrudan da, qalay izotoplarının təbiətdəki nisbətini kimin dəqiqləşdirdiyini, atom kütlələrinin müasir şkalasını kimin təklif etdiyini didim mifik elementini prazeodim və neodim elementlərinə ilk dəfə kimin ayırdığını, neptuniumu kimin kəşf etdiyini və yer qabığında onun izlərini tapdığını, ümumiyyətlə cədvəlin xanalarının doldurulmasında kimlərin rolu olduğunu az adam bilir. Bu böyük kəşfin kökləri əsrlərin dərinliyinə, atomlar haqqındakı ilk ideyaların yarandığı antik dövrə gedib çıxır.

ATOMLAR, ELEMENTLƏR VƏ BƏSİT MADDƏLƏR

Müasir elm atomlar haqqında hər şeyi bilməsə də, çox şey bilir. Onların kütləsinin kiçik olması çoxdan məlum idi. Atomların kütləsi indi çox dəqiqliklə təyin olunmuşdur. Amma onları adi kütlə vahidi – qramla ifadə etmək əlverişli deyil. Yerdəki ən ağır element olan uranın atomunun kütləsi $3{,}952 \cdot 10^{-22}$ qramdır. Ona görə də, alimlər bir qayda olaraq nisbi atom kütlələrindən istifadə edirlər (burada r-relativus – "nisbi" latın sözünün ilk hərfidir). A, ölçüsüz kəmiyyətdir, verilən element atomunun kütləsinin karbon-12 atomunun kütləsinin 1/12-nə olan nisbətinə bərabərdir. Elementlərin nisbi atom kütlələri çoxlu alimlər tərəfindən dəfələrlə ölçülmüş və dəqiqləşdirilmişdir.

Kimyəvi element – eyni növlü atomlardır və ya müasir lakonik təyinatına görə, kimyəvi element – nüvəsinin yükü *Z* eyni olan atomlar yığınıdır. Nüvənin yükü onda olan protonların sayına bərabərdir. Nüvədəki protonların sayı kimyəvi elementi digərlərindən fərqləndirən cəhətdir. H_2 molekullarından təşkil olunmuş rəngsiz yüngül qaz, turşu məhlullarında müsbət yüklənmiş kationlar H^+, litium-hidrid LiH ərintisindəki anionlar H^-, fiziki sürətləndiricilərdə və ya günəşin dərinliklərindəki protonlar, ulduzlararası fəzadakı "soyuq" neytral H atomları eyni bir elementdən – hidrogendən (Z=1) əmələ gəlmişdir. Bundan başqa hidrogenin ağır izotopları – tərkibində bir protonla yanaşı 1 və ya 2 neytronu olan deyterium (D və ya H) və tritium (T və ya ^3H), süni yolla alınmış ifrat ağır izotoplar – ^4H və ^5H eyni bir hidrogen elementidir.

Təbiətdə cəmi 90 növ müxtəlif element tapılmış və süni olaraq 20-dən çox kimyəvi element alınmışdır. Kimyəvi elementlər bəsit və mürəkkəb maddələrin tərkibinə daxildir. Bəsit maddələr (əvvəllər onlar bəsit cisimlər adlanırdı)

Dalton öz mühazirələrində tələbələrə ağacdan kəsilmiş atom modellərinin bir-biri ilə birləşərək müxtəlif maddələr əmələ gəlməsini nümayiş etdirirdi. Onda tələbələrin biri soruşmuşdu: "Atom nədir?" O cavab vermişdi: "Atomlar – müxtəlif rəngə boyanmış, cənab Daltonun kəşf etdiyi taxta kubiklərdir".

BƏSİT MADDƏLƏR HƏQİQƏTƏN BELƏ "SADƏDİRLƏR"?

Tərifə görə bəsit maddələr kimyəvi elementlərin sərbəst halda yaşama formasıdır. Amma bu tərif hətta professional kimyaçılar arasında belə mübahisə doğurur. Misal üçün, 1№-li elementi – hidrogeni götürək. Onun hansı yaşama formaları var? Onlardan ən tanınmışı – qaz, maye və bərk halında olan hidrogendir (bu formalar hidrogenin aqreqat hallarıdır). Lakin məlum olur ki, qaz halında olan hidrogen otaq temperaturunda iki müxtəlif formada – ortohidrogen və parahidrogen formasında olur (bu formalar H nüvələrinin maqnit oriyentasiyasına görə fərqlənirlər). Onları bir-birindən ayırmaq mümkündür. Hidrogenin bu iki "növü" müxtəlif xassəyə malikdir (məs., onların istilik tutumları biri-birindən fərqlənir). H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT kimi qazlar da eyni növlü elementlərdən – hidrogendən təşkil olunduqlarına görə onlar da bəsit maddə kimi qəbul olunmalıdır.

Oksigenin də yaşama formaları çoxdur: qaz halında iki forması (bu formalarda O_2 molekulunun elektron quruluşu müxtəlifdir və fərqli kimyəvi xassələr göstərirlər), maye oksigen və bərk oksigenin ən azı dörd forması (eyni bir elementin müxtəlif kristallik modifikasiyalar əmələ gətirməsi kənara çıxma yox, qanundur). Bundan başqa atomar oksigen və ozon mövcuddur. Təəccüblü deyil ki, bəsit maddələrin sayı elementlərin sayından bir neçə dəfə çoxdur.

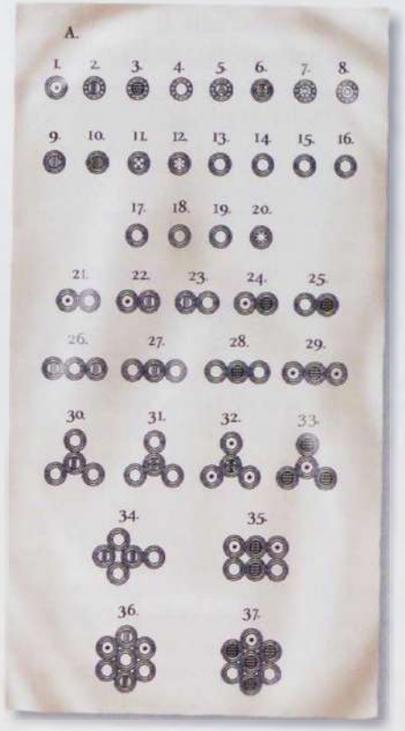
Elementlərin və onların əmələ gətirdikləri bəsit maddələrin adı rus dilində adətən eynidir. Bu, kimyaçıları heç də narahat etmir. Belə ki, ilk baxışdan element, yoxsa bəsit maddə haqqında danışıldığını bilmək olur. Məs., "mis qəpik", "misin filizdən çıxarılması", "misin yüksək elektrikkeçiriciliyi" ifadələrində mis metalından – bəsit maddəsindən danışılır. Əgər misin təbiətdə az yayılmasından danışılarsa, burada atomları müxtəlif minerallarda və məhsullarda tərkibinə daxil olan bilən mis elementi nəzərdə tutulur. Dövri sistemdə misin nikel və sinkin arasında yerləşdiyini göstərdikdə, cədvəldəki xanada mis metalının kiçik parçası deyil, nüvəsinin yükü Z=29 olan Cu elementi başa düşülür.

Məişətdə nisbətən təmiz bəsit maddə nadir hallarda rast gəlinir. Naqillərdəki alüminium və mis, elektrik lampalarındakı volfram və molibden, hava şarlarındakı hidrogen və helium, yüksək əyarlı zinət əşyalarında və xatirə pullarındakı gümüş, platin, palladium, termometrdəki civə, konserv bankalarındakı qalay, metal məmulatlardakı xrom və nikel, bitki ziyanvericilərinə qarşı kükürddə və elektrik batareyalarındakı sink buna misaldır...

eyni növlü, mürəkkəb maddələr isə iki və daha çox element atomlarından təşkil olunub.

XX əsrin əvvəllərində Amerika pedaqoqu Aleksandr Smit element və bəsit maddə anlayışları arasındakı fərqi çox obrazlı şəkildə vermişdir: "Biz dəmir-sulfiddə dəmir və kükürd elementləri olduğunu desək, bu doğrudur. Kimyaçılar heç vaxt bu birləşmədə kükürd və dəmir bəsit maddələrinin olduğunu söyləməzlər. Əgər o belə deyəydi, biz həmin materialın birləşmə yox, qarışıq olduğunu anlayardıq. Onda bu materialın bir hissəsinin dəmir kimi maqnitləndiyini, digər hissəsinin isə sarı rəngli və karbon-sulfiddə həll olduğunu göstərməliydik. Həqiqətdə isə bu belə deyil".

Müəllif	İl	Elementlərin nisbi atom kütlələri				
		H	He	C	N	O
Dalton	1803	1	–	4,5	4	5,67
Berselius	1826	1	–	12,26	14,18	16,02
Jerar	1842	1	–	12	14	16
Mendeleyev	1906	1,008	4,0	12,0	14,04	16,000
Berrium	1933	1,007	4,002	12,00	14,008	16,0000
Siborq	1945	1,008	4,003	12,010	14,008	16,000
İUPAK	2001	1,00794	4,002602	12,011	14,0067	15,9994



Kimyəvi elementlərin və birləşmələrin C.Dalton tərəfindən təklif olunmuş simvolları: 1 – hidrogen, 2 – azot, 3 – karbon, 4 – oksigen, 5 – fosfor, 6 – kükürd, 7 – maqneziya, 8 – əhəng, 9 – natr, 10 – kali, 11 – stronsian, 12 – barit, 13 – dəmir, 14 – sink, 15 – mis, 16 – qurğuşun, 17 – gümüş, 18 – platin, 19 – qızıl, 20 – civə, 21 – su, 22 – ammonyak, 23 – şora qazı, 24 – yağ qazı, 25 – karbon-oksid, 26 – azot-oksid, 27 – şora turşusu, 28 – karbonat turşusu, 29 – metan, 30 – nadşora turşusu, 31 – sulfat turşusu, 32 – hidrogen-sulfid, 33 – spirt, 34 – şoratəhər turşu, 35 – sirkə turşusu, 36 – ammonium-nitrat, 37 – şəkər. Alimin bəsit maddə hesab etdiyi bəzi birləşmələr (məs., maqneziya, əhəng) əslində bir neçə element atomlarından ibarətdir. Həmin dövrdə elə hesab edirdilər ki, su bir hidrogen və bir oksigen atomundan, ammonyak isə bir hidrogen və bir azot atomundan ibarətdir.

ATOM KÜTLƏLƏRİ: DALTONDAN ... KİMİ

Y.Y.Bertselius ingilis alimi Con Daltonun işlərini kimya elminin yaranmasının vacib mərhələsi adlandırırdı. Məhz Dalton qədimdən məlum olan qeyri-müəyyən atomistik təsəvvürləri konkret kimyəvi maddələrə tətbiq etdi.

Dalton "qaz halında olan maddələrin və digər cisimlərin çox kiçik hissəciklərinin kütlə nisbətləri" anlayışını daxil etdi. Faktiki olaraq, bu elə nisbi atom kütləsidir. Dalton vahid kimi hidrogenin kütləsini və digər elementlərin kütləsini təyin etmək üçün əvvəllər faizlə tərkibi tapılmış hidrogenli birləşmələri götürdü. Belə ki, Lavuazye suyun tərkibində 15% hidrogen və 85% oksigen olduğunu müəyyən etmişdi. Dalton bundan istifadə edərək oksigenin nisbi atom kütləsini hesabladı: 85 : 15 = 5,67. İngilis kimyaçısı Uilyam Ostinin (1754-1793) ammonyakın tərkibi haqqındakı məlumatlara əsasən (80% azot və 20% hidrogen), azotun nisbi atom kütləsini hesabladı: 80 : 20 = 4. 1803-cü ildə Dalton ilk dəfə olaraq bəzi elementlərin nisbi atom kütlələri cədvəlini qurdu.

Dalton tərəfindən alınmış atom kütlələrinin son 200 il ərzində müxtəlif dərslik və məlumat kitablarındakı qiymətlərlə müqayisəsi cədvəldə verilmişdir (cədvələ bax).

İlk növbədə, Daltonun verdiyi atom kütlələrinin qeyri-adi qiymətləri diqqəti cəlb edir. Bu iki səbəblə izah olunur. Birincisi, XVIII əsrin sonu XIX əsrin əvvəllərində təcrübələrdəki qeyri-dəqiqlikdir. Sonralar J.L.Gey-Lüssak və A.Qumboldt suyun tərkibini daha dəqiq ölçdülər (87,4% oksigen və 12,6% hidrogen). Ona görə də Dalton oksigenin atom kütləsini dəyişdi və 7 qəbul etdi. Sonralar ədədlər dəfələrlə dəqiqləşdirildi (məlumdur ki, suda 11,1% hidrogen var). Sonralar, xüsusən də Bertseliusun işlərindən sonra çoxlu digər elementlərin atom kütlələri dəqiqləşdirildi.

İkinci səbəb daha ciddidir. Dalton suda oksigen və hidrogenin, ammonyakda isə azot və hidrogenin eyni miqdarda olduğunu qəbul edirdi. Su üçün H_2O və ammonyak üçün NH_3 düzgün formulu çıxardıldıqdan sonra oksigenin atom kütləsi ikiyə, azotunku isə üçə vuruldu.

Əksər birləşmələrin, xüsusən də üzvi maddələrin həqiqi formulları İtaliya kimyaçısı Stanislao Kannissaronun 1858-1860-cı illərdə həyata keçirdiyi atom-molekulyar təlimin reforması sahəsində məlum oldu. Kannissaro ilk dəfə olaraq "atom" və "molekul" anlayışlarını dəqiq ayırdı, atom kütlələrinin dəqiq sistemini təyin etdi və əsaslandırdı. O, həmyerlisi A.Avoqadro tərəfindən kəşf edilən qanuna əsaslanırdı ("Kimyaçıların sehrli ədədi" məqaləsinə bax). 1860-cı ildə 140-a yaxın alimin iştirak etdiyi və Almaniyanın Karlsrue şəhərində keçirilən kimyaçıların Birinci Beynəlxalq Konqresində Konnissaro onların çoxunu öz fikirlərinin doğru olduğuna inandırdı (buradakı bəzi problemlər səsvermə ilə həll edilirdi). Konqresin işində aralarında sonralar dünya şöhrəti qazanmış D.İ.Mendeleyev, N.N.Zinin, A.P.Borodinin olduğu Rusiya kimyaçılar qrupu da iştirak edirdi.

ATOM KÜTLƏLƏRİ: PRAUT HİPOTEZİ

1815-ci ildə ingilis kimyaçısı və həkimi Uilyam Praut (1785-1850) "Qaz halında cisimlərin xüsusi çəkisilə atom kütlələri arasındakı əlaqə" məqaləsini dərc etdirdi. O, məqalədə qeyd edirdi ki, bütün elementlərin atom kütlələri hidrogenin atom kütləsinin tam misllərinə bərabərdir. Deməli, atom kütlə vahidi kimi hidrogen götürülərsə, digər elementlərin nisbi atom kütlələri tam ədədlər olar.

Bu, çox maraqlı və mütərəqqi ideya idi. Prautun yazdığı kimi, bu ideyadan belə çıxırdı ki, hidrogen elə qədim yunan filosoflarının "ilkin materiyasıdır" və onun "kondensləşməsi", "qatılaşması" hesabına digər elementlər əmələ gəlir. Beləliklə, bütün kimyəvi elementlərin eyni təbiətli, mənşəli olması, daha bəsit tərkib hissələrə "parçalana" bilməsi təsdiq olundu.

Karbon, azot, oksigen və digər çoxlu elementlərin hidrogen şkalası üzrə atom kütlələri həqiqətən də tam ədədə yaxın idi. Təcrübənin dəqiqliyi üçün heç bir yaxınlaşmada 35,5-ə bərabər xlorun atom kütləsini "tam ədəd" etmək mümkün deyil. Analiz metodları təkmilləşdikcə, atom kütlələrinin tam ədədə bərabər olmasının hər şeydən əvvəl qanun yox, kənaraçıxma olduğu aydın oldu. Ona görə də XIX əsrin ikinci yarısında Praut hipotezi qəbul olunmadı. Burada Belçika kimyaçısı Jana Serve Stasın (1813-1891) tədqiqatları əsas rol oynadı; bu işdə Amerika alimi Edvard Uilyams Morlinin (1838-1923) da əməyi olmuşdur.



Con Dalton.



Atom kütlələrinin hidrogen şkalası ilk təklif olunanlardan biridir. Bütün elementlərin atom kütlələri onların kütləsinin hidrogen atomunun kütləsinə nisbətinə əsasən hesablanırdı.

KİMYƏVİ NƏZƏRİYYƏ SƏS VERMƏYƏ QOYULUR

D.İ.Mendeleyev "Kimyanın əsasları" kitabında kimyaçıların Birinci Beynəlxalq Konqresində olan mühiti belə təsvir edirdi: "Bu konqresdə, yaxşı xatırlayıram, italiyalı professor Kannissaronun rəhbərliyi altında jeraın davamçıları Avoqadro qanunundan çıxan nəticələri izah edəndə çox böyük fikir ayrılığı vardı. Həqiqət elmi azadlığın hökmranlığı (onsuz elm orta əsrlərdə olduğu kimi irəliyə getməzdi) və eyni zamanda elmi konservatizmi (onsuz əvvəlki biliklərin kökləri yeni nəsil verməzdi) ilə konqresin köməyi sahəsində daha geniş yayıldı və tezliklə bütün ağılları fəth etdi. Həmin dövrdə yeni, jerar atom kütlələri möhkəmləndi və 70-ci illərdən hamının istifadəsinə keçdi".

MAYKELSONSUZ MORLİ

İndi Edvard Morlinin adı əsasən məşhur Maykelson-Morli təcrübəsinə görə yada salınır. Amerikalı fizik Albert Abraham Maykelson (1852-1931) kimyaçı Morlini bu təcrübəyə cəlb etmişdir. Tədqiqatçılar efir küləyinin olmadığını müəyyən etdilər (bundan işıq sürətinin sabit olması alınırdı).

Keşiş nəslindən olan Morli "təbiətin universal sabitləri"lə çox maraqlanırdı. Morli bunlarda "Yaradıcının xeyir-duası" olduğunu qəbul edirdi. Kimyaçı professor Morli öz müasirləri arasında bir sıra elementlərin atom kütlələrini dəqiq təyin etməklə məşhurlaşmışdı. Onun bu işləri Praut hipotezini əsaslandırmağa yönəlmişdi. 1891-ci ildə bir neçə amerikalı kimyaçı Morliyə "Praut ilə həmişəlik hesablaşmağı" təkidlə xahiş etmişdilər. Morlinin onlara cavabı qeyri-müəyyən olmuşdu. Morli 1896-cı ildə özünün əsas işi olan "Oksigen və hidrogenin sıxlığı və onların atom kütlələrinin nisbəti haqqında" əsərini dərc etdirdi. Həmin il Morli ölkəsinin ən nüfuzlu elmi cəmiyyətinin – Amerika elmə yardım assosiasiyasının prezidenti seçildi. O, tezliklə assosiasiyasının üzvlərinə "Atom nəzəriyyəsi tarixində yekun fəsil" ilə müraciət etdi. Morli öz təcrübi nəticələrinə əsaslanaraq Praut hipotezini tam təkzib etdi.



Albert Maykelson.

"BƏSİT CİSİMLƏRİN MÜRƏKKƏBLİYİ HİPOTEZİ... ÇOX MARAQLIDIR..."

Mendeleyev "Kimyanın əsasları"nda yazırdı: "Stas tərəfindən aparılan dəqiq tədqiqatlar belə bir sualın həll olunmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir: atom kütlə vahidi kimi hidrogenin atom kütləsi götürülərsə, elementlərin atom kütləsi doğrudanmı, tam ədədlərlə ifadə olunacaq? Praut (Mendeleyevin transkripsiyasında) belə hesab edirdi. Sonralar aparılan ölçmələr bu nəticənin doğru olmadığını göstərdi. Hətta oksigen və hidrogen arasında Praut hipotezinin tələb etdiyi belə sadə nisbət mövcud deyil... Praut elementlərin atom kütləsi arasında tam nisbətin olmasını fərz edirdi, bu isə elementlərin vahid ilkin materiyadan əmələ gəlməsini və onların bir-birinə qarşılıqlı çevrilə bilmələrini qəbul edirdi. Birbaşa təcrübi tədqiqatların nəticələrinin Prautun fərz etdiyi fikirlərinə (hipotez) nisbətən daha önəmli olmasını qəbul etməmək olmaz. Bütün oxşar fikirlər və gözləmələr təcrübi əsasları olmayan, ona görə də təbiətşünaslığın müsbət qanunlarına cavab verməyən sahəyə aid edilməlidir. Bu qeyri-adi təsəvvürlərin tam dağılmasa da güclü rəqsetməsi üçün Stasın aldığı ədədlərə (xüsusən də gümüş üçün aparılmış) nəzər salmaq və bu təyinatın dəqiqliyinə inanmaq kifayətdir. Ona görə də bizə məlum olan sadə cisimlərin mürəkkəbliyinə əmin edən hər hansı şübhələrdən imtina etməliyik. Bu təsəvvürlər nə bizə məlum olan çevrilmələrdə (ona görə ki, heç vaxt bir bəsit cisim digər bəsit cismə çevrilməmişdir), nə də elementlərə xas olan atom kütlələrinin ölçülməsində heç bir möhkəmlənmə tapmır. Onu nə inkar, nə də bəsit cisimlərin mürəkkəbliyi haqqında hipotezin və onların hamısının ümumi olmasına baxmayaraq istifadə etmək olmaz".



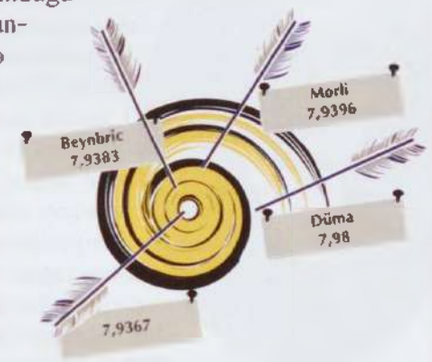
Amerika kimyaçısı Edvard Uilyams Morli (1838-1923).

MENDELEYEV VƏ PRAUT HİPOTEZİ

Mendeleyev dövri sistem üzərində işləyərkən, əlbəttə ki, element atomlarının nə olduğunu, onların bir-birinə çevrilmə imkanlarını fikirləşdi. O, xüsusən Praut hipotezilə maraqlandı. Mendeleyev bu hipotezin gözəl olduğunu, onun ittihamı üçün hakimin təcrübə olduğunu qeyd edirdi.

Mendeleyev "bəsit cisimlərin mürəkkəbliyi" və bir elementin (radioaktiv) digər elementə çevrilməsini (bu çevrilməni sübut etmək həmin dövrdə mümkün olmamışdı) müşahidə edildiyi dövrə qədər yaşadı. Mendeleyev "Kimyanın əsasları"nda yazırdı: "Ramzay (1903) radiumun toplayıcı şüalanmasında helium spektrini müşahidə etmişdi. Bununla da bir elementin digərinə keçməsi müşahidə olunur. Ola bilər ki, radiumda sadəcə olaraq helium olub və şüalanma zamanı ondan ayrılıb. Bu sual çox vacibdir, amma radiumun dəqiq ölçülməyə imkan verən radium miqdarı əldə edilənə qədər dəqiq təcrübi tədqiqatlar aparmaq mümkün deyil". Bundan başqa, radiumun sərbəst element olmasına şübhələr var idi". Mendeleyev yazırdı: "K.Vinkler məlum olan metodlarla ölçülmüş radiumun atom kütləsinin bariumun atom kütləsindən çox olduğuna baxmayaraq, radium və barium preparatları arasında heç bir kimyəvi fərq tapa bilmədi, atom kütlələri arasındakı fərqin səbəbinin isə maqnitlənən və maqnitlənməyən dəmirlər arasındakı fərqin yaranma səbəbilə eyni olduğunu qəbul etmək olar".

Buna baxmayaraq, Mendeleyevin sözlərinə görə, çox alimlər onun dövri qanunundan istifadə edərək bəsit maddələrin mürəkkəbliyi (faktiki olaraq atomların mürəkkəbliyinə) hipotezinə bəraət qazandırmağa çalışırdılar. Bu hipotezlər "hələ çoxallahlılığın, amma vahid materiyanın qəbul olunduğu çox qədimdən" qəbul olunmuşdur. Müasir dövrdə Praut hipotezi faktiki olaraq sübut olunmuşdur: bütün elementlər, həqiqətən də, ulduzlarda nüvə nukleosintez prosesində hidrogen atomu nüvələrindən – protonlardan, həmçinin neytronlardan əmələ gəlirlər.



"MƏN NƏ ATOMLARI, NƏ DƏ MOLEKULLARI QƏBUL ETMİRƏM"

Atom anlayışının kimyanın əsas anlayışı olmasına və onsuz, yəqin ki, kimyanın inkişafının mümkün olmamasına baxmayaraq, kimyada atomistik hipotez gec və əziyyətlə təsdiq olundu.

Hətta dahi kimyaçılar buna şübhə ilə yanaşırdılar. Görkəmli fransız üzvi-kimyaçısı Marselen Bertlo yazırdı: "Molekullar anlayışı bizim biliyimiz nöqteyi-nəzərindən qeyri-müəyyən, atom anlayışı isə tam hipotetik anlayışdır". Tanınmış fransız kimyaçısı Anri Eten Sent-Kler Devill (1818-1881) açıqcasına bəyan etmişdir: "Mən nə Avoqadro ədədini, nə atomu, nə də molekulları qəbul etmirəm, ona görə ki, görə bilmədiyim, müşahidə etmədiyimə inanmağı inkar edirəm". Fiziki kimyanın banilərindən biri alman alimi Vilhelm Ostvald hətta XX əsrin əvvəllərində atomların mövcudluğunu inkar edirdi! O qeyd edirdi: "Materiya adlandırdığımız hər şey müəyyən yerə toplanmış enerji toplusudur". Ostvald özünün üçcildli kimya dərsliyində bir dəfə də olsun "atom" sözünü işlətməmişdi.



XIX əsrin bir çox görkəmli alimləri atomun mövcudluğuna inanmırdılar. Kimyanın Bertlo, Ostvald, Devill kimi parlaq nümayəndələri də hətta maddələrin atom quruluşunu inkar edirdilər.

STAS BELƏ İŞLƏYİRDİ

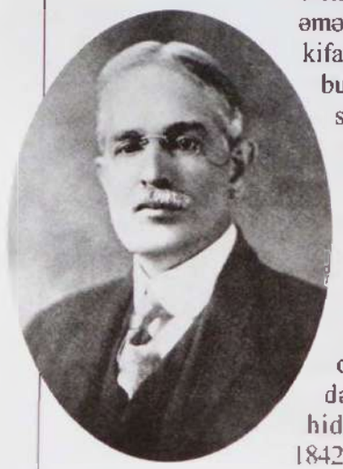
Stas atom kütlələrinin yeni şkalasından istifadə edərək bir sıra çox dəqiq ölçmələr apardı. O, çox təmiz $AgNO_3$ və NaCl məhlullarını qarışdırdı, alınan AgCl çöküntüsünü ayırdı və çəkdi. Alim 10 təcrübə apararaq müəyyən etdi ki, dəqiq 100 q gümüş 54,2078 q NaCl-a uyğundur. Sonra o, xlor və gümüşdən AgCl sintez etdi. Yeddi müxtəlif asılı olmayan təcrübələrin nəticələrinə əsasən 100 q gümüşdən 132,8445 q AgCl əmələ gəlir. Buradan asanlıqla hesablamaq olar ki, 32,8445 q xlor 100 q gümüş və 21,3633 q natriumla birləşir. Sonra Stas 100 q gümüş xloratın parçalanması nəticəsində ($2AgClO_3=2AgCl+3O_2$) 74,9205 q AgCl və uyğun olaraq 25,0795 q oksigen alınır. Oksigenin atom kütləsini 16,000 qəbul edərək, gümüşün (107,94), xlorun (35,45) və natriumun (23,05) nisbi atom kütləsini tapdı. Bu qiymətlər müasir qiymətlərə çox yaxındır. Stasın bu işləri Mendeleyevə Praut hipotezinin təcrübi yoxlamalara dözmədiyini deməyə imkan verdi.



Brüsseldəki bu küçə belçikalı kimyaçı Stasın şərəfinə adlandırılmışdır.

ATOM KÜTLƏLƏRİ: OKSİGEN VAHİDİ

1860-cı ildə Stas atom kütlə vahidini dəyişməyi təklif etdi. Dalton dövründən ona qədər çox vaxt hidrogen atomunun kütləsi vahid qəbul olunurdu. Əksər elementlər, xüsusən də, metalların çoxu hidrogenlə davamlı birləşmələr əmələ gətirmədiyinə görə bu vahiddən istifadə etmək əlverişli deyildi. Müxtəlif elementlərin oksigenlə (və ya xlorla) əmələ gətirdikləri çoxsaylı birləşmələri kifayət qədər asan analiz etmək olar və bununla da onların nisbi atom kütləsini tapmaq olar. Nə qədər ki, hidrogen atomu standart kimi qalırdı, H və O-nun məlum kütlə nisbətindən istifadə edərək alınmış qiymətləri yenidən hesablayırdılar. Bu nisbət çox böyük dəqiqliklə məlum olarsa, hesablamada heç bir problem olmaz. Amma, qeyd olunduğu kimi, bu nisbət həmişə dəqiqləşdirilirdi. Suda oksigen və hidrogenin ilk dəfə kütlə nisbətini 1842-ci ildə fransız kimyaçısı Jan Batist Andre Düma təyin etmişdir, bu qiymət 7,98 olmuşdur. 1885-ci ildə Edvard Morli 7,9396, 1933-cü ildə Amerika fiziki Kennet Beynbric – 7,9383 tapmışdır, müasir qiymət isə – 7,9367-dir. Hər bir belə dəqiqləşmədən sonra məlum olan bütün elementlərin atom kütlələrini təzədən hesablamaq lazım gəlirdi.



Teodor Uilyam Riçards.

Ona görə də Stas tərəfindən oksigenin standart atom kimi təklif olunması məntiqə uyğundur. Onda H və O atomlarının kütlə nisbətlərinin sonrakı dəqiqləşməsi yalnız hidrogenin atom kütləsinə təsir edəcək. Nəticədə, oksigen şkalası qəbul olundu: oksigenin atom kütləsi 16,0000 (dəqiq), ölçü vahidi isə bu kütlənin 1/16-i götürüldü. Bütün elementlərin nisbi atom kütləsi təqribən 0,8% artdı. Bütün kimyaçılar XIX əsrin sonlarından oksigen vahidini qəbul etdilər.

Atom kütlələrinin təyininin dəqiqliyi getdikcə artırdı. Ona görə də elementlər cədvəlində həmişə düzəlişlər aparmaq lazım gəlirdi. Əksər kimyəvi elementlərin atom kütlələrinin təyinində Amerika alimi Teodor Uilyam Riçardsın (1868-1928) böyük əməyi olmuşdur. O, özünün qurduğu cihazlarla 25 kimyəvi elementin atom kütləsini təyin etdi və digər kimyaçılar tərəfindən buraxılmış səhvləri düzəltdi. 1914-cü ildə Riçards tərkibində uran və torium olan müxtəlif minerallardan ayrılmış qurğuşunun atom kütləsini ölçdü. Onların qiymətlərinin fərqli olduğu məlum oldu. Bununla da qurğuşunun müxtəlif atomlara malik olması (izotoplar) təsdiqləndi: təbiətdə Pb izotopları uran, torium və aktiniumun radioaktiv çevrilmələrinin son məhsuludur. Həmin ildə Amerika kimyaçılarından ilk dəfə olaraq Riçards "bir sıra kimyəvi elementlərin atom kütlələrinin dəqiq təyininə görə" Nobel mükafatına layiq görüldü.

ATOM KÜTLƏLƏRİNİN PARADOKSLARI

Mendeleyev cədvəlindəki elementlərin nisbi atom kütlələrini A_r müqayisə etsək, ilk baxışdan "qəribəliklər" müşahidə edə bilərik. Bunlardan biri ədədlərin müxtəlif dəqiqliklə verilməsidir. Məs., A_r-ın müasir qiymətləri C üçün – beş, O üçün – altı, Al və P üçün – yeddi, F üçün – doqquz qiymətli rəqəmlə verilibsə, Zn, Ge, Li, Se, Kr, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti üçün yalnız dörd qiymətli rəqəm verilir. Niyə?

Məlum olub ki, elementin nisbi atom kütləsinin dəqiqliyi yalnız ölçmələrin dəqiqliyi ilə deyil, həm də onun izotop tərkibinin qeyri-sabitliyindən asılıdır. İzotopların nisbəti müxtəlif nümunələrdə tam eyni deyil: yüngül izotoplar bir süxurda, ağır izotoplar digər süxurlarda daha çox olur. Ona görə də atom kütlələrinin daha dəqiq qiymətlə verilməsinin sadəcə mənası yoxdur. Yeri gəlmişkən, atom kütləsinn hansı dəqiqliklə verilməsinə görə həmin elementin izotoplarının təbiətdə "parçalanmasının" baş verib-vermədiyini və hansı səviyyədə "parçalandığını" müəyyən etmək olar.

İkinci "qəribəlik" isə bundan ibarətdir. "Fiziki oksigen şkalası" və karbona görə hesablanmış nisbi atom kütləsi bir-birindən fərqlənir. Amma adama elə gəlirdi ki, bu qiymətlər eyni olmalıydı. Belə ki, birinci halda ölçü vahidini tapmaq üçün ^{16}O atomunun kütləsini (8 proton, 8 elektron, 8 neytron) 16-ya, ikinci halda isə ^{12}C atomunun kütləsini (6 proton, 6 neytron, 6 elektron) 12-yə bölürdülər.

Amma həqiqətdə belə deyil: ^{12}C atomunun 1/12 hissəsi, ^{16}O-nun 1/16 hissəsindən böyükdür. Proton və neytronların qarşılaşmasından nüvə əmələ gəldikdə böyük miqdar enerji ayrılır. Eynşteynin $E = mc^2$ tənliyinə əsasən (c – işıq sürətidir) ayrılan E enerjisi özü ilə m kütləsi "aparır". Nəticədə, yeni atomun kütləsi onu təşkil edən proton və neytronun kütlələri cəminə bərabər olmur. Kütlədəki bu fərq (bu, kütlə defekti adlanır) hiss olunacaq dərəcədə ola bilər. Bəzi atomlar üçün kütlə defekti təqribən 1% olur. Kütlə ədədi 50-yə yaxın olan atom (bu elementlərin dövri sistemində dördüncü sıranın ortasında yerləşən elementdir) əmələ gələn zaman o daha çox "arıqlayır".

Bu elementlərə qədər atom nömrəsi artdıqca kütlə defekti artır, bu elementlərdən sonra isə aşağı düşür. ^{16}O üçün kütlə defekti ^{12}C-ya nisbətən böyükdür. Bax elə buna görə də oksigen və karbon vahidləri uyğun gəlmir.

Nəhayət, atom kütləsinin daha bir "qəribəliyi"lə tanış olaq. Məlumdur ki, təbii hidrogen kütlə ədədləri 1 və 2 olan (99,984% ^1H və 0,016% ^2H) iki stabil nukliddən ibarətdir. Ona görə də $A_r(H)$ 1-dən nisbətən böyükdür. Helium kütlə ədədləri 3 və 4 olan (^3He təbiətdə cəmi 0,00013%-dir) iki stabil nukliddən ibarətdir. Amma $A_r(He)$ 4-dən kiçik yox, böyükdür. Digər tərəfdən təbiətdə oksigen ^{16}O, ^{17}O və ^{18}O kimi üç stabil nuklidin qarışığıdır. Amma $A_r(O)$=15,9994, yəni 16-dan kiçikdir. Bütün bunlar kütlə defektilə əlaqədardır. Bundan başqa proton və neytronun kütlələrinin 1 a.k.v.-dən böyük olması faktdır. Kütlə defektini göstərmək üçün ^4He atomunda iki elektron, iki proton və iki neytronun sükunət kütlələrinin cəminə baxaq:

$2m_p + 2m_n + 2m_e = 2 \cdot 1{,}00728 + 2 \cdot 1{,}00867 + 2 \cdot 0{,}00055 = 4{,}0330$. Kütlə defektinə görə əslində $A_r(^4He) = 4{,}0026$-dır, yəni 4-dən böyükdür. Beləliklə, atomların ayrı-ayrı hissəciklərdən əmələ gəlməsi zamanı cəbri toplama ödənmir.

Oksigenin üç izotopunun karbon vahidlərilə uyğun olaraq 15,9949; 16,9991 və 17,9992 olması heç də təəccüblü deyil (yəni onların bu şkalada nisbi atom kütlələri kütlə ədədlərinə – 16, 17 və 18-ə bərabər deyil). Bu izotopların təbiətdə yayılmasını nəzərə almaqla həmin ədədlərdən hesablanmış oksigenin orta kütləsi 15,9994-ə bərabərdir.

Karbon atomları üçün də kütlə defekti mövcuddur: bu defektin qiyməti heliumunkundan böyük, oksigeninkindən isə kiçikdir. Amma $A_r(^{12}C)$=12 qəbul olunmuşdur.

"Paradoksal" nisbi atom kütlələrini digər elementlər üçün də tapmaq olar – F, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Lu, Au, Bi, U, Th. Bunlardan yalnız lütesium və uran üçün iki və ya üç stabil (və ya çox uzunömürlü) izotoplar, digərləri üçün isə bir stabil izotop mövcuddur və onlar üçün kütlə defekti daha aydın müşahidə olunur. Məs., manqan üçün atom kütləsi 55-dən kiçikdir, yəni 54,9380-ə bərabərdir.

Kütlə defektinin mükəmməl Praut hipotezini azca "pozmasına" baxmayaraq, alim özü bizim günə qədər yaşasaydı, çətin ki, bundan kədərlənərdi. Yəqin ki, əksinə, o elə hesab edərdi ki, onun hipotezi qalib gəlmişdir. Doğrudan da, istənilən kimyəvi elementin atomları (daha doğrusu, nüvə) tam sayda sadə "kərpiclərdən" – proton və neytronlardan qurulmuşdur.

OKSİGEN ŞKALASINDAN KARBON ŞKALASINA

Adama elə gəlir ki, kimyaçılara bundan sonra yalnız oksigen şkalası üzrə atom kütlələrinin qiymətinin dəqiqləşdirilməsi qalır. Amma Praut hipotezi əvvəlcə radioaktiv elementlərin, sonra isə stabil elementlərin izotoplarının kəşfilə yenidən canlandı. Həqiqətən də, Mendeleyevin göstərdiyi "sadə tam ədədlər nisbətinin" olmaması elementlərin bir neçə izotoplardan ibarət olması ilə asan izah oluna bilər. İzotoplar müxtəlif sayda neytronu olan və nüvəsinin yükü Z eyni olan atomlar növüdür. Ayrı-ayrı izotop-



Vaxtilə oksigen izotopları oksigen vahidindən karbon vahidinə keçmədə həlledici rol oynamışlar. İndi bu izotoplardan elmi tədqiqatlarda nişanlanmış atomlar kimi istifadə olunur.

İUPAK (*ing.* IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) – Nəzəri və Tətbiqi Kimyanın Beynəlxalq İttifaqı.

ların kütlələri doğrudan da tam ədədlərlə yaxındır. Bəli, yaxındır, amma dəqiq tam ədədlər deyil.

İzotopların kəşfindən sonra Praut hipotezi haqqında danışmaq üçün atom kütlələrinin daha dəqiq qiymətlərini bilmək lazımdır. Elə buradaca aydın oldu ki, bu qədər rahat olan oksigen şkalası da son həddi deyil. Stas kimi digər kimyaçılar da izotopların təbii qarışığından istifadə edərək reaksiyaya daxil olan elementlərin kütlə nisbətlərini ölçürdülər. Oksigen də təbiətdə izotoplar şəklindədir. O, təbiətdə üç nuklidin qarışığı şəklində olur: ^{16}O, ^{17}O və ^{18}O qarışığında birinci nuklid üstünlük təşkil edir – 99,759%, ikinci nuklid – 0,037%, üçüncü isə 0,204%-dir. Oksigenin təbii izotopları arasındakı nisbət sabit olduğuna görə oksigen vahidindən istifadə etmək elə də qorxulu deyil. Amma az da olsa bu qiymət "oynayır". Belə ki, oksigen vahidi "üzürdü". Onun oksigenin kütləsinə ^{16}O nisbəti 1,000268-1,000279 dəfə dəyişə bilər. Praktiki hesablamalarda, məs., kimyəvi analizdə belə kiçik dəyişiklik əhəmiyyət kəsb etmir.

Amma sualın özünün qoyuluşu əksər alimləri qane etmirdi: ölçü vahidi özü sabit deyilsə, nisbi atom kütləsini necə dəqiq ölçmək olar? Ona görə də fiziklər "kimyəvi oksigen vahidi"lə yanaşı, "fiziki oksigen vahidi" anlayışını qəbul etdilər. Bu vahid ^{16}O nuklidinin kütləsinin 1/16 hissəsinə bərabərdir. Bu kütlə isə dəqiqdir. Təbii oksigenin fiziki şkala üzrə atom kütləsi 16,0044 alınırdı. Uzun illər ərzində iki ölçü vahidindən – çox dəqiq fiziki və az dəqiq kimyəvi vahidlərdən istifadə olunmuşdur. Bu isə öz növbəsində narahatlıq yaradırdı.

Düzdür, kimyaçılar daha "ciddi" fiziki oksigen şkalasına keçə bilərdilər. Bunun üçün onlar bütün elementlərin atom kütlələrinin qiymətini 1,000275 dəfə (və ya 0,0275%) artırmalıydılar. Uzunmüddətli müzakirələrdən sonra 1959-cu ildə başqa qərar qəbul olundu: fiziklər və kimyaçılar ölçü vahidi kimi ^{16}O atomunun 1/16-ı əvəzinə ^{12}C atomunun 1/12 hissəsini götürdülər. Buna kifayət qədər səbəb var idi. Birincisi, karbon şkalasını daxil etdikdə bütün atom kütlələrini yalnız 1,000043 dəfə (və ya 0,0043%) azaltmaq lazım gəlirdi. Buna görə də kimyəvi elementlərin demək olar ki, yarısının nisbi atom kütlələri praktiki olaraq əvvəlki kimi qalırdı, qalanlarınkı isə cüzi dəyişirdi (məs., oksigen üçün 16,0000-dan 15,9994-ə dəyişirdi). İkincisi, karbon atomu çoxlu sayda olan üzvi birləşmələrin əsasını təşkil edir, karbonun atom kütləsi əvvəlcə necə idisə (12,011), elə də qalır. Üzvi kimyada əhəmiyyətinə görə ikinci element olan hidrogenin də atom kütləsi dəyişmir. Bu isə üzvi birləşmələrin analiz nəticələrinə görə aparılan çoxsaylı hesablamaları asanlaşdırır. Nəhayət, təcrübi nöqteyi-nəzərdən ^{12}C nuklidi ^{16}O-ya nisbətən dəqiq ölçmələr üçün daha rahatdır. Beynəlxalq Nəzəri və Tətbiqi Fizika İttifaqı (İUPAP) 1960-cı ildə, İUPAK isə 1961-ci ildə yeni karbon şkalasını qəbul etdi.

Müasir atom kütlə vahidi (a.k.v.) və ya karbon vahidi (k.v.) Con Daltonun şərəfinə bəzən dalton adlandırılır və D ilə (və ya Da) işarə olunur:

$1\ D = 1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ kq. Biokimyaçılar *çox vaxt dalton ilə daha iri* kütləli molekulları, məs., zülalları və nuklein turşularının kütləsini ölçürlər.

Elementin quruluşuna və xassəsinə görə (tərkibinə görə yox) fərqlənən bir neçə forma şəklində mövcud olma qabiliyyəti *polimorfizm*, bu formalar isə polimorf *modifikasiyalar* adlanır (kristobalit və kvars, α-Fe və γ-Fe). Elementin bir neçə bəsit maddə əmələ gətirmə xassəsi *allotropiya*, bu formalar allotropik modifikasiyalar adlanır (almaz, qrafit və fulleren C_{60}; oksigen və ozon). Əgər bu bəsit maddələr eyni quruluş vahidinə malikdirlərsə, onlara polimorfizm terminini də tətbiq etmək olar (almaz və qrafitə olan, almaz və fullerenə C_{60} aid etmək olmaz).

QEYRİ-ÜZVİ MADDƏLƏRİN "ŞƏCƏRƏ AĞACI"

Kimyanın da digər elmlər kimi öz dili var. Bu kimyəvi işarələrin, formulların və reaksiya tənliklərinin dilidir. Hər bir kimyəvi birləşmə onun tərkibinə hansı elementlərin və hansı miqdarda daxil olmağını göstərmək üçün kimyəvi formullar şəklində yazılırlar.



Su və natrium-flüorid qeyri-üzvi birləşmələrə tipik misaldır.



Minerallar əsasən qeyri-üzvi birləşmələrdir; markanın üzərində təsvir olunan və tərkibində eyni zamanda beş kimyəvi element saxlayan rodonit ($(Mn, Fe, Mg, Ca)SiO_3$ (mineralda metalların nisbəti dəyişə bilər) də bunlara aiddir.

İndi 500 minə yaxın qeyri-üzvi birləşmə məlumdur. Onların hamısının formulunu, adını (hələ xassələrini demirik), bilmək demək olar ki, mümkün deyil (kimya aləmində yaxşı oriyentasiya etmək üçün bu qədər çoxlu maddələr quruluş və xassəcə oxşar olan birləşmələri əhatə edən ayrı-ayrı siniflərə ayrılmışdır). Qeyri-üzvi maddələrin "şəcərə ağacının" ilk budağı eyni element atomlarından ibarət olan *bəsit maddələrdir* (məs., oksigen O_2, azot N_2, dəmir Fe və b.).

Bəsit maddələr metallar və qeyri-metallara bölünürlər. *Metallar* – adi otaq temperaturunda bərk halda olan (civə istisna olmaqla), metal parlaqlığına malik, yüksək istilik və elektrikkeçiriciliyə malik maddələrdir. Metal kristal qəfəsləri atomlardan təşkil olunub (onlar elektron qazı adlanır). Metal atomlarının xarici elektron təbəqələrində az sayda elektron var. Kimyəvi reaksiyalar zamanı metallar bu elektronları verir, yəni reduksiyaedicilərdir. Dövri sistemin I qrup əsas yarımqrup elementlərində (qələvi metallarda) metallıq xassələri daha çoxdur.

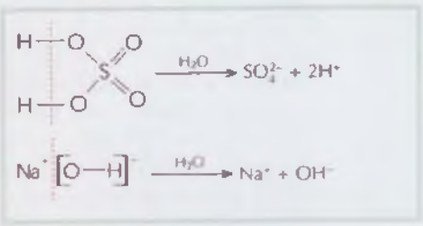
Tipik *qeyri-metallar* metalların tam əksidir. Bunlara molekullardan təşkil olunmuş maddələr (qazlar, mayelər, asan uçucu bərk maddələr) daxildir. Bəzi qeyri-metallar (qırmızı fosfor, almaz) qeyri-molekulyar quruluşa malikdir, onlar yüksək ərimə və qaynama temperaturları ilə fərqlənirlər.

Əksər qeyri-metallar istiliyi və elektriki pis keçirir. Onlar ya yarımkeçiricilər, ya da dielektriklərdir.

Tipik metal və qeyri-metallarla yanaşı, aralıq xassəli bəsit maddələrin – metalloidlərin böyük bir qrupu var. Bunlara arsen, stibium, bismut, selen və başqaları aiddir.

Mürəkkəb maddələri və ya *kimyəvi birləşmələri*, adətən, dörd əsas sinfə bölürlər: oksidlər, turşular, əsaslar və duzlar. Bu klassifikasiya XVIII-XIX əsrin dahi kimyaçıları A.V.Lavuazye, M.V.Lomonosov, Y.Y.Bertselius, C.Dalton tərəfindən işlənib hazırlanmışdır.

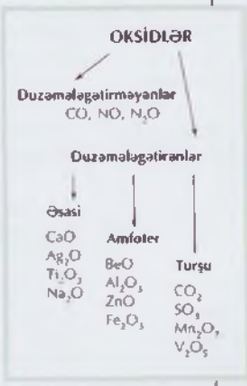
Oksidlər (ənənəvi rus kimyasında – okislər) – elementlərin oksigenlə birləşmələridir, məs., fosfor(V) oksid P_2O_5, kalsium-oksid CaO. Əksər elementlərin oksidləri uyğun bəsit maddələrin havanın oksigenlə qarşılıqlı təsirindən alınır. Metal oksidləri əsasən ion tip birləşmələr-



Dissosiasiya zamanı turşularda O–H rabitəsi qırılır, əsaslarda isə OH qrupu ayrılır.

Əksər bəsit cisimlər müxtəlif şəkildəyişmələr şəklində mövcud olur, elementlər isə dəyişikliyə uğramır. Məs., karbon kömür, qrafit və almaz şəklində olur. Bunlar bir elementin əmələ gətirdiyi müxtəlif bəsit cisimlərdir. Karbon qazında karbon var, amma nə kömür, nə qrafit, nə də almaz yoxdur.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"



dir, yüksək ərimə temperaturuna malikdir (onların bəziləri qızdırıldıqda metal və oksigenə parçalanır). Bir qayda olaraq, qeyri-metal oksidləri molekulyar quruluşludur. Oksidləri tərkibində O–O rabitəsi olan hidrogen-peroksidin H_2O_2 törəmələrindən — *peroksidlərdən* (məs., Na_2O_2, BaO_2 və s.) fərqləndirmək lazımdır.

Turşular – metal atomları ilə əvəz olunabilən hidrogen atomlarından və turşuqalığından ibarətdir. Turşular oksigenli (sulfat turşusu H_2SO_4, ortofosfat turşusu H_3PO_4) və oksigensiz (xlorid turşusu HCl, hidrogen-sulfid turşusu H_2S) olurlar.

MÜHÜM TURŞULAR VƏ ONLARIN DUZLARI

Turşuların adları	Turşuların formulu	Turşu qalığı və onun valentliyi	Duzların adı	Duzlara misallar	Turşu oksidi	Dissosiasiya sabiti, K
Flüorid turşusu (hidrogen-flüorid)	HF	–F	Flüorid	NaF, MgF_2, AlF_3	–	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
Xlorid turşusu (hidrogen-xlorid)	HCl	–Cl	Xlorid	NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$	–	–
Hidrogen-bromid	HBr	–Br	Bromid	NaBr, $MgBr_2$, $AlBr_3$	–	–
Hidrogen-yodid	HI	–I	Yodid	NaI, MgI_2, AlI_3	–	–
Sulfat	H_2SO_4	$=SO_4$	Sulfat	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$	SO_3	– $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Sulfit	H_2SO_3	$=SO_3$	Sulfit	Na_2SO_3, $MgSO_3$	SO_2	$K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Hidrogen-sulfid	H_2S	$=S$	Sulfid	Na_2S, MgS, Al_2S_3	–	$K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Nitrat	HNO_3	$-NO_3$	Nitrat	$NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$	N_2O_5	–
Nitrit	HNO_2	$-NO_2$	Nitrit	$NaNO_2$, $Mg(NO_2)_2$	N_2O_3	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Ortofosfat	H_3PO_4	$\equiv PO_4$	Ortofosfat	Na_3PO_4, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$	P_2O_5	$K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Metafosfat	HPO_3	$-PO_3$	Metafosfat	$NaPO_3$, $Mg(PO_3)_2$	P_2O_5	$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$
Karbonat	H_2CO_3	$=CO_3$	Karbonat	Na_2CO_3, $MgCO_3$	CO_2	$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$
Silikat	H_2SiO_3	$=SiO_3$	Silikat	Na_2SiO_3, $MgSiO_3$	SiO_2	$K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$
Manqanat	$HMnO_4$	$-MnO_4$	Permanqanat	$NaMnO_4$, $Mg(MnO_4)_2$	Mn_2O_7	–
Xromat	H_2CrO_4	$=CrO_4$	Xromat	Na_2CrO_4, $MgCrO_4$	CrO_3	$K_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-1}$
Dixromat	$H_2Cr_2O_7$	$=Cr2O_7$	Dixromat	$Na_2Cr_2O_7$, $MgCr_2O_7$	CrO_3	–
Perxlorat	$HClO_4$	$-ClO_4$	Perxlorat	$NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$	Cl_2O_7	–
Xlorat	$HClO_3$	$-ClO_3$	Xlorat	$NaClO_3$, $Mg(ClO_3)_2$	(ClO_2)	–
Hipoxlorit	HClO	–ClO	Hipoxlorit	NaClO, $Mg(ClO)_2$	Cl_2O	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Hidrogen-rodanid	HSCN	–SCN	Rodanid	NaSCN, $Mg(SCN)_2$	–	≈10
Sinil	HCN	–CN	Sianid	NaCN, $Mg(CN)_2$	–	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
Tiosulfat	$H_2S_2O_3$	$=S_2O_3$	Tiosulfat	$Na_2S_2O_3$, MgS_2O_3	–	$K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$
Sirkə	CH_3COOH	$-OOCCH_3$	Asetat	CH_3COONa, $(CH_3COO)_2Mg$	–	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
Qarışqa	HCOOH	–OOCH	Formiat	HCOONa, $(HCOO)_2Mg$	–	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
Oksalat	$H_2C_2O_4$	$=C_2O_4$	Oksalat	$Na_2C_2O_4$, MgC_2O_4, $Al_2(C_2O_4)_3$	–	$K_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-5}$



Alüminium, mis(II) və dəmir(III)-hidroksidləri. Qələvi məhlulunu mis-sulfat məhlulu əlavə etdikdə alınan mis(II)-hidroksid göy rəngli həlməşik çöküntüdür: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$. Mis(II)-hidroksid zəif qızdırıldıqda su itirir və qara rəngli mis(II) oksid tozuna çevrilir: $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$.

Əsaslar və ya *hidroksidlər* (rus dilində onların qədim adı – hidrookislər, okislərin hidratı) – bir və ya bir neçə OH hidroksil qrupundan və metal atomundan ibarət maddələrdir.

Demək olar ki, dövri sistemdə olan bütün metallar üçün əsaslar alınmışdır. Əgər element bir neçə oksidləşmə dərəcəsi göstərirsə, ona bir neçə əsas uyğun olur. Məs., dəmirə dəmir(III) hidroksid $Fe(OH)_3$ və dəmir(II) hidroksid $Fe(OH)_2$ uyğun olur.

Qələvi və qələvi-torpaq metallarının hidroksidləri suda yaxşı həll olur, onlar *qələvilər* adlanır. Qələvilər – bərk kristal maddələrdir, onların məhlulları qələvi metalların hidroksidləri (NaOH, KOH) *higroskopikdir*, ona görə də onları ağzı kip bağlanmış qablarda saxladıqda "əriyirlər".

Suda həll olmayan əsaslar məhlulda amorf həlməşik çöküntü şəklində ayrılır. Sonradan bu çöküntü kristallaşır. Bu çöküntülər çox vaxt dəyişən tərkibə malik olduqlarına görə onları oksidlər şəklində, məs., $Fe(OH)_3$ kimi yox, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ şəklində yazırlar. Əksər metal hidroksidləri (dəmir, mis, nikel və s.) parlaq rənglidir.

Belə formullara əsasən, çöküntünün əsas və ya turşu olmasını bilmək olmur: axı OH-qrupları həm turşularda, həm də əsaslarda olur. Məs., H_2SO_4 sulfat turşusunun formulunu $SO_2(OH)_2$, H_3BO_3 borat turşusunu – $B(OH)_3$ formasında da yazmaq olar. Turşu və əsaslar arasında hansı fərqlər var? Turşular məhlulda H^+ ionlarının, əsaslar isə OH^- ionlarının əmələ gəlməsilə dissosiasiya edir.

Şəraitdən asılı olaraq turşu və əsasi xassə göstərən hidroksidlər *amfoterlər* adlanır (*yun.* "amfoteros" – "həm bu, həm də digəri" deməkdir).

Duzlar – turşudakı hidrogen atomlarının metalla və ya əsaslardakı hidroksil qruplarının turşu qalığı ilə qismən və ya tam əvəzolunma məhsullarıdır. Məs., əgər H_2SO_4 sulfat turşusunda bir hidrogen atomunu kalium ilə əvəz etsək $KHSO_4$, iki kalium atomu ilə əvəz etsək K_2SO_4 duzu əmələ gələr.

Higroskopiklik (*yun.* "higros" – "rütubətli" və "skopeo" – "müşahidə edirəm" deməkdir) – havanın nəmini udan maddə və materialların xassəsi.



Amfoter xassəli birləşmələr özünəməxsus kimyəvi "ikiüzlülüyə" malikdir.

◄◄ Əksər metalların susuz xloridləri uyğun hidratlardan xassələrinə görə kəskin fərqlənirlər. Onları xlor və ya hidrogen-xloridlə metala təsir etməklə almaq olar və ləhimlənmiş ampulalarda saxlayırlar. Soldan sağa: $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$, VCl_2.

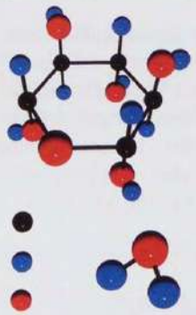
◄ Barium-sulfatın çökməsi: $Na_2SO_4 + BaCl_2 = Ba_2SO_4\downarrow + 2NaCl$.

▼ Malaxit tozu $(CuOH)_2CO_3$.









Molekulların şar-ox modeli.

Duzların bir neçə növü var. *Turş* duzların tərkibində hidrogen atomları, *əsasi* duzlarda (hidroksoduzlar) OH qrupları olur. *Orta* duzlarda nə H atomları, nə də OH qrupları olmur. Bundan başqa, *qarışıq* (iki turşunun duzu) və *ikiqat* (iki metalın duzu) duzlar vardır. Məs., kalsinləşmiş soda Na_2CO_3 – orta duz, içməli soda $NaHCO_3$ – turş duz, malaxit $(CuOH)_2CO_3$ – əsasi duzdur. Kalium alüminium zəyi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ikiqat duz, xlorlu əhəng $Ca(OCl)Cl$ – qarışıq duzdur.

Ancaq qeyri-üzvi maddələrin böyük bir qrupu mürəkkəb maddələrin sadalanan əsas siniflərindən heç birinə aid olmur. Ona görə də oksidlərdən başqa binar birləşmələrə (yəni iki elementdən ibarət olan birləşmələr) *hidridlər* (NaH, NH_3), *karbidlər* (CaC_2, Fe_3C), *nitridlər* (Li_3N, Mg_3N_2) və s. maddələri aiddir. Qeyri-üzvi və üzvi maddələr arasındakı sərhəd də dağılır. Məs., ferrosen $Fe(C_5H_5)_2$, borazol $B_3N_3H_6$, nikel karbonul $Ni(CO)_4$ maddələrini hansı maddələrə aid etmək lazımdır? Ona görə də maddələrin klassifikasiyasını bitmiş hesab etmək olmaz və kimya ağacının budaqlarının heç də hamısı öz adını almamışdır.

TURŞULAR VƏ ƏSASLAR

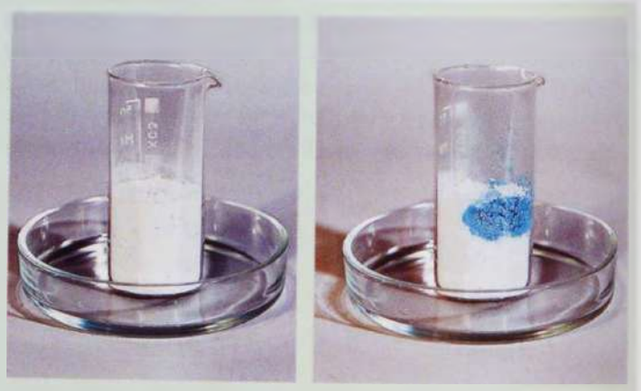
"Qələvi" sözü torta sözündən götürülüb. Zolların qaynadılması zamanı əmələ gələn köpüklü məhlul belə adlandırılır.

İndi heç bir savadlı kimyaçının ağlına gəlməz ki, işlətdiyi maddənin dadına baxsın. Keçmişdə isə hər bir maddənin dadı onun mütləq xassəsi idi. Əvvəllər turş dada malik məhlullar turşu kimi qəbul olunurdu.

Əsas mineral turşular – xlorid, sulfat və nitrat turşuları hələ əlkimyaçılar tərəfindən açılmışdır. Zaman keçdikcə turşuların ümumi xassələrini sübut edən faktlar toplanırdı. Bu faktlardan biri turşuların metalları həll etməsidir. Lavuazye turşuların xassələrini onlarda oksigenin olması ilə izah etməyə cəhd edirdi. Amma turşuların oksigen nəzəriyyəsi xlorid turşusunun tərkibi təsdiq olunduqdan sonra öz mövqeyini itirdi. Çünki, xlorid turşusunun tərkibində oksigen yoxdur. Nəticədə, turşuların oksigen nəzəriyyəsini Q.Devi və Y.Libix tərəfindən işlənilmiş hidrogen nəzəriyyəsi əvəz etdi. Onların fikrincə, turşular – tərkibində metal atomu ilə əvəz oluna bilinən hidrogen atomlarından ibarət maddələrdir.

KRİSTALHİDRATLAR

Bəzi ionlar hidratlaşma suyunu o qədər möhkəm saxlayırlar ki, onlar məhlulda kristalhidratlar şəklində kristallaşırlar. Belə maddələrindən biri mis kuporosudur – mis sulfatın beş molekul su saxlayan kristalhidratı – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Maraqlıdır ki, mis atomu ilə yalnız dörd su molekulu birbaşa birləşmişdir, beşinci su molekulu ilə kristal qəfəsin boşluqlarında yerləşir. Mis kuporosunun göy kristalları qızdırıldıqda su itirir, boz rəngli susuz mis-sulfat tozuna çevrilir. Əgər bu duz suya düşərsə, əks proses – istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunan hidratlaşma prosesi baş verir. Bu sadə təcrübə onu göstərir ki, mis kuporosunun rəngi hidratlaşmış mis ionu ilə bağlıdır.



Susuz mis sulfat $CuSO_4$ rəngsizdir (solda), su ilə təmasda olduqda, bir anda mis kuporosuna $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çevrilir (sağda).

DUZLARIN HİDROLİZİ

Duzların su ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları duzların hidrolizi adlanır. Verilən duzun əmələ gəldiyi turşu və əsasların nisbi gücündən asılı olaraq dörd halı mümkündür:

1. Qüvvətli turşu və qüvvətli əsasdan əmələ gələn duzlar (NaCl, $Ba(NO_3)_2$. Belə duzlar hidrolizə uğramır. Bu duzların məhlulları neytral mühitə malik olur.

2. Qüvvətli turşu və zəif əsasdan əmələ gələn duzlar ($CuSO_4$, NH_4Cl). Bu halda hidroliz kationa görə gedir: $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ və ya $NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCl$. Mühit turş reaksiyalı olur. Belə duzların hidrolizinin qarşısını almaq üçün məhlula turşu əlavə etmək lazımdır.

3. Zəif turşu və qüvvətli əsasdan əmələ gəlmiş duzlar (Na_2SO_3, K_2SiO_3). Bu halda hidroliz aniona görə gedir: $SiO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3\downarrow + 2OH^-$ və ya $K_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3\downarrow + 2KOH$. Mühit qələvi reaksiyalı olur. Hidrolizin qarşısını almaq üçün məhlula qələvi əlavə olunmalıdır. Bu tip orta duzlar, məs., natrium-karbonat, turş duzlara nisbətən (natrium-hidrokarbonat) daha böyük dərəcədə hidrolizə uğrayır. Ona görə də tibbi məqsədlər üçün məhlulu zəif qələvi mühit olan $NaHCO_3$ (çay sodası), yuma işlərində isə Na_2CO_3 (yuyucu soda) istifadə olunur.

4. Zəif turşu və zəif əsasdan əmələ gələn duzlar. Bu halda hidroliz həm kationa, həm də aniona görə baş verir: $2NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2NH_3 \cdot H_2O + H_2CO_3$ və ya $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows 2NH_3 \cdot H_2O + H_2CO_3$. Nəticədə məhlulun mühiti neytrala yaxın olur.

Hidroliz bəzi hallarda dönməyən olur (axıra qədər gedir). Natrium-karbonat və mis-sulfat məhlullarını qarışdırdıqda mavi rəngli hidratlaşmış əsasi duz çökür, bu çöküntü qızdırıldıqda kristallaşma suyunun bir hissəsini itirir və yaşıl rəngli susuz əsasi mis(II) karbonat-malaxit əmələ gəlir:

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O =$$
$$= (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow.$$

Mis(II) karbonatı suda məhlullardan ayırmaq mümkün deyil. Çünki, o, hidrolizə uğrayır (o, atmosferdə yüksək təzyiq altında mis(II) oksidi karbon qazı ilə qızdırdıqda alınır: $CuO + CO_2 = CuCO_3$).

Natrium-sulfid və alüminium-xlorid məhlullarını qarışdırdıqda da hidroliz axıra qədər gedir:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl.$$

Ona görə də Al_2S_3-ü məhluldan ayırmaq olmur. Bu duzu bəsit maddələrdən alırlar: $2Al + 3S = Al_2S_3$.

Qədimdə məhlulları əldə köpüklənən maddələri qələvilər adlandırırdılar. Sabun bişirilməsində (əvvəllər karbonat turşusunun duzları da bu birləşmələrə aid edilirdi – soda və potaş), şüşə istehsalında, parçaların rənglənməsində qələvilərdən istifadə olunurdu. Sonralar aşındırıcı qələvilərin – qələvi metal hidroksidlərinin istehsalı öyrənildi. 1643-cü ildə Y.B.Van Qelmont qələvilərin duz əmələ gəlməsi ilə turşularla "doymasını" təsvir etdi. İndi bu neytrallaşma reaksiyası adlanır: məs., $KOH + HCl = KCl + H_2O$. İndi metal atomundan və bir və ya bir neçə hidroksil qrupundan OH əmələ gələn maddələr əsaslar adlanır. Suda həll olan əsaslar – qələvi və qələvi-torpaq metalların hidroksidləri qələvi adlanır.

QÜVVƏTLİ VƏ ZƏİF ELEKTROLİTLƏR

Elektrolitlərin ionlara parçalanma qabiliyyətini miqdari xarakterizə etmək üçün *dissosiasiya dərəcəsi* (α) anlayışı daxil olunmuşdur. α-ionlara parçalanmış molekulların sayının ümumi molekulların sayına olan nisbətidir. Məs., $\alpha=1$ o deməkdir ki, elektrolit ionlara tam parçalanır; $\alpha=0,2$ isə hər beş molekuldan birinin ionlara parçalandığını göstərir. Qatı məhlulları durulaşdırdıqda, həmçinin qızdırdıqda məhlulun elektrik keçiriciliyi artır, çünki dissosiasiya dərəcəsi artır. α-nın qiymətindən asılı olaraq elektrolitlər şərti olaraq qüvvətli (praktiki olaraq tam dissosiasiya olunur, $\alpha > 0,95$), orta güclü ($0,95 > \alpha > 0,3$) və zəif ($\alpha < 0,3$) olur. Qüvvətli elektrolitlərə mineral turşuların əksəriyyəti, (HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3 və s.), qələvilər (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ və s.), duzların demək olar ki, hamısı aiddir. Zəif elektrolitlərə bəzi mineral turşular (H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, HCN, HClO), əksər üzvi turşular (məs., sirkə turşusu CH_3COOH), su, civənin bəzi duzları ($HgCl_2$) aiddir. Orta güclü elektrolitlərə çox vaxt hidrogen-flüorid HF, ortofosfat H_3PO_4 və nitrit turşusu HNO_2 aid edilir. Adətən, güclü elektrolitlərə çətin həll olan duzlar, məs., $BaSO_4$ də aid edilir.

TURŞU-ƏSAS İNDİKATORLARI

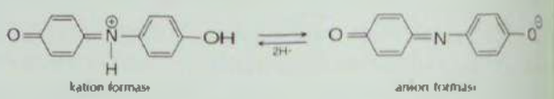
Lakmus hər bir şagirdə yaxşı tanışdır; məhlulun turşuluq dərəcəsi onun köməyilə müəyyən olunur. Bu maddə turşu-əsas indikatorudur, yəni rəngini məhlulun turşuluğundan asılı olaraq dəyişir: lakmus turş mühitdə qırmızı, qələvi mühitdə göy rəngdə olur. Lakmus neytral mühitdə bənövşəyi – eyni miqdar göy və qırmızı rəngin qarışığı rəngində olur.

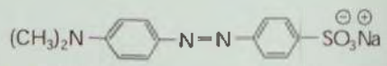
Lakmusun bir neçə yüzillər ərzində insanlara xidmət etməsinə baxmayaraq, onun tərkibi indiyə qədər dəqiq öyrənilməmişdir. Burada heç bir qəribə şey yoxdur: axı lakmus təbii birləşmələrin mürəkkəb qarışığıdır. O hələ Qədim Misirdə və Qədim Romada məlum idi, orada ondan bahalı purpurun əvəzedicisi kimi – bənövşəyi rəng kimi istifadə olunurdu. Sonralar lakmusun hazırlanma resepti itirilmişdir. Yalnız XIV əsrin əvvəllərində Florensiyada yenidən lakmusla eyni olan bənövşəyi rəngli orseyl kəşf olundu. Onun hazırlanması uzun illər gizli saxlanılırdı.

Lakmus xüsusi növ şibyələrdən hazırlanmışdı. Xırdalanmış şibyə isladılır, sonra bu qarışığa kül və soda əlavə olunurdu. Bu yolla hazırlanmış qatı kütləni taxta çəlləyə töküb, üzərinə sidik əlavə edərək uzun müddət saxlamışlar. Məhlul tədricən tünd göy rəngə boyanmışdır. Onu buxarlandırmış və parçaların boyadılmasında istifadə etmişlər. XVII yüzillikdə (əsrdə) Flandirya və Hollandiyada orseyl istehsalının əsası qoyuldu. Xammal kimi Kanar adalarından gətirilmiş heliotrop istifadə olunurdu. Heliotrop ətirli tünd-bənövşəyi gülləri olan bağ bitkisidir.

XVII əsrdə tanınmış fizik və kimyaçı Robert Boyl heliotrop haqqında yazırdı: "Bu bitkinin meyvələri şirə verir. Bu şirəni kağız və ya materiyanın üzərinə tökdükdə əvvəlcə parlaq tünd yaşıl rəngdə olur, sonra ani olaraq rəngini al-qırmızıya dəyişir. Əgər materialı suda islatsaq və sıxsaq, su çaxır rənginə boyanar; bu növ boyaqlar (onlar adətən turnesol adlanır) əczaçıda, yeyinti məhsulları dükanında və jele rəngləmək üçün olan yerlərdə olur". Həmin vaxtdan ovsey və heliotrop kimyəvi laboratoriyalarda istifadə olunmağa başladı. Yalnız 1704-cü ildə alman alimi M.Valentin bu boyağı lakmus adlandırdı.

İndi lakmus istehsalı üçün xırdalanmış şibyə potaş məhlulunda (kalsium-karbonat) və ammonyakda qıcqırdılır, sonra alınmış qarışığa təbaşir və ya gips əlavə olunur. Lakmusun boyayıcı maddəsi indofenoldur. İndofenollar turş mühitdə kation formasında, qələvi mühitdə isə anion formasında olur; məs.:







Lakmusun rəngi turş mühitdən qələvi mühitə keçdikdə qırmızıdan göy rəngə çevrilir.



Metiloranj indikatoru qüvvətli turş mühitdə qırmızı, zəif turş və neytral mühitdə narıncı, qələvi mühitdə isə sarı rəngə boyanır.

Bəzi ölkələrdə lakmusa oxşar boyalar digər bitkilərdən alınır. Adi misal kimi çuğundur şirəsini göstərmək olar. Bu şirə də mühitin turşuluğundan asılı olaraq rəngini dəyişir.

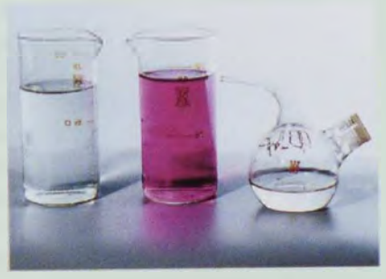
XIX əsrdə lakmus daha davamlı və ucuz sintetik boyaqlarla əvəz olundu. Ona görə də lakmus yalnız mühitin turşuluğunu qaba ölçmək üçün istifadə olunur. Analitik kimyada lakmusun istifadəsi məhdudlaşdırılmışdır. Ona görə ki, məhlulun turşuluğu artdıqca, lakmus rəngini digər indiaktorlarda olduğu kimi, kiçik pH intervalında deyil, tədricən dəyişir. Analitik kimyada lakmus əvəzinə lakmoiddən istifadə olunur. Lakmoid – rezorsin göyü boyağıdır. O, təbii lakmusdan quruluşuna görə fərqlənir, rənginə görə isə oxşardır: turş mühitdə qırmızı, qələvi mühitdə isə göy rəngdədir.

Hazırda XIX əsrin ortalarından başlayaraq süni sintez olunmuş bir neçə yüz turşu-əsas indikatoru məlumdur. Onların bəziləri ilə məktəb kimya laboratoriyasında tanış olmaq olar. Metiloranj indikatoru turş mühitdə qırmızı, neytralda narıncı, qələvi mühitdə sarı rəngdə olur. Timol göyü indikatoru daha parlaq rəng çalarlarına məxsusdur: turş mühitdə o, moruğu-qırmızı, neytralda sarı, qələvidə isə göy rənglidir. Fenolftalein indikatoru (aptekdə o, "purgen" adı ilə satılır) turş və neytral mühitdə rəngsiz, qələvi mühitdə isə moruğu rənglidir. Ona görə də fenolftalein yalnız qələvi mühiti təyin etmək üçün istifadə olunur. Mühitin turşuluğundan asılı olaraq brilyant yaşılı boyağı da öz rəngini dəyişir (onun spirtdə məhlulu dezinfeksiyaedici vasitə kimi istifadə olunur). Bunu yoxlamaq üçün brilyant yaşılının duru məhlulunu hazırlamaq lazımdır. Bunun üçün sınaq şüşəsinə bir neçə millilitr su tökülür və üzərinə bir neçə damcı aptek preparatı əlavə olunur. Məhlul gözəl yaşılımtıl – mavi rəng alır. Qüvvətli turş mühitdə onun rəngi sarıya keçir, qüvvətli qələvi mühitdə rəngsizləşir.

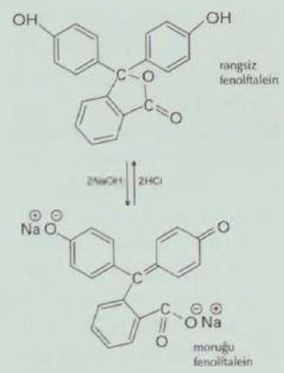
Laboratoriya işlərində çox vaxt universal indikatordan – bir neçə turşu-əsas indikatorlarının qarışığından istifadə olunur. Universal indikatorlar təkcə məhlulun mühitinin xarakterini (turş, neytral, qələvi) deyil, həm də məhlulun turşuluğunun qiymətini (pH) təyin edir.



Timol göyü indikatoru turş mühitdə tünd-qırmızı, neytralda sarı, qələvi mühitdə isə göy rəngə boyanır.



pH 8-8,5-ə qədər yüksəldikdə rəngsiz fenolftalein moruğu rəngə boyanır.





Elektrik dissosiasiya hadisəsinin kəşfinin şərəfinə işveçdə buraxılmış marka.

ARRENİUS NƏZƏRİYYƏSİ

Turşu və əsaslar haqqında təsəvvürlərin inkişafındakı yeni mərhələ Arrenius tərəfindən 1887-ci ildə yaradılmış *elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi* ilə bağlıdır. Bu nəzəriyyəyə görə turşular, əsaslar və duzlar suda məhlulda dissosiasiya edir (*lat.* "dissociatio" – "parçalayıram" deməkdir), yəni ionlara parçalanır və buna görə də məhlul elektrik keçirir. Bu maddələr *elektrolitlər* adlanır (*yun.* "litos" – "həll olmuş" deməkdir). Amma heç də elektrolitlərin hamısı suda məhlullarda yalnız ionlar şəklində olmur. Məs., sirkə turşusu məhlulunda dissosiasiya etməmiş molekulların sayı ionlara parçalananların sayından çox böyükdür.

Arrenius nəzəriyyəsi baxımından məhlulda yalnız bir tip kationun – hidrogen ionlarının əmələ gəlməsilə dissosiasiya edən elektrolitlər turşular adlanır. Analoji olaraq, əsaslar – dissosiasiyasından yalnız bir tip anionun – hidroksid ionunun əmələ gəldiyi elektrolitlərdir (Arrenius nəzəriyyəsi haqqında daha ətraflı "Əlahəzrət məhlul" məqaləsinə bax).

BRENSTED – LOURİ NƏZƏRİYYƏSİ

Arrenius tərəfindən verilmiş turşu və əsas anlayışları digər alimlərin işlərində inkişaf etdirilmişdir. 1923-cü ildə danimarkalı fiziki kimyaçı İohannes Nikolaus Brensted (1879-1947) və ingilis kimyaçısı Tomas Louri *protolitik nəzəriyyəni* irəli sürmüşlər. Bu nəzəriyyəyə görə turşular proton (H^+ donoru) verən hissəciklərdir, bu halda proton alan (H^+ akseptoru) hissəciklər əsaslar adlanır.

Turşu və əsaslar arasındakı reaksiya zamanı protonun turşudan əsasa keçməsi baş verir. Bu təsəvvürlər turşu və əsas

anlayışlarının genişlənməsinə və ayrı-ayrı ionlara da tətbiq olunmasına səbəb oldu. Məs., suda məhlulda ammonyak əsas, su isə turşudur:

$$\underset{\text{əsas}}{NH_3} + \underset{\text{turşu}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{turşu}}{NH_4^+} + \underset{\text{əsas}}{OH^-}.$$

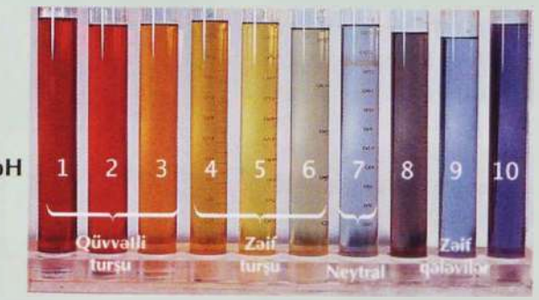
MÜHİTİN TURŞULUĞU. HİDROGEN GÖSTƏRİCİSİ

Mühitin turşuluğunu xarakterizə etmək üçün hidrogen göstərici pH daxil edilmişdir. pH məhluldakı hidrogen ionlarının molyar qatılığının onluq loqarifmasının əks işarə ilə götürülmüş qiymətinə bərabərdir: $pH=-lg[H^+]$.

Məhluldakı H^+ ionlarının qatılığından asılı olaraq, mühit turş, neytral və ya əsasi ola bilər. 22°C temperaturda götürülmüş distillə edilmiş su neytral mühit sayılır. Su zəif elektrolit olduğuna görə qismən H^+ (suda məhlullarda H^+ həmişə hidratlaşır və H_3O^+ şəklində mövcud olur) və OH^- ionlarına dissosiasiya edir. Otaq temperaturunda onların qatılıqları eyni olur və 10^{-7} mol/l-ə bərabərdir.

Neytral məhlullar (distillə suyu) üçün $pH = -lg(10^{-7}) = 7$ olduğunu asanlıqla hesablamaq olar. Əgər hidrogen göstəricisi 7-dən kiçikdirsə, məhlul turş olur, bu halda hidrogen ionlarının qatılığı hidroksil ionlarının qatılığından çoxdur. Məs., qatılığı 1 mol/l olan xlorid turşusu məhlulu üçün $pH = -lg(1) = 0$ olar. $pH > 7$ olduqda, məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı hidroksid ionlarının qatılığından kiçik olur. Belə məhlullar qələvi məhlullar adlanır. Xüsusi halda, qatı natrium-hidroksid (10 mol/l) məhlulunun qatılığı 15-ə bərabər olur.

Yağış suyu onda həll olmuş karbon qazına görə zəif turş mühitə malikdir; $pH < 5$ olarsa, yağış turşu yağışı adlanır. Mədə şirəsi qüvvətli turş mühit ($pH = 1,7$), qan ($pH = 7,4$), ağız suyu ($pH = 6,9$) və göz yaşı ($ph = 7$) isə neytrala yaxındır. Məhlulun turşuluğunu təyin etmək üçün, adətən, turşu-əsas indikatorlarından istifadə olunur. Bunlar müxtəlif mühitlərdə müxtəlif rəngə malik olan xüsusi maddələrdir. Bir qayda olaraq, indikator kimi tərkibində bu maddələrə parlaq rəng verən xromofor qrupu (*yun.* "xroma" – "rəng" və "foro" – daşıyıram deməkdir) olan zəif üzvi turşular və ya əsaslar götürülür. Orta məktəb kimya laboratoriyasında adətən indikator kimi lakmus, narıncı-metil və fenolftaleindən istifadə olunur.



pH-ın müxtəlif qiymətlərində universal indikatorun rəngi.

Turşunun əsasla reaksiyası zamanı yeni turşu və yeni əsas əmələ gəlir. Bir qayda olaraq, bu reaksiyalar dönəndir, tarazlıq isə daha zəif əsas və turşu istiqamətə yönəlir (verilən halda sola yönəlir).

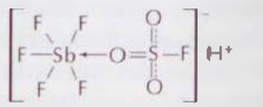
LYUİS TURŞULARI VƏ ƏSASLARI

Amerika fiziki kimyaçısı Hilbert Nyuton Lyuis (1875–1946) nəzəriyyəsində hissəcikl**ə**rin turşu-əsas xassəsi onların elektron quruluşuna əsaslanır. Lyuis**ə** görə turşu elektron cütünün akseptoru, əsaslar isə donorudur. Ammonyak molekulu ammonium ionunun əmələ gəlməsi reaksiyasında əsas, hidrogen ionu isə turşu kimi iştirak edir:

$$\ddot{N}H_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+.$$

Lyuis nəzəriyyəsi tərkibində hidrogen olmayan maddələrin də turşu və ya əsas olmasını izah edir. Məs., dəmir(III) bromid Lyuis turşusudur. Belə ki, dəmir atomu akseptor (onda boş orbitallar var), bromid ionu isə Lyuis əsasıdır (onda elektron cütü var). Lyuis turşuları və əsasları bir-birilə reaksiyaya daxil olur: $FeBr_3 + Br^- = FeBr_4^-$.

Rəngsiz özlü maye olan və su ilə parçalanan stibium(V) flüorid qüvvətli Lyuis turşusudur. Onun susuz flüorsulfon turşusunda HSO_3F həll olması zamanı məhlulun Lyuis turşuluğu o qədər yüksəlir ki, alınan qarışıq sehrli turşu adlanır:



Bu birləşmə 1994-cü ilin Nobel laureatı, görkəmli macar kimyaçı Georq Olun qrupunda çalışan gənc alman kimyaçısı İ.Lukasa borcludur. O, 1995-ci ildə macar üsyanının yatırılmasından sonra Qərbə köçmüşdür. Milad bayramı zamanı qrupun üzvlərindən biri zarafatca bu

HANSI MƏHLUL DAHA TURŞDUR?

Müxtəlif turşuların, əsasların və duzların turşuluğunu (qələviliyini) müqayisə etmək maraqlıdır. pH-ın qiyməti qatılıqdan asılıdır. Ona görə də cədvəldə 0,1 mol/l qatılıqlı məhlulların pH-ı göstərilmişdir. Ulduzla işarə olunmuş az həll olan maddələr üçün doymuş məhlulların pH-ı göstərilmişdir. Buradan elə alınır ki, əgər qatı limon şirəsi içsək, mədə şirəsinin turşuluğu azalır. Əslində, limon turşusu məhlulu mədə şirəsindəki daha güclü olan xlorid turşusu məhlulunu yalnız durulaşdırır.

Məhlul	pH	Məhlul	pH	Məhlul	pH
HCl	1,0	H_2S	4,1	CH_3COONa	8,9
CCl_3COOH	1,2	NaH_2PO_4	4,5	Na_2HPO_4	9,2
$H_2C_2O_4$	1,3	KH_2PO_4	4,7	$Mg(OH)_2$*	10,0
$NaHSO_4$	1,4	HCN	5,1	KCN	11,1
Çaxır turşusu	2,0	NH_4Cl	5,1	NH_3	11,3
Limon turşusu	2,1	H_3BO_3	5,3	Na_2CO_3	11,6
Süd turşusu	2,4	$(NH_4)_2SO_4$	5,5	Na_3PO_4	12,0
Salisil turşusu	2,4	Fenol	5,5	$Ca(OH)_2$*	12,4
Kəhrəba turşusu	2,7	$CaCO_3$*	7,3	Na_2SiO_3	12,6
C_6H_5COOH	2,8	$(NH_4)_2HPO_4$	7,9	K_2S	12,8
CH_3COOH	2,9	C_6H_5COONa	8,0	NaOH	13,0
$NH_4H_2PO_4$	4,0	$NaHCO_3$	8,3		

"cəhənnəm qarışığına" mum şamı atdı və onun dərhal həll olduğunu gördü. "Bu ki sehrli turşudur" – təəccüblənmiş Lukas qışqırdı. Həmin vaxtdan bəri bu termin nəinki kimyaçıların ümumi qəbul etdiyi termin oldu, həm də rəsmi olaraq ticarət markasına çevrildi. Sehrli turşu qatı sulfat turşusundan 1015 dəfə daha çox "turşudur". Bu turşuya sulfat anhidridi SO_3 əlavə etməklə, onun turşuluğunu daha da artırmaq olar. Bütün bu qarışıqlar əvvəllər məlum olan proton donorlarından ən güclü olan – ifrat turşulardır. İfrat turşu məhlullarında hətta karbohidrogen kimi inert maddələr əsasi xassə göstərir. Məs., möcüzəli turşuda neopentan (2,2-dimetilpropan) hidrogen ionu birləşdirərək metan və üçlü butil kationuna çevrilir:

$$(CH_3)_3C-CH_3 + H^+ \xrightarrow{SbF_5 + HSO_3F} (CH_3)_3C^+ + CH_4.$$

Hilbert Nyuton Lyuis.



C–H TURŞULARI

Tərkibində karbon atomları ilə birləşmiş və metal atomları ilə əvəz oluna bilən hidrogen atomları olan üzvi maddələr C–H turşuları adlanır. Məs., üçqat rabitəsi olan karbohidrogenlər – asetilen (C_2H_2) və onun törəmələri aydın "turşuluq" xassələri göstərir. Belə ki, oksigen natrium metalı ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq ağ rəngli natrium-asetilenid əmələ gəlir:

$$2CH{\equiv}CH + 2Na \rightarrow 2H{-}C{\equiv}C{-}Na + H_2.$$

Trifenilmetan $(C_6H_5)_3CH$ daha güclü C–H turşusudur, hətta qələvilərin suda məhlulları ilə reaksiyaya daxil olur. C–H turşuları içərisində məlum olan ən güclü turşu – fullerenin sian törəmələridir: o, sirkə turşusundan təxminən 1000 dəfə qüvvətli turşudur.

KVADRAT MÖTƏRİZƏDƏKİ BİRLƏŞMƏLƏR. KOMPLEKSLƏR

HƏR ŞEY NECƏ BAŞLADI

XVIII əsrin əvvəllərində Berlində boya ustası İohann Konrad Disbax (1673-1734) satıcıdan qeyri-adi potaş (kalium-karbonat) aldı, onun məhlulu dəmir duzları ilə göy rəng əmələ gətirirdi. Sən demə, potaş əvvəlcədən öküz qanı ilə közərdilibmiş. Bu üsulla Berlin abısı adlanan yeni boya kəşf edildi. Sonralar isə onun kimyəvi proseslər nəticəsində əmələ gəldiyi məlum oldu.

Heyvan qalıqlarının, həm də qanun tərkində azot və kükürd var. Kalium-karbonatı içərisinə bilərəkdən dəmir qırıntıları və ya ovuntusu əlavə olunmuş böyük çuqun qablarda quru qanla közərtdilər. Bu şəraitdə karbonat qismən sianidə KCN, kükürd isə dəmir-sulfidə FeS keçir. Qarışığı qaynar su ilə işlədikdə bu reaksiya baş verir: $6KCN+FeS=K_4[Fe(CN)_6]+K_2S$. Reaksiyanın məhsulları kalium-sulfid və həmin dövrdə sarı qan duzu adlanan (kimyəvi adı kalium-heksasianoferrat(II)-dir) maddədir. *Yun.* "sianid" sözü "kianos" – abı deməkdir.

Sarı qan duzunun dəmir(III) duzları ilə reaksiyasından da Berlin abısı alınır. Boyanın həll olan forması $K[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]$, həll olmayan forması isə $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ formuluna uyğun gəlir.



Boyaqxana. D.Didronun "Ensiklopediya"-sından qravüra. XVIII əsr.

$K_4[Fe(CN)_6]$-nin xlorla oksidləşməsi zamanı yeni "qan duzu" – qırmızı qan duzu $K_3[Fe(CN)_6]$ və ya kalium-heksasianoferrat(III) əmələ gəlir. Qırmızı qan duzunu qmelin duzu adlandırırlar. Bu duz 1822-ci ildə onu kəşf etmiş və dünyanın bütün kimyaçılarına qeyri-üzvü kimyanın tam məlumat kitabının tərtibatçısı kimi məlum olan alman alimi Leopold Qmelinin (1788-1853) şərəfinə belə adlandırılmışdır (Qmelin özü bu kitabı iki cilddə yazmışdır; hazırda isə məlumat kitabının 300-dən artıq cildi var). Dəmir kuporosu və Qmelin duzu məhlullarının qarışmasından turnbul göyü adlanan göy maddə əmələ gəlir (D.İ.Mendeleyev "Kimyanın əsasları"nda bu duzu turnbul abısı adlandırmışdır). Bu duz XVIII əsrin əvvəlində Qlazqo (Şotlandiya) şəhəri yaxınlığındakı qəsəbədə parçalar üçün boyaların hazırlanması ilə məşğul olan "Artur və Turnbul"



Dəmir ionlarının keyfiyyət reaksiyaları.

Solda: $K_3[Fe(CN)_6]$ məhlulda Fe^{2+} ionlarını aşkar etməyə imkan verir:
$4K_3[Fe(CN)_6] + 5FeCl_2 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow +$
$+ K_2Fe[Fe(CN)_6] + 10KCl$
və ya $K_3[Fe(CN)_6]+FeCl_2=K[FeFe(CN)_6]+2KCl$,
Fe^{3+} ionları isə $K_4[Fe(CN)_6]$ məhlulu ilə aşkar edilir:
$3K_4[Fe(CN)_6]+4FeCl_3=Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow+12KCl$
və ya $K_4[Fe(CN)_6]+FeCl_3=K[FeFe(CN)_6]+3KCl$.
Sağda: $[Fe(SCN)_3]$ açıq-qırmızı rəngli kompleksi əmələ gətirən SCN^- rodanid-ionlarının köməyi ilə məhluldakı Fe^{3+} ionlarını asanlıqla aşkar etmək olur.

firmasının yaradıcılarından birinin şərəfinə belə adlandırılmışdır.

Tədqiqatlar zamanı hər iki abının eyni tərkibli olduğu məlum olmuşdur. Bu onunla bağlıdır ki, içərisində Fe^{2+} və $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ionları olan məhlulları qarışdırdıqda Fe^{2+} ionundan $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ionuna bir elektron keçir və nəticədə Berlin abısı ilə eyni tərkibə malik olan birləşmə əmələ gəlir. Onun kristal qəfəsində Fe^{+3} və Fe^{+2} ionları sianid ionları arasındakı boşluğu tutur. Kimyaçılar qan duzlarının və Berlin lazurunun formullarını yazarkən onların quruluş özəlliklərini fərləndirmək üçün kvadrat mötərizələrdən istifadə etməyə məcbur oldular.

"QƏRİBƏ" XASSƏLİ BİRLƏŞMƏLƏR

Kimyada XIX əsrdə mövcud olan valentlik nəzəriyyəsi baxımından izah oluna bilməyən faktlar toplanırdı. İlk baxışdan tərkibindəki elementlərin valentlikləri tam istifadə olunduğu qəbul edilən çoxlu birləşmələr müxtəlif ion və molekulları yenə də özlərinə birləşdirməkdə davam edirdi. Bu zaman əmələ gələn yeni "qanunsuz" rabitələr (valentlik nəzəriyyəsi baxımından) "adi" valent rabitələrdən az davamlı deyillər. Yeni alınmış bu maddələrin bəziləri ikiqat duzlar (məs., $3KF \cdot AlF_3$), bəziləri ammiakatlar ($CuSO_4 \cdot 4NH_3$), digərləri kristalhidratlar ($CuCl_2 \cdot 6H_2O$) və s. adlanırlar.

Bu tip birləşmələrin qeyri-adiliyini "dördvalentli" platinin birləşmələri misalında izah edək: $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ və $PtCl_4 \cdot 2KCl$. Xarici oxşarlığa baxmayaraq, onlar xassələrinə görə kəskin fərqlənirdi. Bunlardan birincisi məhlulda praktiki olaraq ionlara parçalanmır (onun məhlulu cərəyanı keçirmir). Onun məhlulunda xlorid ionlarının olmaması vəsfi reaksiya ilə də təsdiq olunur: həmin məhlulun gümüş-nitrat məhlulu ilə reaksiyasından AgCl çöküntüsü ayrılmır. $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ birləşməsi yüksək elektrik keçiriciliyinə malik məhlul əmələ gətirir: o suda üç iona parçalanır. Gümüş-nitrat ilə bu məhluldan dörd xlor atomundan *ikisi* çökür.

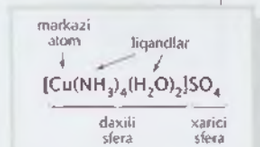
Üçüncü birləşmədəki xlor atomunun dördü də gümüş nitrat məhlulu ilə çökür; məhlulun elektrik keçiriciliyinin qiyməti isə duzun *beş* iona parçalandığını göstərir.

Dördüncü birləşmədə, birincidə olduğu kimi, gümüş-nitrat xloru çökdürmür, amma bu məhlul elektriki keçirir, onun elektrikkeçirmə dərəcəsi hər bir ilkin molekuldan *üç* ionun əmələ gəldiyini göstərir. Kalium ionlarını isə xüsusi mübadilə reaksiyaları ilə təyin etmək olar.

Maddənin göstərilən "molekulyar" formullarla özünü niyə belə apardığını izah etmək olmaz. Klassik valentlik nəzəriyyəsinin köməyilə izah oluna bilinməyən daha yeni faktlar aşkarlanırdı. Eyni tərkibə malik olan Peyron və Reyze duzları ($PtCl_2 \cdot 2NH_3$) rənginə, həllolma və digər xassələrinə görə fərqlənirdi. Kompleks birləşmələr kimyasında əməyinə görə dünya şöhrəti qazanmış dahi rus kimyaçısı Lev Aleksandroviç Çuqayev (1873-1922) yazırdı: "Bu sahənin sistematik işlənib hazırlanması öz qarışıqlığına, faktiki nəticələrin ziddiyyətinə və hər hansı bir ümumi yol göstərən ideyanın olmamasına görə tam mümkünsüz görünürdü".



Lev Aleksandroviç Çuqayev.

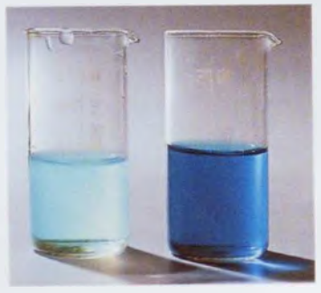


Kompleks birləşmənin quruluşu.



◄ Nikel-sulfat $NiSO_4$ və nikelheksamin sulfat məhlulları $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.

Mis(II) sulfat $CuSO_4$ və mis-tetraammindiakva-sulfat məhlulları $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$. ▼



VERNER NƏZƏRİYYƏSİ

Belə "ümumi yol göstərən ideya" 1893-cü ildə isveçrəli kimyaçı Alfred Verner tərəfindən işlənib hazırlanmış *kompleks birləşmələrin quruluşuna dair koordinasiya nəzəriyyəsi* oldu.

Verner bütün qeyri-üzvi maddələri birinci və ali tərtib adlanan birləşmələrə böldü. O, birinci tərtib birləşmələrə quruluşuna görə olduqca sadə olan maddələri (H_2O, NaCl, PCl_3) daxil etdi. O, ali tərtib birləşmələrə birinci tərtib birləşmələrin bir-birilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn birləşmələr – kristalhidratlar, ammiakatlar, polisulfidlər, ikiqat duzlar, həmçinin kompleks birləşmələr kimi baxmağı təklif edirdi.

Vernerə görə kompleks birləşmələrin tərkibində müxtəlif ion və ya neytral molekullarla əhatə olunmuş mərkəzi atom (ion) olmalıdır. Ətrafdakı bu ion və ya molekullar sonralar *liqandlar* adlandırıldı (*lat.* "liqare" – "birləşdirmək" deməkdir). Mərkəzi atomlarla birbaşa birləşmiş liqand donor atomlarının sayı *koordinasiya ədədi* adlanır.

Verner hər bir kompleksdə iki koordinasiya sferasının olduğunu təklif etdi. Bunlar daxili və xarici sferalardır. Kompleks birləşmələrin tərkibini yazdıqda mərkəzi atomla daxili sferadakı bütün ion və molekullar kvadrat mötərizələrin içərisində verilir. Mötərizədən kənarda kompleks ionun yükünü neytrallaşdıran sfera ionları yazılır. Bəzi komplekslərdə xarici sfera olmaya da bilər. Kompleks birləşmələrin suda həll olması zamanı məhz xarici ionlar asanlıqla ayrılır (həm də kompleks ion ayrılır) və ona görə də məhlulları elektrik keçirir. Daxili koordinasiya sferasında liqandlar mərkəzi atomla möhkəm birləşir. Ona görə də liqandlar, Vernerin təbirincə desək, kompleksin daxilində "yox olur", "gizlənir" və nə analitik reaksiyalarda, nə də məhlulların elektrik keçiriciliyində özlərini göstərmir. Buna görə də Verner kompleks birləşmələri məhlulda davamlı olan və birinci tərtib birləşmələrlə heç bir oxşarlığa malik olmamasını qeyd edirdi: məs., daxili sferadakı xlor gümüş nitratla çökmür, ammonyakın isə iyi hiss olunmur.



▸ Alfred Verner (1866-1919).

İndi isə XIX əsrdə əksər kimyaçıların izah edə bilmədiyi problemi – platinin dörd müxtəlif birləşməsinin xassələrindəki fərqləri izah etmək olar. Birinci kompleksdə $[PtCl_2(NH_3)_2]$ xarici ion olmağına görə onun məhlulu cərəyan keçirmir. İkinci kompleksdə xlor atomlarından ikisi daxili, ikisi isə xarici sferada yerləşir və məhlulda üç ion əmələ gətirir: $[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2=[PtCl_2(NH_3)_4]^{2+}+2Cl^-$. Üçüncü kompleksdə bütün xlor atomları xarici sferada yerləşir, ona görə də məhlulda beş ion əmələ gəlir: $[Pt(NH_3)_6]Cl_4=[Pt(NH_3)_4]^{4+}+4Cl^-$. Nəhayət, axırıncı birləşmə $K_2[PtCl_6]$ cərəyanı keçirir, xloru isə daxili sferada "gizlədir" və məhlulda $2K^+$ və $[PtCl_6]^{2-}$ ionları əmələ gəlir.

Xörək duzunu mis kuporosu məhluluna əlavə etdikdə natrium-tetraxlorkuprat $Na_2[CuCl_4]$ əmələ gəlməsi.



RABİTƏSİZ KOMPLEKSLƏR

2003-cü ildə Merilend ştatının universitetinin kimyaçıları qeyri-adi molekulyar konstruksiya sintez etdilər. Onun mərkəzindəki arsen atomları düyün nöqtələrində 12 nikel atomları olan ikosoedrin daxilində yerləşir. Bütün bunlar 20 arsen atomlarından ibarət dodekaedrdə toplanır. Sonda $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ anionu alınır. Elektron poçt istifadəçilərindən hər biri bilir ki, @ işarəsi burada atom və ya atomlar qrupunun kimyəvi rabitə əmələ gətirmədən digər qrupa aid olduğunu göstərir. Bu və digər konstruksiyaya aid olan belə komplekslər endoedral komplekslər adlanır.

MƏRKƏZİ ATOMLAR VƏ LİQANDLAR

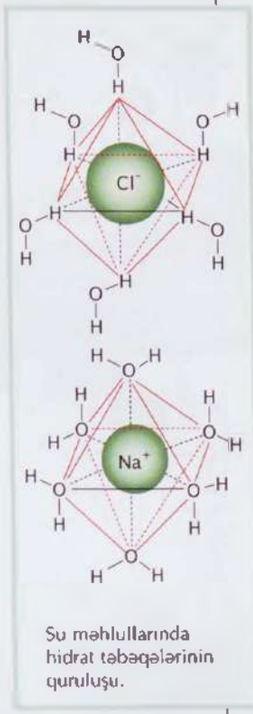
Kompleksdə mərkəzi atom kimi istənilən element ola bilər. Çox vaxt mərkəzi atom oksidləşmə dərəcələri müxtəlif, hətta mənfi olan keçid metalları olur. Məs., xrom -2-dən +6-ya kimi oksidləşmə dərəcəsi göstərə bilir: $Na_2[Cr(CO)_5]$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$, $Cr(CO)_6$, $K_3[Cr(CN)_4]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $K_2[CrF_6]$, $K_3[CrO_4]$, $K_2[CrO_4]$.

Mərkəzi atom kimi iştirak edən qeyri-metallar da müxtəlif oksidləşmə dərəcəsində ola bilər. Məs., silisium(IV) $K_2[SiF_6]$ flüorosilikatını, xlor(0) hələ Faradey tərəfindən alınmış – $[Cl_2\cdot(H_2O)_6]$ hidratını; kalium-yodid məhluluna salınmış yod – mərkəzi atomu -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərən $K[I(I_2)_3]$ kompleksini əmələ gətirir.

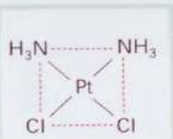
CO, H_2O və NH_3 neytral liqandlar kimi iştirak edir (onlar uyğun olaraq karbonillərin, akvokomplekslərin və ammiakatların tərkibində olurlar). Qarışıq komplekslər də ola bilər, məs., $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Liqand kimi yüksüz üzvi maddələr də ola bilər: aminlər RNH_2, fosfinlər R_3P, aromatik birləşmələr (benzol, piridin) və s. Çox vaxt yüklü liqandlara rast gəlinir: halogenid anionları, OH^-, CN^-, NO_2^-, ONO^- və s.

NO_2^- və ONO^- liqandları liqand izomerliyinə misaldır. Buna SCN^- qruplarını da misal göstərmək olar. SCN^- mərkəzi metal atomu ilə ya kükürd atomu (tiosianat kompleksləri), ya da azot atomu ilə (izotiosianat kompleksləri) birləşə bilər. Mərkəzi ionla yalnız bir rabitə ilə birləşən liqandlar *monodentat* liqandlar adlanır (*yun.* "monos" – "bir" və *lat.* "dentis" – "diş" deməkdir).

Mərkəzi atomda eyni zamanda bir neçə koordinasiya yerini tutan çoxlu *polidentat* liqandlar da məlumdur. Polidentat liqand yalnız bir mərkəzi atomla



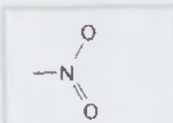
Su məhlullarında hidrat təbəqələrinin quruluşu.



Peyron duzu sis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.



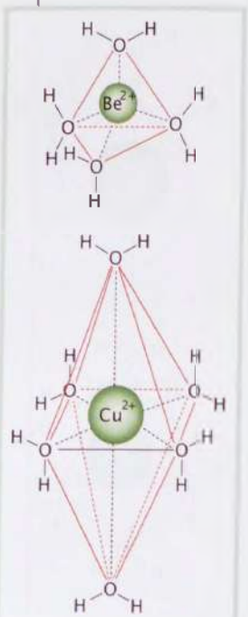
Reyze duzu trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.



Nitroqrup.

—O—N=O

Nitritoqrup.



Hidratlaşmış kationların – $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ və $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ akvakomplekslərinin quruluşu.

birləşərək kompleks birləşmə əmələ gətirərsə, bu birləşmə *xelatlar* adlanır (*yun.* "xele" – "qısqac" deməkdir); liqandlar mərkəzi atoma elə bil dəniz xərçənginin qısqacı kimi sarılır. Məs., dimetilqlioksim nikel üçün analitik reagentdir ($CH_3 – C(=N–OH) – C(=N–OH) – CH_3$ – Çuqayev reaktividir): O, Ni^{2+} ionu ilə tünd-qırmızı rəngli xelat kompleksi əmələ gətirir.

Ən çox istifadə olunan liqandlardan biri – etilendiamintetraasetat turşusunun natrium duzudur (digər adı EDTA, komplekson III, xelaton III, trilon B). Bu liqand mərkəzi atomla altı mərkəzlə $–COO^-$ karboksil qruplarının dörd oksigen atomu və iki azot atomlarının sərbəst elektron cütü ilə birləşə bilər. EDTA məhlulda olan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarını asanlıqla özünə birləşdirərək, suyu "yumşaldır". Havanın oksigen ilə C vitamininin oksidləşməsini ağır metallar, məs., mis çox kiçik qatılıqlarda (milyon dəfə durulaşmış) belə sürətləndirir. EDTA-nın cəmi 0,01%-i bu metal ionlarını möhkəm birləşdirir və heç bir ziyanlı təsir göstərmir. Ona görə də EDTA (E386 kodu ilə) yeyinti sənayesində konservant və antioksidləşdirici kimi istifadə olunur.

Gördüyümüz kimi, çoxdandır ki, kompleks birləşmələr artıq kimyəvi ekzotika hesab olunmur, onların əlverişli tətbiqi ildən-ilə genişlənir.

Bundan başqa, həyat kompleks birləşmələrsiz təsəvvür edilməzdir. Liqandlar (çürümüş üzvi turşular şəklində) torpaqda olur. Bu liqandların köməyilə kalsium, dəmir və digər elementlərin həllolmayan duzları həll olan formaya keçir və bitkilərlə sorulur. Məs., Havayda tərkibində 20%-dən çox dəmir oksidinin Fe_2O_3 olması hesabına qırmızı rəngə boyanmış torpağı olan yayla var. Amma buna baxmayaraq, orada bitən ananaslar dəmir çatışmazlığından əziyyət çəkir. Belə torpağa dəmir yox, onu həll olan hala keçirmək üçün kompleksonlar əlavə etmək lazımdır.

Bizim qanımızda dəmirin kompleks birləşməsi olan hemoqlobin var. Ondakı dəmir atomları bir "koordinasiya vakansiyasına" malik olduğuna görə oksigen molekulu birləşdirə bilər. Dəmir çatışmazlığı anemiyasında (qan azlığında) qanda hemoqlobinin miqdarı azalır. Belə xəstələri müalicə etmək üçün dəmir preparatları təyin edilir. Kompleksdə birləşmiş dəmir, məs., askorbin turşusu və ya nikotin amidlə (vitamin RR) daha effektiv olur. Yaşıl bitkilərdə hemoqlobin kompleksinə oxşar kompleks var. Belə ki, dəmir atomunu maqnezium atomu ilə əvəz etsək, xlorofil alınar. Fermentlərdə kobalt, molibden, mis ionlarının birləşmədiyi komplekslərə rast gəlinir. Fermentsiz heç bir canlı orqanizm mövcud ola bilməz.

TƏXƏLLÜSLƏR

Əlkimyaçılar müxtəlif maddələrin tərkibini bilmədən onlara ixtiyari, çox vaxt uzun, tələffüz üçün çətin olan və çətin yadda saxlanılan adlar verirdilər. Eyni bir maddəyə bir neçə ad verilirdi. Məs., XVIII əsrin sonlarında mis sulfatın dörd, mis karbonatın on, karbon qazının on iki adı var idi.

Kimyaçılar bəzi adları hələ də xatırlayırlar, bəzilərinin isə izi-sorağı qalmamışdır, hətta elm tarixi mütəxəssislərinin heç də hamısı "yanmış ağac duzu"nun (ağacın quru distilləsi məhsullarından ayrılan kalsium-asetatdır) və ya "fəlsəfə yunu"nun (əlkimyaçıların yumşaq toz şəklində aldığı sink-oksid) nə olduğunu bilmirlər. Bəs kimyəvi üsulların təsvirinə diqqət etsək, nə görərik? M.V.Lomonosovun yazılarında, məs., "tökülmüş tör-töküntü" ifadəsinə rast gəlirik ki, bu da indiki oxucuları təəccübləndirə bilər; bu, müasir aşpazlıq kitablarında qəndin suya tökülməsi (və ya həll edilməsi) kimi işlənilir, "tör-töküntü" sözü isə qədimdə "çöküntü" əvəzində işlənilmişdir.

XVIII əsrin sonlarında A.V.Lavuazye yeni kimyəvi nomenklaturanın yaranması üzrə komissiyanın rəhbəri olmuşdur (*lat.* "nomenclatura" – "adların siyahısı" deməkdir). Kimyada hər bir maddəyə ad verməyə və əksinə, adına görə maddənin kimyəvi formulunu yazmağa imkan verən qaydalar sistemi belə adlanır. Vahid, birqiymətli, sadə və əlverişli nomenklatura yaratmaq heç də asan iş deyil. Hətta indi də bu sahədə kimyaçıların fikri üst-üstə düşmür.

Lavuazyenin təklifilə yeni kimyəvi elementlərə, həmçinin mürəkkəb maddələrə onların tərkibini, kimyəvi xassələrinin özəlliklərini nəzərə almaqla adlar verildi. Məs., əvvəllər C.Pristlinin "defloqistonlaşdırılmış hava", K.V.Şeyelenin "odlu hava", Lavuazyenin özünün "canlı hava" adlandırdıqları element yeni nomenklaturaya görə oksigen adını aldı (o vaxtlar onun turşuların tərkibinə mütləq daxil olduğu hesab olunurdu). Turşular isə uyğun elementə görə adlandırılırdı, nəticədə, "şoralı tüstülənən turşu" nitrat, "kuporos yağı" – sulfat turşusu adlandırıldı.

Duzları adlandırmaq üçün turşuların və uyğun metalların (və ya ammonium) adından istifadə olunur.

Yeni kimyəvi nomenklaturanın qəbulu geniş faktiki materialların sistemləşməsinə kömək etdi. Bu isə kimyanın öyrənilməsini çox asanlaşdırdı. Lavuazye tərəfindən verilmiş əsas prinsiplər indiki günlərə qədər öz əhəmiyyətini saxlamışdır. Buna baxmayaraq kimyaçılar və xüsusən də qeyri-professionallar tərəfindən maddələrin *trivial* (*lat.* "trivialis" – "adi" deməkdir) istifadə olunur. Məs., özünü pis hiss edən insana "naşatır" verilir. Amma naşa-









tır əslində – iysiz duzdur (ammonium-xlorid). Bu halda bu maddəni kəskin iyi və tənəffüs yollarını qıcıqlandıran naşatır spirti ilə dəyişik salırlar.

Kimyəvi birləşmələrin trivial (oxra sülügən, kinovar, sönmüş əhəng və s. rəssamlar, texnoloqlar, inşaatçılar tərəfindən istifadə olunur. Tibbi məlumat kitablarında eyni bir dərman maddəsi üçün onlarla və daha çox müxtəlif sinonimlərə rast gəlmək olar. Bu dərman maddələrini müxtəlif ölkələrdəki istehsalçı firmalar özlərinə adlandırırlar (məs., Rusiya məhsulu olan pirasetam – xarici nootropil, macar seduksen isə polşaca relaniumdur).

Çoxlu birləşmələr, əsasən də kompleks birləşmələr kimyaçılar arasında "adlı" adlarla tanınırlar. Məs., Çeyzel duzu $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ 1827-ci ildə tərkibində etilen üzvi maddəsi olan platin birləşməsini təsadüfən kəşf etmiş danimarkalı alim Vilyam Çeyzenin (1789-1847) şərəfinə adlandırılmışdır. Belə ki, kimyaçı "kalium-nitrozodisulfanat" əvəzinə "Fremi duzu", dəmir(II)-ammonium-ikiqat sulfatının heksahidratı" əvəzinə "Mor duzu" və s. işlədə bilər.

Qeyri-üzvi maddələrin kimyəvi nomenklaturasının müasir qaydalarına görə hər bir maddə öz formuluna görə sistematik adlanır. Məs., O_2 – dioksigen, O_3 – trioksigen, P_4O_{10} – tetrafosfor dekaoksid, H_3PO_4 – hidrogen tetraoksofosfat(V), $BaSO_3$ – barium trioksosulfat(IV), $Cs_2Fe(SO_4)_2$ – dəmir(II)-diseziumtetraoksosulfat və s. Doğrudur, belə adlandırma çətindir, ona görə də geniş yayılmış bəzi birləşmələrin (turşular, onların duzları və s.) trivial adlarından istifadə olunur. O_2 – oksigen. O_3 – ozon, H_3PO_4 – ortofosfat turşusu. $BaSO_3$ – barium-sulfit. Amma bu adlar kimyəvi birləşmələrin tərkibi haqqında dəqiq təsəvvür yaratmadığına görə, bu adlardan kimyəvi formullara və əksinə keçməyə yaxşı yaddaş və vərdiş lazımdır.



EV DƏFTƏRİ

"ƏN KOMPAKT BİLİK YIĞIMI..."

Dövri qanunun D.İ.Mendeleyev tərəfindən 1869-cu ilin martın 1-də (köhnə təqvimlə fevralın 17-də) kəşf olunduğu qəbul olunub. Hamı bir qayda olaraq bu tarixi qəbul edir. Əslində isə, həmin gün başqa bir hadisə olmuşdur.

Sankt-Peterburq Universitetinin otuz yaşlı professoru həmin günün axşamı "elementlərin atom kütləsinə və kimyəvi oxşarlığına görə sistemlərin sınaqları" cədvəlini bitirmişdi.

Adi yazı kağızının bu balaca parçası bəşər tarixində ən qiymətli sənədlərdən biridir. İndi bu kağız parçası muzeydə – Sankt-Peterburq Universitetinin nəzdindəki D.İ.Mendeleyev arxivində saxlanılır. O, sistemlərin sınağının şəkillərini rus və fransız başlıqları ilə mətbəədə çap etdirdi və onları yerli və xarici həmkarlarına göndərdi. Şəkillərin altında fransız dilində Avropa təqvimi ilə "1.III.69" tarixi qoyulmuşdu. Yəqin ki, buna görə də dövri qanunun kəşfini bu tarixlə əlaqələndirirlər.

"Sistemlərin sınağı..." elementlərin təbii sistemlərinin bir nümunəsi idi. Yalnız iki ildən sonra bu nümunənin son variantı kəşf edildi.



1869-cu il fevralın 17-də (köhnə təqvimlə) mətbəəyə göndərmək üçün səliqə ilə köçürülmüş D.İ.Mendeleyevin elementlərinin tam cədvəlinin avtoqrafı.



Əcnəbi alimlərə göndərilmək üçün fransız dilində çap olunmuş D.İ.Mendeleyevin "Elementlərin sistemi təcrübəsi" vərəqi. Ona görə də tarix yeni təqvimlə verilib.

D.İ.Mendeleyevin kabineti.



1869-cu ilin martın 1-də dövri qanunun heç bir ifadəsi verilməmişdi. Bundan dörd gün sonra Mendeleyev "Elementlərin atom kütlələrilə xassələri arasındakı əlaqə" məqaləsində belə bir nəticəyə gəlmişdi: "Atom kütlələrinin qiymətinə görə düzülmüş elementlər aydın dövri xassələrə malikdirlər".

O, dövrilik təliminin əsasını yaratmaq üçün iki ildən çox vaxt sərf etdi. Mendeleyev dövrlərin böyük və kiçik olmasını, element sistemlərinin qrupları anlayışını daxil etdi. Nəhayət o, qanunun dəqiq ifadəsini verdi:

Elementlərin ölçülən fiziki və kimyəvi xassələri elementlərin atom kütlələrindən dövri surətdə asılıdır.

Bu sistemin köməyilə Mendeleyevin etdiklərini filosoflar və elm tarixçiləri elmi şücaət adlandırırlar. Bu həmin zamanlarda məlum olmayan bəzi elementlərin mövcudluğunu və xassələrini qabaqcadan söyləməsidir. Həmin elementlər gələcəkdə qallium, skandium və germanium adlandırılmışdır. Beləliklə, kimyada elmi proqnozlaşdırma erası başlayır.

Dövri qanun və sistem bu üç elementin kəşfinə qədər elmi cəmiyyət tərəfindən qəbul olunmurdu. Bu kəşfdən sonra bəzi həll olmayan məsələlər qalmışdı. Elmdə yeni nailiyyətlər belə bir şübhələr doğurdu: Mendeleyev cədvəlində hər şey düzgündürmü?

Əsas çətinliklər kimyəvi reaksiyalara daxil olmayan təsir qazlarının və otuzdan çox radio elementlərin kəşfi idi (bunlara sistemdə vakant yerlər çatmırdı. Sonralar məlum oldu ki, bu, radium, torium, qurğuşun, bismut və s. elementlərin izotoplarıdır). Həmin dövrlərdə təbiətdə hidrogendən yüngül və urandan ağır elementlərin mövcud olub-olmaması məlum deyildi. Bundan başqa, nadir torpaq elementləri sahəsində anlaşılmazlıqlar var idi. Belə ki, heç kim bu elementlərin bir-birinə niyə belə oxşar olmasını izah edə bilmir, bu kimyəvi əkizlərdən neçə dənə olduğu məlum deyildi. Əsas isə, elementlərin xassələrinin dövri dəyişməsinin səbəbi məlum deyildi.

Atomun Rezerford-Bor modeli (1911-1913-cü illər) yarandıqdan sonra elementlərin xassələrinin ədədi qiymətcə elementin sıra nömrəsinə bərabər olan atom nüvəsinin yükünün (Z) dəyişməsilə dövri dəyişməsi sübut olundu. Bu yeganə **haldır ki, təbiətin fundamental qanunu kifayət qədər öz ifadəsini dəyişir; indi bu qanun belə ifadə olunur:**

Elementlərin və onların əmələ gətirdikləri birləşmələrin xassələri atom nüvələrinin yükündən dövri surətdə asılıdır.

Bununla da hidrogenlə uran arasında neçə element yerləşdiyini, yəni sistemin aşağı və yuxarı sərhədləri və kəşf olunmayan elementlərin sayı müəyyən olundu. Nəhayət, dövri sistem nəzəriyyəsi işlənib hazırlandı.

Həmin dövrdən Mendeleyev cədvəli heç bir prinsipial dəyişikliyə uğramayıb.

Dövri sistemin müxtəlif alimlər tərəfindən təklif olunmuş qrafik variantının sayı müəyyən olunmuşdur. Məlum olub ki, 500-dən çox variant mövcuddur. Bunlardan 4/5-ü cədvəl, qalanı isə həndəsi fiqurlar, riyazi əyrilər və s. formadadır. Əksər alimlər təklif etdikləri sistemdə yeni təkmilləşdirmələr aparmağa çalışırdılar. Amma onlardan çox az bir hissəsi buna nail olurdu. Sonda cədvəlin dörd növü praktik tətbiq tapdı: qısa, yarımuzun, uzun və pilləkənvari (piramidal) formaları. Bu formalardan hər biri öz üstünlüyünə malikdir. Bunlardan hansının daha üstün olmasını heç müzakirə etməyə ehtiyac yoxdur. Biz qısa formadan istifadə edəcəyik. Dövri sistemin əsas quruluş fraqmentləri – elementlərin dövrü və qruplarıdır. Sistemin ilk altı dövründəki bütün xanalar doldurulmuşdur, yeddinci dövr isə hələ tam doldurulmamışdır. Hər bir qrup əsas (A) və əlavə yarımqruplara (B) bölünür. Əsas yarımqruplarda yalnız ilk üç dövrün (Mendeleyev terminologiyasına görə kiçik dövrlər) elementləri olur. Öz nadir xassələrinə görə hidrogen müəyyən "sığınacağa" malik deyil, dövri sistemdə iki xanada – I A və VII A yarımqruplarında yerləşir. Birinci dövr istisna olmaqla, qalan bütün dövrlər qələvi metallarla başlayıb, təsirsiz qazlarla bitir. Bu, həqiqətən, Mendeleyev cədvəlinin "əlifbasıdır".

Dövri sistemin quruluşunda riyazi baxımdan bir harmoniya var. Hər bir dövrdəki elementlərin sayı natural ədədlərin kvadratının iki misli̇nə bərabərdir:

Dövr	Elementlərin sayı
1	$2 \cdot 1^2 = 2$
2	$2 \cdot 2^2 = 8$
3	$2 \cdot 2^2 = 8$
4	$2 \cdot 3^2 = 18$
5	$2 \cdot 3^2 = 18$
6	$2 \cdot 4^2 = 32$
7	$2 \cdot 4^2 = 32$

Sadə ədədlərin qarşısındakı iki ədədi dövri sistemin qurulmasında özünəməxsus "metronom" rolunu oynayır.

XX əsrin 20-ci illərində işlənib hazırlanmış dövri sistem nəzəriyyəsinə görə atomlarda təbəqə və yarımtəbəqələr mövcuddur və onlarda yerləşə bilən elektronların maksimal sayı $2n^2$ formulu ilə ifadə olunur (n – baş kvant ədədi adlanır, dövrün nömrəsinə uyğun gələn təbəqələrin nömrəsidir). Təbəqələr (səviyyələr) bəzən K, L, M, N, O, P, Q latın hərflərilə işarə edilir. Onlarda uyğun olaraq 2, 8, 18, 32, ... elektronlar yerləşə bilər. Hər bir təbəqə $s; p; d; f; g$ ... ilə işarə olunan yarımtəbəqələrdən (yarımsəviyyələrdən) ibarətdir. s-, p-, d-, f-yarımsəviyyələrində müvafiq olaraq maksimum 2, 6, 10, 14 elektron yerləşə bilər. Belə ki, yarımsəviyyələrdə maksimum yerləşə bilən elektronların sayı $2(2l+1)$ formulu ilə ifadə olunur. Burada, l – orbital kvant ədədidir (s-yarımsəviyyəsi üçün $l=1$, p üçün $l=2$ və d üçün $l=3$ və s.).

Hər bir sonrakı element üçün elektronların sayı bir vahid artır. Hər dövrdəki atomlarda isə yeni elektron təbəqəsi yarandığına görə sistemi ən sadə sxemlə qurmaq üçün dövr boyu təbəqələr maksimum tutumuna qədər dolurlar.

Bu hal birinci və ikinci dövrlərdə də müşayiət olunur. Üçüncü dövrün əvvə-



Görkəmli "rus alimləri" seriyasından 1951-ci ildə buraxılmış poçt markası.

Vaxtilə yarımsəviyyələri işarələmək üçün spektral xətlər seriyasının xüsusiyyətlərini əks etdirən ingilis adlarının ilk hərflərindən istifadə olunub: sharp – "kəskin", principial – "baş", diffuse – "dağılmış", fundamental – "əsas", g hərfi isə sadəcə olaraq əlifbada f-dən sonra gəlir.

D.İ.MENDELEYEV. "KİMYANIN ƏSASLARI"

"Təbiət qanunları istisnalara dözmür və bununla da o, qrammatika və insan tərəfindən edilən kəşflər, üsul və münasibətlər kimi qayda və qanunlardan aydın fərqlənir. Qanunu yalnız ondan çıxan nəticələr və bu nəticələrin təcrübi yoxlanılması ilə təsdiq etmək olar. Ona görə də, mən dövri qanunu görərək, özüm dövri qanunun doğru və ya səhv olduğunu göstərən məntiqi nəticələr çıxartdım".



D.İ.Mendeleyevin "Kimyanın əsasları" kitabının birinci nəşrinin titul vərəqi.

D.İ.Mendeleyevin "qısa forma" adlanan dövri cədvəli.

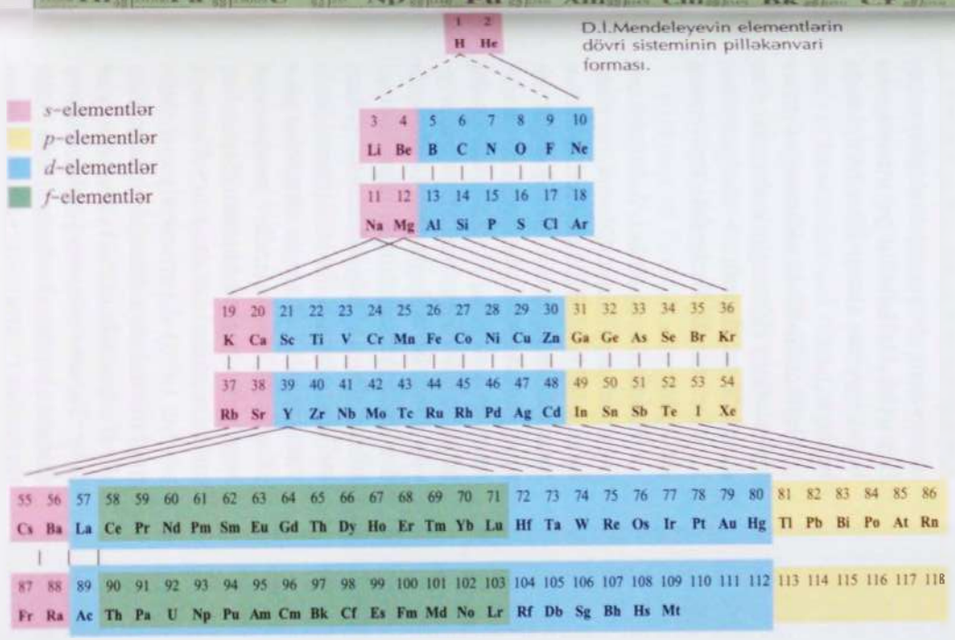
DÖVRLƏR	SIRALAR	QRUPLAR									
		A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII B		
1	1	1 H 1,0079 $1s^1$ Hidrogen						H	2 He 4,00260 $1s^2$ Helium		
2	2	3 Li 6,941 $2s^1$ Litium	4 Be 9,01218 $2s^2$ Berillium	5 B 10,81 $2s^22p^1$ Bor	6 C 12,011 $2s^22p^2$ Karbon	7 N 14,0067 $2s^22p^3$ Azot	8 O 15,9994 $2s^22p^4$ Oksigen	9 F 18,9984 $2s^22p^5$ Flüor	10 Ne 20,179 $2s^22p^6$ Neon		
3	3	11 Na 22,9898 $3s^1$ Natrium	12 Mg 24,305 $3s^2$ Maqnezium	13 Al 26,9815 $3s^23p^1$ Alüminium	14 Si 28,0855 $3s^23p^2$ Silisium	15 P 30,9738 $3s^23p^3$ Fosfor	16 S 32,06 $3s^23p^4$ Kükürd	17 Cl 35,453 $3s^23p^5$ Xlor	18 Ar 39,948 $3s^23p^6$ Arqon		
4	4	19 K 39,0983 $4s^1$ Kalium	20 Ca 40,08 $4s^2$ Kalsium	21 44,9559 Sc $3d^14s^2$ Skandium	22 47,88 Ti $3d^24s^2$ Titan	23 50,9415 V $3d^34s^2$ Vanadium	24 51,996 Cr $3d^54s^1$ Xrom	25 54,938 Mn $3d^54s^2$ Manqan	26 55,847 Fe $3d^64s^2$ Dəmir	27 58,9332 Co $3d^74s^2$ Kobalt	28 58,69 Ni $3d^84s^2$ Nikel
	5	29 63,546 Cu $3d^{10}4s^1$ Mis	30 65,38 Zn $3d^{10}4s^2$ Sink	31 Ga 69,72 $4s^24p^1$ Qallium	32 Ge 72,59 $4s^24p^2$ Germanium	33 As 74,9216 $4s^24p^3$ Arsen	34 Se 78,96 $4s^24p^4$ Selen	35 Br 79,904 $4s^24p^5$ Brom	36 Kr 83,80 $4s^24p^6$ Kripton		
5	6	37 Rb 85,4678 $5s^1$ Rubidium	38 Sr 87,62 $5s^2$ Stronsium	39 88,9059 Y $4d^15s^2$ İttrium	40 91,22 Zr $4d^25s^2$ Sirkonium	41 92,9064 Nb $4d^45s^1$ Niobium	42 95,94 Mo $4d^55s^1$ Molibden	43 [98] Tc $4d^55s^2$ Texnesium	44 101,07 Ru $4d^75s^1$ Rutenium	45 102,905 Rh $4d^85s^1$ Rodium	46 106,42 Pd $4d^{10}5s^0$ Palladium
	7	47 107,868 Ag $4d^{10}5s^1$ Gümüş	48 112,41 Cd $4d^{10}5s^2$ Kadmium	49 In 114,82 $5s^25p^1$ İndium	50 Sn 118,69 $5s^25p^2$ Qalay	51 Sb 121,75 $5s^25p^3$ Stibium	52 Te 127,60 $5s^25p^4$ Tellur	53 I 126,904 $5s^25p^5$ Yod	54 Xe 131,29 $5s^25p^6$ Ksenon		
6	8	55 Cs 132,905 $6s^1$ Sezium	56 Ba 137,33 $6s^2$ Barium	57 138,905 La* $5d^16s^2$ Lantan	72 178,49 Hf $5d^26s^2$ Hafnium	73 180,9479 Ta $5d^36s^2$ Tantal	74 183,85 W $5d^46s^2$ Volfram	75 186,207 Re $5d^56s^2$ Renium	76 190,2 Os $5d^66s^2$ Osmium	77 192,22 Ir $5d^76s^2$ İridium	78 195,08 Pt $5d^96s^1$ Platin
	9	79 196,967 Au $5d^{10}6s^1$ Qızıl	80 200,59 Hg $5d^{10}6s^2$ Civə	81 Tl 204,383 $6s^26p^1$ Tallium	82 Pb 207,2 $6s^26p^2$ Qurğuşun	83 Bi 208,980 $6s^26p^3$ Bismut	84 Po [209] $6s^26p^4$ Polonium	85 At [210] $6s^26p^5$ Astat	86 Rn [222] $6s^26p^6$ Radon		
7	10	87 Fr [223] $7s^1$ Fransium	88 Ra [226] $7s^2$ Radium	89 [227] Ac** Aktinium	104 [261] Rf $6d^27s^2$ Rezerfordium	105 [262] Db $6d^37s^2$ Dubnium	106 [266] Sg $6d^47s^2$ Siborgium	107 [264] Bh $6d^57s^2$ Borium	108 [277] Hs $6d^67s^2$ Hassium	109 [268] Mt $6d^77s^2$ Meytnerium	110 [281] Ds $6d^87s^1$ Darştadtium
	11	111 [272] Rg $6d^{10}7s^1$ Rentgenium	112 [285] $6d^{10}7s^2$	113 [284] $7s^27p^1$	114 [289] $7s^27p^2$	115 [288] $7s^27p^3$	116 $7s^27p^4$	117 $7s^27p^5$	118 [293] $7s^27p^6$		

*Lantanidlər (lantanoidlər)

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Sezium	Prazeodim	Neodim	Prometium	Samarium	Europium	Qadolinium	Terbium	Disprozium	Holmium	Erbium	Tulium	İtterbium	Lütesium

**Aktinidlər (aktinoidlər)

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



D.İ.Mendeleyevin elementlərin dövri sisteminin pilləkənvari forması.

Cədvəldə atom kütlələrinin müxtəlif dəqiqliklə verilməsi təbii nümunələrdəki element atomlarının izotoplarının müxtəlif miqdarda yayılması ilə bağlıdır. Bundan başqa bəzi geoloji nümunələrdə orta qiymətdən kənara çıxmalar böyük olur. Li, Kr, Sr, Pb kimi elementlər üçün Ar-in hətta beşqiymətli rəqəmə qədər dəqiqliklə təyininin heç bir mənası yoxdur. Yalqız elementlər adlanan və təbiətdə yeganə stabil (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi) və ya uzunömürlü (Th) nuklid şəklində olan elementlərin Ar-i böyük dəqiqliklə təyin olunmuşdur.
Heç bir stabil izotopu olmayan elementlərin Ar-i həmin elementi təbii obyektlərdən tədqiqat üçün kifayət qədər almaq mümkün olduqda yazılır (Th, Pa, U, Ra, As). Digər radioaktiv elementlər üçün kvadrat mötərizələrdə yalnız ən uzunömürlü izotoplarının kütlə ədədi yazılır. Z > 103 elementlər üçün ola bilər ki, uzunömürlü izotoplar məlum deyil.
D.İ.Mendeleyev dövri sistemin qısadövrlü forması ilə yanaşı uzundövrlü variantını da yaratmışdır. Uzundövrlü forma İUPAK tərəfindən əsas kimi qəbul olunmuşdur. İUPAK qrupları 1-dən 18-ə kimi ərəb rəqəmləri ilə nömrələməyi təklif edir. Dövri sistemin pilləkənvari forması N.Bor tərəfindən təklif olunmuşdur.

D.İ.Mendeleyevin dövri cədvəlinin uzundövrlü forması

DÖVRLƏR	QRUPLAR																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	
				104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	113	114	115	116	117	118

DMİTRİ İVANOVİÇ MENDELEYEV (1834-1907)



15 may 1903-cü ildə Lyubov Mendeleyevin nişanlısı Aleksandr Blok ona belə bir məktub yazmışdı: "Sənin atan bax necədir: o dünyada olan hər şeyi çoxdan bilir. O, hər şeyi dərk edir. Ondan heç nəyi gizlətmək olmaz. O, dərin biliyə malikdir. Onun biliyi dahiliyinə dəlalət edir, sadə insanlarda belə olmur". XX əsrin 20-ci illərinin əvvəllərində Lev Aleksandroviç Çuqayev yazırdı: "Dahiliyin və onun büruzə verməsinin bütün əlamətlərindən ikisi əsas göstəricidir: birincisi, elmin geniş sahələrini əhatə etmək və birləşdirmək qabiliyyəti və ikincisi, adi ölümə məhkum olunmuş adama bir-birindən uzaqda olan və əlaqəli görünməyən anlayış və faktların gözlənilməyən yaxınlaşmasına, fikirlərin kəskin sıçrayışına reaksiya vermək qabiliyyətidir".

Tam fərqli insanlar, şair və kimyaçı alimlər Dmitri İvanoviç Mendeleyevin dindar sifətini görürdülər. "O, hər şeyi dərk edir". XX əsrdə Rusiyada öz fəaliyyətinə görə ona yaxın gələ bilən mütəfəkkir yox idi. Avropa və Amerikanın elm dünyasının belə bir geniş rəğbətini qazanmış təbiətşünası yox idi. İşgüzar və dövlət dairələrində belə bir böyük avtoritet yox idi. Çuqayev onun maraq dairəsinə kimya, fizika, hidrodinamika, meteorologiyanın daxil olduğunu qeyd edirdi. O, kimyəvi texnologiyanı, "kimya və fizikaya yaxın olan" digərlərini yada salırdı. Çuqayev Mendeleyevi "Rusiyanın gələcəyini və problemlərini rəsmi hökumət nümayəndələrindən yaxşı görən və başa düşən, xalq təsərrüfatının öyrənilməsi sahəsində əsl mütəfəkkir" hesab edirdi. Mendeleyev üçün bu maraqlar təbii idi. O özünün tədqiqatlarında müxtəlif istiqamətliliyə görə "hər şey genetik əlaqəlidir" fikrinə gəlmişdi.

O, 1905-ci il iyulun 10-da gündəliyində yazırdı: "Cəmi dörd şey mənim adımla bağlıdır: dövri qanun, qazların elastikliyinin tədqiqi, məhlulların assosiasiya kimi başa düşülməsi və "Kimyanın əsasları". Bunlarla zaman Mendeleyevə hansı şərəf gətirib?

"Kimyanın əsasları" hələ onun yaşadığı zamanlarda səkkiz dəfə nəşr olunmuşdu (ilk dəfə 1868-1871-ci illərdə, səkkizinci dəfə 1906-cı ildə). Bu, təkcə dərslik deyil, həm də qırx ilə yaxın fasiləsiz tamamlanan və təkmilləşən kimyəvi biliklərin ensiklopediyasıdır. Həmin dövrdən bəri "Kimyanın əsasları" elm tarixçilərinin qiymətli sənədi olmuşdur.

1887-ci ildə Mendeleyev tərəfindən işlənib hazırlanmış məhlulların hidrat nəzəriyyəsi məhlulların klassik təsəvvürlərinin formalaşmasında xüsusi rol oynamışdır. Amma bu rol çox da əhəmiyyətli olmadı. ▶

lində *K*- və *L*- səviyyələri dolmuş olu (n=1 və n=2).

Bu məntiqlə yanaşsaq, üçüncü dövrün elementlərində m-təbəqələri tam dolmalıydı (n=3 və 18 elektron). Amma gördüyümüz kimi üçüncü dövrdə cəmi səkkiz element yerləşir. Ona görə də *d*-yarımsəviyyəsi tam boş olur. Dördüncü dövrdə (n=4) kalium və kalsiumda dördüncü *n* səviyyəsinin *s*-yarımsəviyyəsi elektronlarla dolur. Sonrakı on elementdə (skandiumdan sinkə qədər olan elementlər) əvvəlki üçüncü səviyyənin (n=3) *d*-yarımsəviyyəsi dolur. Dövrün sonrakı altı elementinin *N*-səviyyəsinin *p*-yarımsəviyyəsi dolur. Amma bu səviyyənin *d*- və *f*-yarımsəviyyələri boş qalır. Onlardan *d*-yarımsəviyyəsi beşinci, *f*- isə altıncı dövrdə dolmağa başlayır.

Beşinci dövrdəki elektron yarımsəviyyələrinin elektronlarla dolması dördüncü dövrə oxşardır: *d*- və *f*-yarımsəviyyələri sonrakı dövrlərdəki öz növbəsini gözləyir.

İlk dəfə olaraq altıncı *N* səviyyəsinin *f*-yarımsəviyyəsinin dolması baş verir. Həmin dövrün üçüncü elementi olan lantan *O*-təbəqəsinin (n=5) *d*-yarımsəviyyəsinə qəbul edir, sonra 58-ci elementdən başlayaraq 71-ci elementə qədər dördüncü, *N*-səviyyəsinin *f*-yarımsəviyyəsi dolur. Bu aralıqda olan 14 elementdən ibarət element ailəsi "lantanidlər" adlanır. Bu isə "lantandan sonra gələnlər" deməkdir. İUPAK "lantanoidlər", yəni lantana bənzərlər terminini təklif edir ("Çoxuşaqlı ailə" məqaləsinə ətraflı bax). Hafniumdan başlayaraq ənənəvi sxem davam edir: *P*-səviyyəsinin (n=6) *d*-yarımsəviyyəsi elektronlarla tədricən dolur, dövrün sonrakı altı elementində isə 6*p*-yarımsəviyyəsi dolur. Tamamlanmamış yeddinci dövrdə aktiniumdan sonrakı elementlərdə *P*-səviyyəsinin *f*-yarımsəviyyəsinin dolması baş verir. Bu elementlər "aktinoidlər" adlanır.

Dövrlərdəki atomlarda, Z-in qiymətinin artması ilə elektron konfiqurasiyaların ümumi dolma ardıcıllığı belədir: $1s\rightarrow2s\rightarrow2p\rightarrow3s\rightarrow3p\rightarrow4s\rightarrow3d\rightarrow4p\rightarrow$ $\rightarrow5s\rightarrow4d\rightarrow5p\rightarrow6s\rightarrow5d, 4f\rightarrow6p\rightarrow7s\rightarrow6d, 5f\rightarrow7p$.

Verilən ardıcıllıq sxemi kvant mexanikası metodları ilə izah olunur. Bu metodlarda təbəqə və yarımtəbəqə anlayışları "energetik səviyyə" və "yarımsəviyyə" anlayışları ilə əvəz olundu. Amma əvvəlki terminlər dövrilik anlayışını izah etmək üçün istifadə olunur.

Beləliklə, dördüncü dövrdən başlayaraq atomlarda elektron təbəqə və yarımtəbəqələrin "pilləli" dolması baş verir. Verilən elementdə hansı yarımsəviyyəsinin dolmasından asılı olaraq, o *s*-, *p*- və ya *f*- elementlərinə aid edilir. Verilmiş cədvəldə onlara uyğun olan xanalar müxtəlif rənglərlə verilmişdir: qırmızı (*s*), sarı (*p*), göy (*d*), yaşıl (*f*).

Kimyaçı və fiziklər, elm tarixçiləri və filosoflar dəfələrlə dövri sistemi tərifləmişlər. Görkəmli Amerika astronomu Xarlou Şepli (1885-1972) demişdir: "Yəqin ki, bu insan tərəfindən kəşf edilmiş ən kompakt və tam elmi biliklər yığımıdır".

Kimyəvi elementlər təbiətdə müxtəlif miqdarda yayılmışdır. Yer qabığının kütləcə 99%-dən çoxunu cəmi doqquz element təşkil edir (oksigen, silisium, alüminium, dəmir, kalsium, natrium, kalium, maqnezium və titan). Bu elementlərin hamısı dövri sistemin yuxarı hissəsində yerləşir. Burada həmçinin orqanogen elementlər – karbon, hidrogen, azot, oksigen yerləşir.

Sərbəst halda əksər elementlər otaq temperaturunda bərk maddələrdir. Brom və civə maye, hidrogen, azot, oksigen, flüor, xlor və təsirsiz qazlar qaz halındadır.

▶Mendeleyevin "fiziki nailiyyətlərinə" 70-80-ci illərdə rast gəlinir. Onu tam mənasında XIX əsrin ikinci yarısının dahi rus alimləri sırasına daxil etmək olar. O, bu dövrdə iki yüzə yaxın məqalə çap etdirmişdir. Bu işlərin 2/3-si qazların elastiklik qabiliyyətinə, meteorologiya problemlərinə, atmosferin yuxarı qatlarının temperaturunu ölçməyə sərf etmişdi. O atmosfer təzyiqinin hündürlükdən asılı olaraq dəyişməsini müəyyən etdi, barometrin orijinal konstruksiyasını işləyib hazırladı.

Fizik Mendeleyevin əsas nailiyyəti ideal qazın ümumi tənliyini çıxarmasıdır (1874-cü il). Bu tənlik ilk dəfə fransız fiziki və mühəndisi Benua Pol Emil Klapeyron (1799-1864) tərəfindən 1834-cü ildə təklif edilmişdi. Mendeleyev bu tənliyə R universal qaz sabitini daxil etmişdi. Nəticədə, tənlik müasir ifadəsini almışdı: $pV=nRT$, burada n – maddə miqdarıdır.

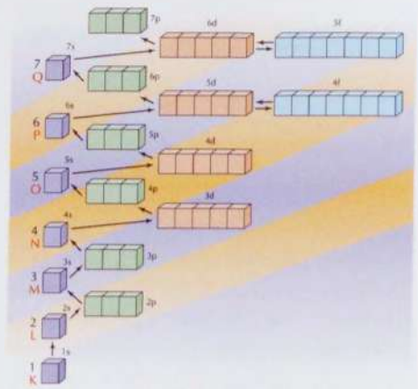
Mendeleyev 1892-ci ildə çəki və çəki daşları nümunələrinin Deposunun müdiri olur (sonralar – baş ölçü və çəki palatası) və kimya üzrə təcrübi tədqiqatları faktiki olaraq dayandırır. O, Rusiyada metr sisteminin daxil olmasının aktiv tərəfdarı kimi çıxış edir. O, kütlə və uzunluq etalonlarının hazırlanması və yoxlanılmasına xüsusi diqqət verir. Beləliklə, Rusiya metrologiyası sahəsində möhkəm təməl qoyur. Çəkinin dəqiqliyini artırmaq Mendeleyevin əsas tədqiqat problemi olmuşdur. O, tərəzilərin konstruksiyasının təkmilləşməsi sahəsində böyük işlər gördü. Bu praktik cəhətdən çox vacib iş idi. Obrazlı şəkildə desək, bu, "aysberqin suyun üzərindəki hissəsidir".

Mendeleyev dəqiq ölçmələrə böyük əhəmiyyət verirdi, ona görə ki, o, ümumdünya cazibəsinin səbəbini və kütlənin təbiətini başa düşməyə yollar axtarırdı. O öz məqaləsində bu problemi dəfələrlə qaldırmışdı: "Bir-birinə təsir edən kütlələrin mənasını bilməsək, kimya yalnız tarixi əhəmiyyətə malik olar. Kütlənin və ya maddə miqdarının nə olduğunu mənim başa düşdüyüm qədər hələ hamı bilmir". O bu fikri də inkişaf etdirirdi: "Maddənin kütləsi cazibə, yaxın məsafədə cəzbetmə və digər başqa hadisələrlə birbaşa bağlıdır. Kimyəvi qüvvələrin kütlədən asılı olmadığını fikirləşmək olmaz. Bu asılılıq ona görə baş verir ki, bəsit və mürəkkəb cisimlərin xassələri onları təşkil edən atomların kütlələrindən asılıdır". O bu sözləri ölümündən az əvvəl yazmışdı. O, 1869-cu ildə təsdiq edirdi: "Biz cazibə və kütlənin səbəbini, elementlərin təbiətini bilmədiyimizə görə, dövri qanunun səbəbini bilməməyimiz təəccüblü deyil".

Mendeleyev gündəlik qeydlərində dövri qanunu birinci yerdə yazmışdır: "Göründüyü kimi, gələcək dövri sistemi dağıtmaqla hədələmir, yalnız dəyişilməyi və inkişafı vəd edir". Alimin bu əminlikləri XX əsrdə dəfələrlə təsdiq edildi. Dövri qanun və dövri sistemin bütün dərinlikləri onların fiziki izahından sonra müəyyən olundu.

Mendeleyev kimyanı kimyəvi elementlər haqqındakı elm qəbul edirdi. Bu təyinat "vətəndaş hüququdur". Nə qədər ki, elementlər xaotik yığım şəklində idi, lazımi kimi nizamlı sistem şəklində düzülməmişdi, kimya dövrilik haqqında Mendeleyev təliminə görə aldığı dəyəri ala bilməzdi.

Atomda elektron səviyyə və yarımsəviyyələrinin dolma ardıcıllığı.



Qədimdən elementləri, aralarında kəskin sərhədin olmamasına baxmayaraq, metal və qeyri-metallara bölürlər. *s*- (hidrogen və heliumdan başqa) *d*- və *f*-elementlərinin hamısı metallardır. *p*-elementlərindən onu metal, qalanları isə qeyri-metallardır (qeyri-metallara 1*s* elementlərindən hidrogen və helium da daxildir). Əsas yarımqruplarda yalnız *s*- və *p*- elementləri, əlavə yarımqruplarda isə *d*-elementləri yerləşir. Əsas yarımqrup elementlərində xarici, əlavə yarımqrup elementlərində isə xaricdən əvvəlki elektron təbəqəsi dolur. *F*-elementlərinin yerləşmə problemi (lantanoid və aktinoidlər) Mendeleyev cədvəlinin formasından asılı olaraq müxtəlif cür həll olunur. Lantanoidlər öz xassələrinə görə III *B*-yarımqrupa uyğun gəlir. Çox böyük fərqlər olmasına baxmayaraq, aktinoidlər də bunların "ayağına yazılır".



D.İ.Mendeleyev tərəfindən kəşf olunmuş tərəzilər.

Əsas yarımqruplardakı elementlərin xassələrinin dəyişmə xüsusiyyətləri bu kitabın uyğun məqalələrində yazılmışdır. Kiçik (birinci-üçüncü) və böyük (dördüncü-yeddinci) dövrlərdə *Z* artdıqca xassələr müxtəlif formada dəyişir. Birinci dövrdə yalnız iki element – H və He var. Heliumun tamamlanmış *K*-təbəqəsi çox davamlıdır və onun tam kimyəvi inertliyi bununla izah olunur. İkinci (Li-Ne) və üçüncü (Na–Ar) dövrlərində metallıq xassəsinin azalması və qeyri-metallıq xassəsinin artması baş verir. Ne və Ar-ın davamlı səkkiz elektronlu təbəqələri onların birləşmə əmələ gətirməməsinə səbəb olur. Dördüncü (K–Kr) və beşinci (Rb–Xe) dövrlərdəki *s*- və *p*-elementləri 10 keçid metallarla, *d*-elementlərlə "calaq" olunub.

Böyük dövrlərdə elementlərin metallıq xassələrinin qeyri-metallıq xassələrə keçməsi tədricən baş verir. Ağır təsir qaz atomlarında xarici təbəqədəki *s*- və *p*- elektronları vakant *d*-orbitallarına keçə bilər. Ona görə də bu elementlərin, xüsusən də ksenonun bir çox birləşmələri alınmışdır. Altıncı dövrdə (Cs–Rn) yalnız radon qeyri-metallara aid edilir. Artıq astatda aydın metallıq xassələri müşahidə olunur. Nəhayət, yeddinci dövrdə (Fr–118) yalnız son element qeyri-metal ola bilər. Beləliklə, bu iki dövrdə metallıq xassələri daha üstünlük təşkil edir.

Bütün kimyəvi elementlər günəş sisteminin yaranmasından çox əvvəllər nüvə sintezinin kosmik prosesləri nəticəsində əmələ gəlmişdir. Yerdə olan elementlər yaranma mənbəyinə görə fərqlənirlər. Stabil və ya uzunömürlü izotoplu radioaktiv elementlər (torium və uran) ilkin elementlər adlanır. Radioaktiv "ailəyə" daxil olan təbii radioaktiv elementlər ikincili elementlər adlanır. Həmin izotopların yarımparçalanma dövrləri bizim planetin yaşından çox kiçikdir. Ona görə də onların ilkin "ehtiyat miqdarları" yox olmuşdur. İndi bu elementlər uran və toriumun ardıcıl radioaktiv parçalanmalarının məhsulu kimi daim alınırlar.

Dövri sistem atom-molekul təliminin inkişafında vacib bir mərhələ oldu. Onun sahəsində "kimyəvi elementin" müasir təsəvvürləri yarandı, bəsit maddələr və birləşmələr haqqındakı təsəvvürlər dəqiqləşdirildi.

HİDROGEN – ƏN BİRİNCİDİR

XVI-XVIII əsrin kimyaçılarının işlərində adi hava ilə partlayıcı qarışıq əmələ gətirən "yanar" və ya "alışan hava" haqqında məlumatlar verilirdi. Onu bəzi metallara (dəmir, sink, qalay) duru turşu məhlulları (sulfat və ya xlorid turşusu) ilə təsir etməklə alırdılar. Bu qazın xassələri haqqında ilk məlumatları H.Kavendiş yazmışdır. O bu qazın sıxlığını təyin etdi və onun havada yanmasını öyrəndi. Amma onun flogiston nəzəriyyəsinə tərəfdar olması baş verən proseslərin mahiyyətini başa düşməyə mane oldu. Kavendiş "yanar havanı" (hidrogeni) təmiz flogiston – yandıqda və ya turşularda həll olduqda kütləsini itirən, görünməyən substansiya kimi qəbul etdi. Həmin dövrdə metalları tərkibində flogiston olan və turşularla təsir edildikdə ondan azad olan mürəkkəb maddə kimi qəbul edirdilər.

Kimyanın sonrakı inkişafı bu nəzəriyyənin səhv olduğunu göstərdi. İndi hamıya məlumdur ki, hidrogen turşuların tərkibinə daxildir, metallar isə bəsit maddələrdir. Amma həmin dövrdə kəşf edilmiş hidrogenin alınma üsulu indiyə kimi laboratoriyada istifadə olunur. Bunun üçün Kipp aparatına sink çubuqlar atılır və üzərinə 20%-li sulfat turşusu tökülür:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO4 + H_2\uparrow.$$

A.L.Lavuazye 1779-cu ildə su buxarını içərisində dəmir qırıntıları olan və közərənə qədər qızdırılmış dəmir borudan keçirməklə hidrogen almışdır. Közərmə temperaturunda (800°C) dəmir su buxarı ilə reaksiyaya daxil olur və hidrogen ayrılır: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$.

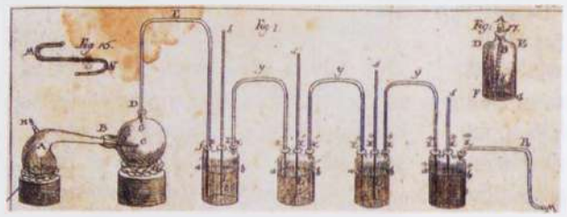
Həmçinin, Lavuazye "qızmar havanın" oksigenlə reaksiyasından su əmələ gəldiyini sübut etdi, belə ki, qazlar 2:1 həcm nisbətində qarşılıqlı təsirdə olur. Bununla alim suyun tərkibinin H_2O olduğunu müəyyən etdi. Lavuazye və onun həmkarları elementin adını – hydrogenium – yunan sözləri "hidros" – "su" və "qennao" – "doğururam" sözlərindən götürmüşlər. Rus sözü "vodorod", yəni "su doğuran" latınca adının tam tərcüməsidir.

Hidrogen ən geniş yayılmış kimyəvi elementlərdən biridir. Yer qabığında demək olar ki, yalnız birləşmələr şəklində rast gəlinir: neftin, təbii qazın, daş kömürün, bəzi minerallarının tərkibinə daxildir. Sərbəst halda çox kiçik miqdarda vulkanik qazların tərkibində, həmçinin üzvi maddələrin mikroorqanizmlərlə parçalanma məhsulları ara-

> Hidrogen ilk baxışdan havadan heç də fərqlənməyən qaz kimi görünür. Ona görə də Paraselsin bəzi metalların sulfat turşusuna təsir etdikdə havayabənzər maddənin əmələ gəlməsini və havadan fərqli olmamasını kəşf etməsi təbiidir. Həqiqətən də, hidrogen hava kimi rəngsiz və iysizdir, amma yaxından onun xassələrilə tanış olduqda onun havadan tam fərqli olduğu aydın olur.
>
> *D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"*

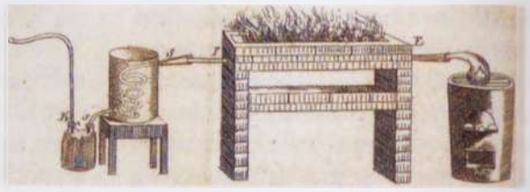


Kipp aparatı. 1862-ci ildə niderlandlı müəssisə sahibi Petrus Yakob Kipp (1808-1864) hidrogeni almaq və onun axınını nizamlamaq üçün qurğu yaratdı. Reaksiya qarışığında prosesi sürətləndirmək üçün bir neçə $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mis kuporosu kristalları atırlar. $Zn+CuSO_4= =ZnSO_4+Cu$ əvəzləmə reaksiyası üzrə ayrılan mis sinkin üzərinə çökür və onlar qalvanik cüt əmələ gətirir.



Turşuların metallara təsiri (1) və suyun parçalanması ilə (2) hidrogenin alınması cihazları. A.L.Lavuazyenin "Antiflogiston kimyasının əsasları" kitabından. 1792-ci ilin nəşri.

A retortasında qaynamaya qədər qızdırılmış su buxarı manqalda közərdilmiş dəmir borudan EF buraxılır. Alınan hidrogen *K* qabında suyun üzərinə yığılır. Reaksiyaya daxil olmayan su buxarı *S* soyuducusunda soyudulur, su *K* qabında kondensləşir.





Su molekulunun quruluşu.

sında rast gəlinir. Əlbəttə ki, hidrogenin ən tanınmış birləşməsi onun oksidi – sudur. Alimlərin hesablamalarına görə Yerdə $1{,}4 \cdot 10^{18}$ *t* səth suları və atmosferdə $1{,}3 \cdot 10^{13}$ *t*-a yaxın buxar şəklində su var. Yeraltı suların ehtiyatı da genişdir.

Bundan başqa, hidrogen Kainatda ən geniş yayılmış elementdir. Günəş və digər ulduzlarda şüalanan enerji hidrogen nüvəsinin iştirakı ilə gedən nüvə reaksiyaları nəticəsində əmələ gəlir.

Hidrogen elementi bir neçə izotop əmələ gətirir: nisbi atom kütləsi 1 olan adi hidrogenlə (onu protium adlandırırlar, ^1H) yanaşı, Yerdə onun iki ağır izotopuna – deyterium (^2H və ya D) və tritiuma (^3H, T) rast gəlinir. Təbii hidrogendə deyteriumun miqdarı çox kiçikdir. 100 min hidrogen atomundan yalnız biri deyterium atomudur. Bu izotop 1931-ci ildə maye hidrogenin buxarlandırılması zamanı ayrılmışdır. Radioaktiv tritium atomundan təbiətdə daha azdır – hər $10^{18} \cdot {}^1H$ atomuna təqribən bir tritium atomu düşür. Bu yaxınlarda hidrogenin ifrat ağır izotopları – ^4H və ^5H qeydə alınmışdır.

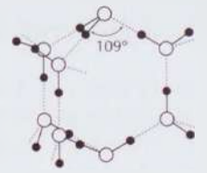
Hidrogen rəngsiz, iysiz və dadsız qazdır, suda pis həll olur. O, havadan 14,5 dəfə yüngüldür. Hidrogen ən yüngül qazdır. Ona görə də əvvəllər aerostatları və dirijablları hidrogenlə doldururdular.

-253°C temperaturda hidrogen mayeləşir. Maye hidrogen rəngsizdir və məlum olan mayelərdən ən yüngülüdür. 1 ml-i 0,1 mq-dan kiçik kütləyə malikdir. -259°C-də maye hidrogen bərkiyir və rəngsiz kristallara çevrilir. Bəzi tədqiqatçılar belə hesab edirlər ki, hidrogeni çox yüksək təzyiq altında sıxmaqla metal parıltısına və elektrik keçiriciliyinə malik olan metala çevirmək olar (əbəs yerə bu element qələvi metallarla bir qrupda yerləşdirilməyib). Amma hələlik hidrogen metalını almaq mümkün olmayıb.

H_2 molekulları çox kiçik olduqlarına görə nəinki kiçik məsamələrdən, hətta metalın içərisindən keçir. Bəzi metallar, məs., nikel və ya palladium çox böyük miqdarda hidrogen uda bilər və onu atomar şəklində kristal qəfəsin boşluqlarında saxlaya bilər. 250°C-yə qədər qızdırılmış palladium folqası hidrogeni sərbəst buraxır: bundan istifadə edərək hidrogeni digər qazlardan tam təmizləyirlər.

H_2 kimi deyterium da normal şəraitdə qazdır və D_2 molekullarından təşkil olunub. Adi hidrogenə nisbətən o, daha yüksək qaynama temperaturuna (-249°C) malikdir.

Deyterium oksid – ağır su D_2O xarici görünüşcə adi suya oxşayır, xassəsinə görə bir az fərqlənir. Atmosfer təzyiqində D_2O 101,4°C-də qaynayır, daha böyük sıxlığa malikdir (20°C-də 1,1 q/sm^3) və az uçucudur. Əksər reaksiyalar ağır suda adi suya nisbətən yavaş gedir və bu xassə həmin reaksiyaların mexanizminin öyrə-



Buzun quruluşu ($(H_2O)_8$ fraqmentləri maye suda saxlanılır. H_2O molekullarının bir hissəsi bu aqreqatların daxilinə düşür, ona görə də suyun sıxlığı buzun sıxlığından çox olur.

HİDROGEN PEROKSİD

Demək olar ki, hər evdə aptek qutusunda 3%-li perekis məhlulu – hidrogen-peroksid H_2O_2 var. Bundan yaraların dezinfeksiyası, qanaxmanın qarşısını almaq üçün istifadə olunur. Bu preparatın təsir mexanizmi necədir? Qan plazmasının tərkibinə daxil olan katalaza fermenti (dəmiri olan zülal) peroksidin katalitik parçalanmasına səbəb olur:

$$2H_2O_2=2H_2O+O_2\uparrow.$$

Bu zaman ayrılan oksigen mikroorqanizmləri öldürür və damarları tutur, qanaxmanın qarşısını alır. Maraqlıdır ki, peroksidin parçalanma reaksiyası məhlula keçid metallarının bəzi birləşmələrini, məs., manqan(IV) oksid MnO_2, kalium-dixromat $K_2Cr_2O_7$ əlavə etdikdə sürətlənir.

Təmiz hidrogen-peroksid ərimə temperaturu –0,41°C olan rəngsiz mayedir; o su ilə istənilən nisbətdə qarışır, etil spirtində və efirdə həll olur. H_2O_2 yalnız qaranlıqda və qarışıqlar olmadıqda davamlıdır: keçid metallarının ionlarının az bir miqdarı onun partlayışa aparan parçalanmasına səbəb ola bilər. Sənayedə adətən perhidrol adı ilə 30%-li peroksid məhlulu istehsal olunur. Amma onunla da ehtiyatlı rəftar etmək lazımdır: perhidrol dəriyə düşdükdə yanıq əmələ gətirir. Əgər siz bilmədən perekis məhlulu udmusunuzsa, çoxlu su içmək, qusmaq üçün dərman qəbul etmək və həkimə müraciət etmək lazımdır.

Hidrogen peroksiddə valentliklə oksidləşmə dərəcəsi üst-üstə düşmür. Onda oksigen atomları iki kovalent rabitə əmələ gətirir, yəni ikivalentlidirlər. Əgər onların formal yüklərini (oksidləşmə dərəcələrini) hesablasaq – 1: $H_2^{+1}O_2^{-1}$ alarıq: ona görə də o, həm oksidləşdirici:

$$H_2O_2^{-1}+2KI+H_2SO_4=I_2+K_2SO_4+2H_2O^{-2},$$

həm də reduksiyaedici ola bilər:

$$2KMnO_4+5H_2O_2^{-1}+3H_2SO_4=2MnSO_4+5O_2^0+K_2SO_4+8H_2O.$$

Sudakı hidrogen aktiv metallarla əvz olunduğu kimi, hidrogen-peroksiddən də metal-peroksidləri; məs., kalsium-peroksid hidratını almaq olar:

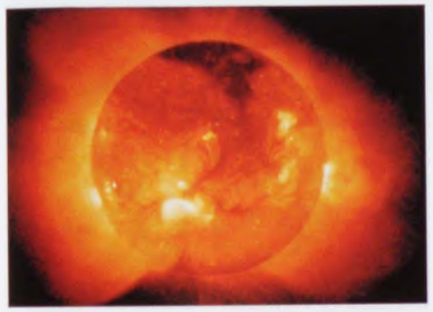
$$Ca(OH)_2+H_2O_2+6H_2O=CaO_2 \cdot 8H_2O.$$

GURULDAYICI QAZ

Hidrogen havanın oksigenilə partlayıcı qarışıq – guruldayıcı qaz əmələ gətirir. Ona görə də hidrogenlə işləyən zaman xüsusi təhlükəsizlik qaydalarına riayət etmək lazımdır. Onu yandırmazdan əvvəl təmizliyini yoxlamaq lazımdır. Bunun üçün hidrogen kiçik sınaq şüşəsinə doldurulur (hidrogen havadan yüngül olduğu üçün sınaq şüşəsini başıaşağı tutmaq kifayətdir) və alova yaxınlaşdırılır. Təmiz hidrogen demək olar ki, tam səssiz yanır, hava ilə qarışığı isə xarakterik yüksək səsli partıltı ilə yanır. Guruldayıcı qazın sınaq şüşəsində partlaması təcrübəni aparan üçün təhlükəli deyil, amma qalın şüşəli yastıdibli kolba, stəkan və ya qab götürülərsə, o, ciddi yaralana bilər.

Fransız kimyaçısı, Paris Elm Muzeyinin direktoru Pilatro de Rozenin (1754-1785) başına belə bir hadisə gəlib. Nədənsə o, hidrogenlə tənəffüs etmək qərarına gəlib. Ona qədər heç kəs belə bir təcrübə etməmişdir. O, heç bir effekt hiss etmədikdə, ağ ciyərində hidrogenin olub-olmadığına əmin olmağı qərara alıb. O, yenidən bu qazla dərindən tənəffüs etmiş və sonra şamın alovuna nəfəs vermişdir. O, alovun alışmasını gözləyirdi. Amma hidrogen onun ciyərində hava ilə qarışdığından güclü partlayış baş vermişdir. Roze keçirdiyi hissləri belə xarakterizə edirdi: "Mənə elə gəldi ki, bütün dişlərim yerli-dibli kökündən çıxdı". O, az qala həyatına son qoyacağı bu təcrübədən razı qaldı.

Bu alimin yeganə cəsur hərəkəti deyildi. O, 1783-cü ilin noyabrında dünyada ilk dəfə olaraq (ordu zabiti markiz d'Areandanın müşayiəti ilə) hava şarında səyahət etməyə cürət etdi. Nəhayət, risklərdən biri onun həyatına son qoydu. 1785-ci ilin iyununda Roze La-Manş boğazını uçub keçməyi qərara aldı, amma hidrogen və isti hava qarışığı ilə doldurulmuş şar partladı və onu müşayiət edən alim Pyer Romen ilə birlikdə həlak oldu. İndi isti hava və heliumun təhlükəsiz qarışığı ilə doldurulmuş hava şarları Rozenin adını daşıyır.



Rentgen diapazonunda Günəş. Şəkildə görünən qığılcımlar güclü partlayışlardır. Bu zaman nüvə reaksiyaları baş verir:
$^1H + {}^2H \rightarrow {}^3He$; $^1H + {}^3H \rightarrow {}^4He + {}_0^1n$.

HİDROGEN AYRILMA ANINDA

Atomar hidrogen H_2 molekulundan daha qüvvətli reduksiyaedicidir. Onu molekulyar hidrogeni qızdırmaqla almaq olarmı? Məlum olmuşdur ki, H_2 molekulu o qədər davamlıdır ki, hidrogen molekulu yalnız 2000°C-yə yaxın temperaturda atomlara parçalanmağa başlayır (termiki dissosiasiya). Bu qazla laboratoriya şəraitində həmin temperaturda işləmək praktiki olaraq mümkün deyil.

Suyun natrium amalqaması ilə parçalanmasından, həmçinin aktiv metalların (xüsusi halda sink) turşularla reaksiyasından alınan hidrogenin molekulyar hidrogendən daha qüvvətli reduksiyaedici olması çoxdan məlum idi. O, adi temperaturda əksər keçid metalların duzunu aşağı oksidləşmə dərəcəsinə qədər reduksiya edə bilir. Məs., xrom(III) xloridi xrom(II) xloridə:

$$2CrCl_3 + 2Zn + 2HCl = 2CrCl_2 + 2ZnCl_2 + H_2\uparrow.$$

Əgər məhluldan balondakı və ya Kipp aparatında alınan hidrogeni keçirsək, reduksiya baş verməz. Bu onunla izah olunur ki, reaksiya zamanı birbaşa əmələ gələn hidrogen az miqdarda atomar hidrogen saxlayır. Məhz, o ilk növbədə sinkin səthində ayrılır, sonra isə oradaca birləşərək molekul əmələ gətirir: $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + 2[H]$, $2[H] = H_2\uparrow$.

Belə aktiv hidrogen ayrılma anındakı hidrogen adlanır (*lat.* "in statu nascendi").

Qələvi və qələvi torpaq metallarının hidridləri ion kristal qəfəsə malikdir. Onların qəfəslərinin düyün nöqtələrində metal və H^- hidrid ionları yerləşir. Laboratoriyada reduksiyaedici kimi adətən kompleks hidridlər – litium alüminium hidrid $LiAlH_4$ və natrium borhidrid $NaBH_4$ istifadə olunur.

nilməsində tətbiq olunur. Ağır suyun əsas istehlakçısı onun neytronların yavaşıdıcısı kimi tətbiq olunduğu nüvə texnikasıdır.

Hidrogen – kimyəvi reaksiyalara asan daxil olan aktiv maddədir. Onun yanması zamanı böyük miqdarda istilik ayrılır, reaksiyanın yeganə məhsulu isə sudur: $2H_2+O_2=2H_2O$. Belə bir ekoloji təmiz yanacağı ancaq arzulamaq olar. Hidrogen qazı ilə işləməyin çox böyük riski, həmçinin onun saxlanılmasının çətin olması hidrogen energetikasının inkişafının qarşısını alır.

Qızdırıldıqda qara rəngli mis oksid tozu hidrogen ilə misə qədər reduksiya olunur: $CuO+H_2=Cu+H_2O$. Bu üsulla dəmir oksidi Fe_2O_3, volfram oksidi WO_3, kadmium oksidi CdO, qurğuşun oksidi PbO və bəzi başqalarını da metala qədər reduksiya etmək olar. Əksər qeyri-metalların və aktiv metalların oksidləri CaO, Al_2O_3 və b. hidrogenlə reaksiyaya daxil olmur.

Hidrogen oksidləşdirici kimi də iştirak edə bilər. Belə ki, o, aktiv metallarla reaksiyaya daxil olaraq hidridlər – duzlar kimi qurulmuş ion tipli birləşmələr əmələ gəlir: $Ca+H_2=CaH_2$ (kalsium-hidrid). Bu reaksiya kalsiumu 400–500°C-də hidrogen axımında qızdırmaqla aparılır. Hidridlər boz rəngli tozlardır, su ilə parçalanır: $CaH_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2H_2\uparrow$.

Hidrogen ammonyak, metanol, hidrogen-xlorid sənayesində, bitki yağlarının hidrogenləşməsində (marqarin alınmasında), oksidlərdən metalların reduksiyasında (molibden, volfram, indium) istifadə olunur. Hidrogen-oksigen alovu ilə (3000°C) çətin əriyən metalları və ərintiləri qaynaq və kəsmək üçün istifadə olunur. Maye hidrogen raket yanacağıdır.

Sənayedə hidrogen duzların suda məhlulunun elektrolizindən (məs., NaCl, Na_2SO_4), həmçinin bərk və qaz yanacağının – kömür (C) və təbii qazın (metan, CH_4) konversiyasından (*lat.* "konversio" – "çevrilmə", "dəyişmə" deməkdir) alınır:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$
$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

Konversiya prosesi 1000°C-də katalizator iştirakında baş verir. Bu zaman alınan qaz sintez – qaz adlanır.



Bir vaxtlar nəhəng hava gəmiləri - dirijablar hidrogenlə doldurulurdu.

ŞİDDƏTLİ METALLAR. Li, Na, K, Rb, Cs, Pr.

Çox qədimdən kül əsas kimyəvi məhsul olmuşdur. Külün su ilə qaynadılmasından alınan yaxşı köpüklənən məhlul insan tərəfindən yaradılmış ilk yuyucu maddə idi. İnsanlar orta əsrlərdə küldən onun məhlulunu köpükləndirən maddələri – soda və potaşı ayırdılar (indi artıq sodanın natrium-karbonat, potaşın isə kalium-karbonat olduğu məlumdur). Bu iki duz uzun müddət külün müxtəlif növləri kimi adlandırılmışdır: oduncağın, samanın, qamışın və qıjının yanmasından sonra qalan kül potaş və ya kali (belə küllər kaliumla zəngindir), digər ot bitkilərinin külləri soda və ya natron (onda natrium duzları çoxdur) adlanır.

Rusiyada potaş istehsalı hələ XI əsrdə aparılırdı. Samanın və ya oduncağın yanmasından alınan kül su ilə işlənilir, alınmış məhlul süzüldükdən sonra buxarlandırılır. Quru qalıqda kalium-karbonatla yanaşı kalium-sulfat, K_2SO_4, soda və kalium-xlorid KCl olur.

Potaşdan fərqli olaraq, soda (natron) təbiətdə, məs., Misirin natron göllərində rast gəlinir. Qədim misirlilər təbii sodanı balzamlaşmada, qalın kətanın rəngsizləşməsində, yemək bişirilməsində, rəng və şirələrin hazırlanmasında istifadə etmişlər. Böyük Pliniy Nilin deltasında çay suyundan soda (onda kifayət qədər qarışıqlar olur) alınması haqda yazırdı. Bitki külündən alınan sodada böyük miqdarda (80%-ə qədər) digər duzlar olur. Tərkibində kömür qarışığı olduğundan satışdakı iri parçalar şəklində olan soda boz və ya hətta qara rəngli olur.

Soda və potaş arasındakı kimyəvi fərqi tam olaraq 1758-ci ildə alman kimyaçısı Andreas Sigizmund Marqqraf (1709–1782) müəyyən etmişdir. 1807-ci ildə Hemfri Devi natrium-hidroksid və kalium-hidroksidin ərintisini elektroliz etməklə natrium və kalium metalını ayırmışdır.

XIX əsrdə litium, rubidium və sezium kəşf edilmişdir. Alman alimləri Robert Vilhelm Bunzen və Qustav Robert Kirxhof (1824–1887) 1860–1861-ci illərdə alümosilikatları spektral analiz edərkən, onlarda iki yeni elementin olduğunu müəyyən etmişlər. Spektrin ən güclü xətlərin rənginə görə onlardan biri rubidium (*lat.* "rubidus" – "tünd qırmızı"), digəri sezium (*lat.* "caesius" – "mavi") adlandırılmışdır.

Bu elementlər sərbəst halda yüngül metallardır, nəm havada asan oksidləşir, adi temperaturda suyu parçalayır. Reaksiyalarda natriuma oxşar olan metallar ***qələvi metallar*** adlanır.

D.İ.Mendeleyev "Kimyanın əsasları"

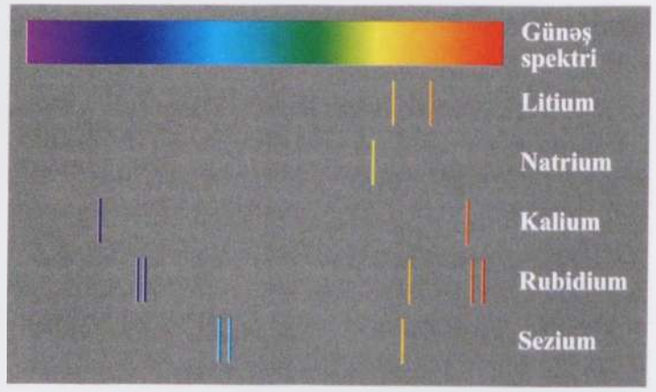
QƏLƏVİ METALLARIN XASSƏLƏRİ

Qələvi metallar gümüşü-ağ rəngli (litium, natrium, kalium, rubidium) və ya sarımtıl (sezium) rəngli, metal parlaqlığına, aşağı ərimə və qaynama temperaturuna malik maddələrdir. Lehimlənmiş ampulda yerləşən sezium ovucda asan əriyir ($t_{ər}$=29°C), natrium isə 98°C-də maye hala keçir.

Qələvi metalların hamısı olduqca aktiv maddələrdir. Litium və natrium havada ani olaraq, oksigen birləşmələrinin sıx qatı ilə örtülür, onlar yalnız qızdırıldıqda, kalium, rubidium və sezium isə adi temperaturda yanırlar. Ona görə də qələvi



Sezium, rubidium, kalium və natrium olan ampulalar (soldan sağa).



Günəşin və qələvi metalların spektrləri.

metallar kerosin altında və ya lehimlənmiş qablarda saxlanılır. Onların havada yanma məhsulları (litium istisna olmaqla) oksidlər deyil, peroksidlər (natrium halında) və nadperoksidlərdir (kalium, rubidium və sezium). Bu elementlər tipik metallardır. Onların atomlarında xarici səviyyədə yalnız bir elektron (ns^1) var. Onlar bu elektronu asanlıqla itirərək inert qazın elektron konfiqurasiyasına malik müsbət yüklənmiş ona çevrilirlər. Sıra nömrəsi artdıqca metalların reduksiyaedicilik qabiliyyəti artır. Buna onların su ilə qarşılıqlı təsiri misalında əmin olmaq olar. Qələvi metalların hamısı sudan hidrogeni sıxışdırıb çıxarır və qələvi əmələ gətirirlər: $2M + 2H_2O = 2MOH + H_2\uparrow$. Litium ilə bu reaksiya sakit gedir. Natrium parçası suya düşdükdə onun səthində sürətlə hərəkət edir. Reaksiya zamanı ayrılan istiliyin hesabına o, tez-

$2Na + O_2 = \underset{\text{natrium-peroksid}}{Na_2O_2}$

$M + O_2 = \underset{\text{super oksid}}{MO_2}$

(M = K, Rb, Cs).

Qələvi metalların birləşmələri alovu xarakterik rəngə boyayır. Litium duzu alovu kərpici qırmızı rəngə, natrium duzu sarı rəngə, kalium duzu bənövşəyi rəngə, rubidium və sezium açıq çalarlı bənövşəyi rəngə boyayır.



liklə əriyir, damcıya çevrilir, su ilə reaksiyaya girərək öz ölçüsünü kiçildir. Onu pinsetlə qabın divarına sıxsaq və ya suya filtr kağızı qoysaq, damcı kimi alovlanar və açıq sarı rəngli alovla yanar. Kalium suya düşən kimi yanır, rubidium və sezium su olan qaba düşən kimi alışır.

Onlar əksər qeyri-metallarla – halogenlərlə, kükürd, fosforla intensiv reaksiyaya daxil olur. Natrium və kalium azotla reaksiyaya daxil olmur, qrafit ilə yalnız "daxilolma" birləşmələri əmələ gətirir. Belə birləşmələrdə metal atomları qrafit quruluşundakı təbəqələr arasına daxil olur.

Natrium və digər qələvi metalların laboratoriyada alınması olduqca çətindir. Amma bunu sodanı kömürlə közərtməklə etmək olar: $Na_2CO_3 + 2C = 3CO + 2Na$.

Sənayedə natrium natrium-xlorid və kalsium-xlorid qarışıqlarının (bu qarışıq təmiz natrium-xloridə nisbətən aşağı t-da əriyir) ərintisini elektroliz etməklə almaq olar. Maraqlıdır ki, ərintidən birinci kalsium yox, daha aktiv natrium ayrılır. Belə ki, Na^+ ionu ərintidə Ca^{2+}-ə nisbətən asan elektron alır. Proses 580°C temperaturda polad elektrolizerdə aparılır. Əmələ gələn maye natrium ərintinin səthinə üzür və xüsusi qəbuledicidə toplanır. Hər gün dünyada 200 min tona yaxın natrium metalı istehsal olunur. O, atom elektrik stansiyalarında və aviamühərriklərdə istilikdaşıyıcı kimi, metallurgiyada reduksiyaedici kimi, laboratoriya işlərində – həllediciləri mütləqləşdirmək (susuzlaşdırmaq) üçün istifadə olunur.

Litium da natrium kimi ərintilərin elektrolizindən, qalan qələvi metalları isə onların duzlarından natrium və ya kalsium metalı ilə əvəzləməklə alırlar. Məs., natrium 850°C-də ondan daha aktiv olan kaliumu onun xlorid ərintisindən sıxışdırıb çıxarır:

$$KCl + Na \xrightarrow{t^\circ} NaCl + K\uparrow.$$

Bu onunla izah olunur ki, kalium (t_{qay}=762°C) natriuma (t_{qay}=883°C) nisbətən daha uçucudur. Ona görə də kalium uçur (reaksiya mühitindən uzaqlaşır) və Le-Şatelye prinsipinə uyğun olaraq tarazlıq sağa yönəlir. Oxşar olaraq sezium-xloriddən sezium alınır: $Ca + 2CsCl = 2Cs\uparrow + CaCl_2$.

SU KƏMƏRİNDƏKİ ÇANAQDA BOMBA

XX əsrin 70-ci illərinin əvvəllərində bəzi Amerika və ingilis klinikalarında qəribə hadisələr müşahidə olunurdu. Zaman-zaman su kəmərlərindəki çanaqlardan tapança atəşlərini xatırladan səslər eşidilirdi. Bir dəfə isə qəflətən çırkab borusu partlamışdı. Xoşbəxtlikdən heç kim xəsarət almamışdı. Tədqiqatlar fizioloji məhlulların konservantı kimi istifadə olunan natrium-azidin Na_3N çox zəif (0,01%) məhlulunun səbəbkar olmasını göstərmişdir. Bir neçə ay, hətta il ərzində azid məhlulunun artığı su kəmərindəki çanaqda toplanır (hətta gün ərzində 21 litrə qədər).

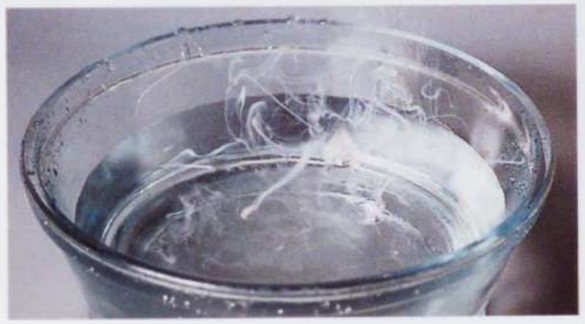
Natrium-azid, azid turşusunun HN_3 duzudur və partlayıcı deyil. Ağır metalların (mis, gümüş, civə, qurğuşun və s.) azidləri isə çox davamsız kristal birləşmələrdir, onlar sürtünmədən, zərbədən, qızdırıldıqda, işıqla təsir etdikdə partlayırlar. Bu partlayış hətta suyun altında da baş verə bilər! Qurğuşun azid $Pb(N_3)_2$ partlayıcı maddələrin təşəbbüsçüsü kimi istifadə olunur, onun köməyi ilə partlayıcının əsas kütləsi partladılır. Bunun üçün iki yüz milliqram $Pb(N_3)_2$ kifayətdir. Bu birləşmə mitroqliserindən də güclü partlayıcıdır, partlayış zamanı detanasiya sürəti isə (partlayış dalğasının yayılması) 45 km/san-yə çatır, bu trotildəkindən 10 dəfə böyükdür.

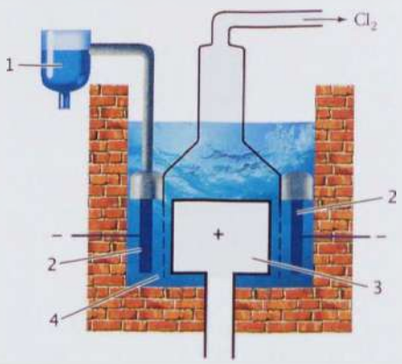
Bəs klinikada ağır metalların azidləri haradan əmələ gəlir? Məlum olmuşdur ki, bütün bu hallarda çirkab boruları mis və ya latundan (belə borular xüsusən qızdırıldıqda asan əyilirlər, ona görə də onları çirkab sistemində istifadə edirlər) hazırlanmışdır. Bu çanaqlara buraxılmış natrium-azid məhlulu belə borularla axır, tədricən bu borunun səthilə reaksiyaya daxil olur və mis-azid əmələ gəlir. Ona görə də bu borular plastmas borularla əvəz olundu. Bu boruların dəyişdirildiyi klinikaların birindən çıxarılan mis borunun bərk maddə ilə tutulduğu məlum oldu. "Minaları təmizləyən" mütəxəssislər riskə getməmək üçün bu boruları kütləsi 1 ton olan metal bakın içərisində partlatdılar. Partlayış o qədər güclü olmuşdu ki, bu bak bir neçə santimetr yerini dəyişmişdir.

Tibb işçilərini partlayışa səbəb olan kimyəvi reaksiyanın maliyyəti o qədər də maraqlandırmırdı. Kimya ədəbiyyatlarında bu prosesin maliyyətini tapmaq mümkün olmadı. Amma HN_3-ün qüvvətli oksidləşdirici xassəsinə görə bunu izah etmək olar: N_3-anionu misi oksidləşdirir, özü isə bir N_2 molekuluna və ammonyakın tərkibindəki azot atomuna çevrilir. Bu prosesə belə reaksiya tənliyi uyğundur: $3NaN_3 + Cu + 3H_2O = Cu(N_3)_2 + 3NaOH + N_2 + NH_3$.

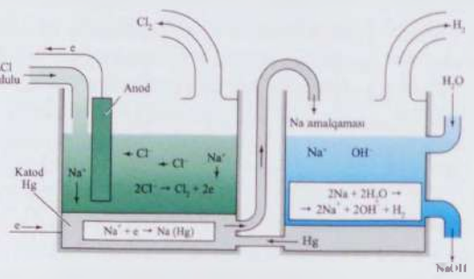
Su kəmərlərindəki çanaqda bomba əmələ gəlməsi faktı ilə həll olan metal azidlərilə işləyən hər bir şəxs, həmçinin kimyaçılar razılaşmalıdırlar. Belə ki, azidlər üzvi sintezdə xüsusi təmiz azot almaq üçün istifadə olunur. Bu azot qazdoldurucu materiallarda köpükləndirici agent kimi istifadə olunur. Bunlara penoplastlar, məsaməli rezin və s. aiddir. Bütün belə hallarda çirkab boruları plastmas olmalıdır. Yaxın zamanlarda azidlər maşınqayırmada yeni tətbiq tapmışdır. 1989-cu illərdə Amerika maşınlarının bəzi modellərində təhlükəsizlik balışlarından istifadə olunur. İçərisində natrium-azid olan balışlar demək olar ki, görünmürlər. İstənilən toqquşma zamanı elektrik fitili natrium-azidin ani parçalanmasına səbəb olur: $2NaN_3 = 2Na + 3N_2$. 100 q tozdan 60 litrə yaxın azot ayrılır, bu isə 0,04 san ərzində sürücü və sərnişinin qarşısında olan balış dolur və onların həyatını qoruyur.

Kaliumun su ilə reaksiyası.





Natrium alınması üçün elektrolizerin sxemi:
1 – natrium qəbuledicisi;
2 – katod; 3 – anod;
4 – NaCl + $CaCl_2$ ərintisi.



Natrium-hidroksid alınan elektroliz qurğusunun sxemi. Elektrolizerdə (solda) NaCl məhlulunun civə katodu ilə elektrolizi aparılır. Əmələ gələn natrium amalqaması vannaya daxil olur (sağda), su ilə NaOH və hidrogen ayrılması ilə parçalanır. Civə elektrolizerə geri qayıdır.

YEYİCİ QƏLƏVİLƏR

Qələvi metalların hidroksidləri *yeyici qələvilər* adlanır. Onlar qızdırılmağa qarşı davamlı olan, suda (litium-hidroksid istisnalıq təşkil edir), həmçinin spirtdə yaxşı həll olan ağ rəngli kristallik maddələrdir.

Natrium-hidroksid natrium yeyicisi və ya kaustik soda (*yun.* "kaustikos" – "yandırıcı", "yeyici" deməkdir) ilk dəfə olaraq fransız kimyaçısı Anri Lui Dyuamel Dyu Monso (1700-1782) 1736-cı ildə sodada tapmışdır. Bu maddə sodanın hidrolizi zamanı əmələ gəlir: $Na_2CO_3+H_2O \rightleftarrows NaHCO_3+NaOH$. XVIII əsrdə yeyici natr natrium-sulfata qurğuşun-oksid PbO ilə təsir etməklə alınmışdır:

$$Na_2SO_4+PbO+H_2O=PbSO_4\downarrow+2NaOH.$$

Yeyici qələvilərin digər alınma üsulu sodanın əhənglə $Ca(OH)_2$ reaksiyasıdır (sodanın qələviləşdirilməsi):

$$Ca(OH)_2+Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3\downarrow+2NaOH.$$

ƏN YÜNGÜL METAL

İsveç kimyaçısı Avqust Arfvedsonun (1792-1841) tələbəsi Y.Y.Bertselius təbii silikatlarda yeni element kəşf etdi və onu litium adlandırdı (*yun.* "litos" – "daş" deməkdir). Hemfri Devi sərbəst halda litiumu hidroksid ərintisinin elektrolizindən aldı.

Litium sərbəst halda gümüşü-ağ rəngli, yumşaq metaldır, amma digər qələvi metallardan sərtdir, həmçinin onlar qədər çox asan əriyən deyil ($t_{ər}$=181°C). Litium o qədər yüngüldür ki, o, kerosində batmır (sıxlığı 0,53 q/sm³-dir).

Litium digər qələvilərlə müqayisədə bəzi fərqli xassələrə malikdir. Havada yandıqda oksid Li_2O əmələ gəlir, azotla birbaşa reaksiyaya daxil olur və nitrid Li_3N, karbonla karbid Li_2C_2 əmələ gətirir. Litiumun bəzi duzları (karbonat, flüorid) suda az həll olur, litium karbonat və hidroksid güclü qızdırıldıqda oksid əmələ gəlməklə parçalanır. Bütün bu xassələr litium kimyasının *maqnezium kimyasına* oxşar olmasını göstərir ("Qələvi metallar" məqaləsinə baxl.



Sinvaldit – $KLiAl(AlSi_3)O_{10}(F,OH)_2$ tərkibli nadir litium-dəmir mineralı.



Litium o qədər yüngüldür ki, kerosində üzür.

Litium kationu nisbətən kiçik radiusa malik olduğuna görə onun nisbət yükü kiçik səthində toplanır, ona görə də Li^+ ionunun termodinamiki cəhətdən hidratlaşması daha əlverişli olur. Elə buna görə də metalların elektrokimyəvi gərginlik sırasında ondan aktiv olan natrium, kalium, hətta seziumdan əvvəldə, birinci yerdə yerləşir.

HEMFRİ DEVİ (1778-1829)

İngilis kimyaçısı Hemfri Devi özünün qeydiyyat kitabçalarından birində qeyd edirdi: "Mən öz xarakteristikam üçün nə var-dövlətimə, nə hakimiyyətimə, nə də tanınmış nəslimə istinad edə bilmərəm. Amma əminəm ki, mən sadalanan bu üstünlükləri ayırıb versəm belə, bəşəriyyət və mənim dostlarım üçün faydam azalmaz".

Devi kasıblıq ucbatından ali təhsil almamışdır. O yalnız orta məktəbi (1795-i ildə) bitirmişdir. O, kimyadan bilikləri yenicə ingiliscədən tərcümə olunmuş A.L.Lavuazyenin "Kimyanın başlanğıc kursu"ndan almışdır. Onu dahi fransızın işığın maddi təbiəti haqqındakı ideyası cəlb etdi. Devinin ilk "elmi fərziyyəsi" oksigenin – işığın bəzi naməlum elementlə əmələ gətirdiyi birləşmə olduğunu qəbul edirdi. Buna uyğun məqalə çap olunmuşdur, amma sonralar alim bundan çox təəssüflənirdi. Buna baxmayaraq, onu 1798-ci ildə Bristoldakı Pnevmatik İnstitutuna kimyaçı kimi dəvət etmişlər. Burada müxtəlif qazların fizioloji təsirlərinin öyrənilməsi üzrə işlər aparılırdı. Elə burada Devi özünün ilk əsl kəşfini etdi: azot oksidlərindən birinin insana məstedici təsir etməsini (şənləndirici qazı N_2O) kəşf etdi. Gənc tədqiqatçının mükafatı onun geniş şöhrətə malik olması, hətta Londondakı Kral İnstitutunda mühazirə oxumaq və kimya laboratoriyasına rəhbərlik etmək təklifi alması oldu.

Həmin vaxtdan Devinin tədqiqatlarında əsas istiqamət elektrik cərəyanı, daha dəqiq desək, elektrik cərəyanının müxtəlif maddələrə təsiri oldu. Beləliklə, Devi elektrokimyanın banilər sırasına daxil oldu.

Devi belə bir fikir irəli sürdü: elektrikin məhlullara təsiri nəticəsində məhluldakı müsbət və ya mənfi yüklənmiş hissəciklər eyni adlı qütblərdən itələnir və əks işarəli yükə malik qütblərlə cəzb olunur.

O, 1807-ci ildə elektrik yüklərinin enerjisilə cisimlərin kimyəvi hərisliyini izah etdi: "Elektrik enerjisi və kimyəvi hərislik arasındakı əlaqə aydındır. Ola bilər ki, bunlar maddənin əsas xassələridir və təbiətcə eynidir. Bir maddənin eyni zamanda elektrik verməsi və digərinin qəbul etməsi olmadan kimyəvi hərislik mənasızdır".

Həqiqət toxumu olan bu ideyalar hələ ilkin xarakter daşıyırdı. Devi kimyəvi reaksiyalar zamanı cərəyanın əmələ gəlməsini heç gözləmirdi. O, faktları toplamağı qərara almışdı: "Bir və ya iki fakta əsasən yaradılmış çoxsaylı nəzəriyyələri nəzərdən keçirərkən mən əmin oldum ki, əsas məsələ həqiqi tədqiqatçının bunlardan vaz keçməsidir". Faktları toplamaq onlar haqqında fikir söyləməkdən daha çətindir; yaxşı eksperiment hətta Nyuton kimi dahinin dərin düşüncəsindən daha qiymətlidir. Çox yaxşı deyilmişdir, elə deyilmi?! Lakin eksperimentator Devinin əldə etdiyi nailiyyətlər belə mühakimə yürütməyə haqq verirdi.

O, ilk dəfə olaraq duz və qələvilərin ərintilərinin elektrolitik parçalanması ilə sərbəst halda qələvi və qələvitorpaq metallarını almışdır: 1807-ci il kalium və natrium; 1808-ci il barium, kalsium, maqnezium və stronsium. Bu kimyəvi elementlərin kəşf tarixində əlamətdar bir hadisə oldu. 1808-ci ildə Devi fransız alimləri Jozef Gey-Lüssak və Lui Tenardan xəbərsiz olaraq kalium metalı ilə borat turşusunu reduksiya edərək boru almışdır. O, 10-cu illərin sonunda xlorun elementar təbiətini tam olaraq sübut etmişdir. Daha bir faktı xatırlamağa dəyər. 1815-ci ildə Hemfri Devi şaxtaçılar üçün təhlükəsizlik lampası ixtira etdi. Lampanın alovu kiçik məsaməli torla əhatə olunmuşdu. Əgər şaxtada partlayıcı qaz qarışığı olarsa, partlayış yalnız torun içərisində baş verir. Lampa ani olaraq sönür və təhlükənin olduğunu qabaqcadan bildirir. Devinin ixtirası şaxtalarda elektrik lampaları kəşf edilənə qədər uzun müddət tətbiq olunurdu.

Hazırda yeyici qələvilər duzların, məs., xlorid məhlullarının elektrolizindən alınır. Bu zaman qələvilərlə yanaşı digər vacib maddələr: hidrogen və xlor əmələ gəlir.

Natrium və kalium-hidroksidləri neftin və yağların təmizlənməsində, kağız, yuyucu maddələr, süni liflər istehsalında tətbiq olunur. NaOH və KOH havadan nəmi udmaq qabiliyyətinə görə (higroskopiklik) laboratoriyalarda quruducu kimi istifadə olunur.

Litium ən yüngül metaldır; xüsusi çəkisi 0,59 olduğundan hətta neftdə də üzür. 185°C-yə yaxın əriyir, amma qırmızı metallərdən istilikdə buxarlanmır. Rəngi natriumu xatırladır, onun kimi sarı çalarlara malikdir.

Natrium metalının alınması kimyada yalnız bəsit maddələr haqqında daha düzgün anlayışın yaranması və yayılmasında deyil, xüsusən, natriumda digər metallarda zəif büruzə verən kimyəvi xassələrin tapılmasında rol oynadığına görə mühüm kəşflərə aiddir.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

SODA İSTEHSALI

Artıq XVIII əsrdə Fransanın şüşə sənayesi üçün bitki küllərindən ayrılan və təbiətdə tapılan sodadan daha çox miqdar tələb olunurdu. Ona görə də Fransa akademiyası 1775-ci ildə sodanın süni üsulla alınmasının kəşfinə görə xüsusi mükafat elan etdi. Onu Nikola Leblan (1742-1806) kəşf etdi. O, sodanı natrium-sulfatdan (mirabilitdən) aşağıdakı reaksiya üzrə almışdır:

$$Na_2SO_4 + 4C + CaCO_3 \xrightarrow{960°C} Na_2CO_3 + CaS + 4CO.$$

Əmələ gələn bərk kütlə su ilə işlənilmiş (qələviləşdirilmiş), sonra isə bu məhluldan soda kristallaşdırmışdır. Leblana layiq olduğu mükafatı almaq qismət olmasa da (1789-1799-cu illərdə Fransız inqilabı dövründə akademiya bağlandı), onun metodu uzun illər müxtəlif ölkələrin kimyaçılarına xidmət etmişdir. Əsas problem Avropada mirabilitin olmaması idi. Ona görə də onu xörək duzuna qatı sulfat turşusu ilə təsir etməklə alırdılar.

XIX əsrin ikinci yarısında Leblan üsulunu Belçika kimyaçısı Ernest Solve (1838-1922) tərəfindən işlənmiş ammonyak metodu əvəz etdi. Soda (natrium-hidrokarbonat) ammonyak və karbon qazının natrium-xloridin doymuş məhlulu ilə reaksiyasından alınır:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl.$$

Natrium-hidrokarbonat (o, qatı NaCl məhlulunda pis həll olur) çöküntüsü süzülür. Onu zəif qızdırdıqda qələviləşir – karbonat duzu əmələ gəlir:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{50\text{-}100°C} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Dəqiq desək, bu üsul Solvedən çox qabaq məlum idi. Amma bu üsul ammonyakın sərf olunmasına görə çoxlarına sərf olunmayan kimi görünürdü. Solvenin dahiliyi onda idi ki, o, ammonyakın reaksiya qarışığına qayıtmasının ucuz yolunu tapdı. Bunun üçün ammonium-xloridi əhəngdaşının parçalanması ilə karbon qazının alınması zamanı əmələ gələn sönməmiş əhənglə qızdırırlar:

$$CaCO_3 \xrightarrow{1000°C} CaO + CO_2\uparrow$$
$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3\uparrow.$$

Beləliklə, Solve üsulu Leblan üsuluna nisbətən iqtisadi cəhətdən daha sərfəlidir, verilmiş istehsalın yeganə tullantısı isə kalsium-xloriddir (bu duzu çox vaxt buz bağlanış yollara tökürlər).

Dünyada hər il on milyonlarla ton soda istehsal olunur (əsasən də Solve üsulu ilə). Amma bəzi ölkələrdə (məs., ABŞ-da) sodanın əksər hissəsi təbii tron mineralından $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ alınır.

Maraqlıdır ki, sodaya oxşar olaraq, potaşı kalium-xlorid, ammonyak və karbon qazından almaq olmur. Bunun səbəbi kalium-hidrokarbonatın yüksək həllolmasıdır. Belə ki, onu məhluldan ayırmaq olmur. Ona görə də dünyada potaşın qiyməti (onu kalium-hidroksidin CO_2 ilə reaksiyasından alırlar) sodadan bir neçə dəfə bahadır.



Ernest Qaston Solve 1863-cü ildə ailəsinin vəsaitilə ilk soda istehsalı zavodu tikdi.



Qədimdə soda istehsalı. Q.Aqrikolun "Mədən işi və metallurgiya" kitabından qravüra. 1557-ci il nəşri. Nilin sodalı suyu xüsusi anbarlara yığılır və orada su buxarlanır, soda qalır.

QƏLƏVİ METALLARIN DUZLARI

Qələvi metallar yüksək kimyəvi aktivliyinə görə Yerdə yalnız birləşmələr, əsasən duzlar şəklində tapılırlar. Litium nadir elementdir. O, bir çox alümosilikatların (xüsusən də, spodumen $Li_2O \cdot Al_2O \cdot 4SiO_2$), LiCl şəklində dəniz suyunun, yeraltı suların, duzlu göllərin tərkibində olur.

Öksinə, natrium və kalium yer qabığında ən geniş yayılmış ilk on elementlər sırasına daxildir (onda 2,3% natrium və 2,1% kalium var). Minerallardan əksəriyyəti, məs., qalit (xörək duzu) NaCl, silvin KCl, silvinit $KCl \cdot NaCl$, insanlara qədim dövrdən məlumdur. Dəniz suyundan mirabilit də $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ kristallaşır (və ya qlauber duzu). Bu maddə ilk dəfə olaraq 1648-ci ildə alman alimi İohan Rudolf Qlauber (1604-1670) tərəfindən alınmışdır.

Litium birləşmələri, həmçinin bəzi turşuların duzları (məs., perxlorat turşusunun – $KClO_4$ duzu) istisna olmaqla qələvi metalların duzları suda yaxşı həll olur. Maraqlıdır ki, litiumun əksər duzları məhluldan kristalhidratlar şəklində ayrılırlar, amma ağır qələvi metalların (məs., sezium və ya hətta kalium) duzlarının kristalhidratları davamsız olurlar. Bu yarımqrupda yuxarıdan aşağıya getdikcə kationların ion radiuslarının artması ilə bağlıdır. İon radiusu nə qədər böyük olarsa, onun səthindəki yükün sıxlığı o qədər az olar və onun su molekullarını saxlaması da çətin olar. Ona görə də kalium duzu uyğun natrium duzuna nisbətən az higroskopikdir. Bu səbəbdən də pirotexnika və barıt istehsalında natrium şorası yox, kalium şorasının tətbiqinə üstünlük verirlər. Kalium şorası az nəm çəkir.

Natrium birləşmələri arasında karbonat və ya soda əsas yer tutur. Susuz orta natrium-karbonat Na_2CO_3 kalsinləşmiş soda, on su molekullu kristalhidratı $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – yuyucu soda, hidrokarbonat $NaHCO_3$ isə içməli (və ya qida) soda adlanır.

Orta karbonat Na_2CO_3 məhlulu qüvvətli qələvi mühitə malikdir, onlar paltarların yuyulmasında və yunun hazırlanmasında istifadə olunurlar. Bundan başqa kalsinləşmiş soda şüşə, sabun, natrium-sulfit, üzvi boyaqlar istehsalında geniş tətbiq olunurlar. Hidrokarbonat məhlulları zəif qələvi mühitə malik olduqlarına görə içməli soda tibdə (məs., boğazın yaxalanmasında), həmçinin qida hazırlanmasında istifadə olunur.

* * *

İnsan bədənində təqribən 140 q kalium və 100 q natrium var. Biz gündəlik qida ilə 1,5-dən 7 q-a qədər kalium ionu və 2 q-dan 15 q-a qədər natrium ionu qəbul edirik. İnsan orqanizmində Na^+ ionlarına tələbat o qədər böyükdür ki, qəbul edilən qidaya əlavə olunur (xörək duzu şəklində).

Natrium ionlarının kifayət miqdarda itkisi (onlar orqanizmdən sidik və tər şəklində ifraz olunur) insan sağlamlığına pis təsir edir. Ona görə də həkimlər isti havada duzlu qida qəbul etməyi təklif edirlər. Qidada duzun çox artıq olması isə orqanizmdə mənfi reaksiyalara, məs., arterial təzyiqin artmasına səbəb olur.

Yer qabığında elementin kütlə payı 0,01%-dən az olarsa, nadir elementlər adlanır. Bunlara Li, Rb, Cs, Be, Sc, Y, La, lantanoidlər, Ga, İn, Tl, Zr, Hf, Ge, V, Nb, Ta, Mo, W, Re və platin ailəsi metalları aiddir.



Qalitdən badə.

ƏN AKTİV

1933-cü ildə fransız radiokimyaçısı Marqaret Pere (1909-1975) uran-235 izotopunun parçalanma məhsullarında yeni radioaktiv element kəşf etdi. Tədqiqatçı onu öz vətəninin şərəfinə fransium adlandırdı.

Fransium dövri sistemin sol aşağı küncündə yerləşdiyinə görə onda metallıq xassələri ən güclü olmalıdır. Məs., onun su ilə reaksiyası yarımqrupdakı qonşu qələvi metala – seziuma nisbətən daha şiddətli getməliydi. Amma buna əmin olmaq mümkün deyil. Fransiumun yüksək radioaktivliyi (ən uzunömürlü ^{223}Fr izotopunun yarımparçalanma dövrü 21,8 dəqiqədir) onun təkcə praktiki istifadəsinə deyil, həm də bu elementin xassələrini öyrənməyə mane olur.

QƏLƏVİ-TORPAQLAR. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

D.İ.Mendeleyev birinci, ikinci və üçüncü dövrün elementlərini tipik elementlər adlandırmışdır. Onlar yerləşdiyi yarımqrupun elementlərinə xarakterik olan xassələri daha aydın şəkildə ifadə edirlər.

Elementlərin dövri sisteminin ikinci qrupunun əsas yarımqrupunda qələvi-torpaq metalları ailəsilə yanaşı (bu ailəyə xassələri yaxın olan kalsium, stronsium, barium və radium daxildir), iki tipik element – berillium və maqnezium daxildir.

Maqnezium xassələrinə görə daha çox qələvi torpaq elementlərinə yaxındır, berillium isə bu cəhətdən yalqız qalır. Adama elə gəlir ki, berillium yalnız valentlik qaydasına tabe olduğu üçün bu kompaniyaya qoşulub. Belə ki, o da qrupun digər elementləri kimi birləşmələrində ikivalentlidir. Berillium xassələrinə görə diaqonal üzrə III qrupda yerləşmiş alüminiuma daha çox oxşayır. Kimyaçılar elə beləcə söyləyirlər: bu iki elementin diaqonal oxşarlığı. Bu elementlər birbirinə o qədər çox oxşayır ki, onlara çox vaxt bir birləşmədə rast gəlinir.

BERİLLİUM

Berilliumun əksər mineralları – beril $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, xrizoberill $BeAl_2O_4$ və onun müxtəlif növləri (zümrüd, akvamarin, aleksandrit) qədimdən məlumdur. Bu qiymətli daşlara qədim müəlliflərin əsərlərində rast gəlinir. Qədim Rusiyada berilli virullion adlandırırdılar, bu adla ona Svyatoslavın məcmuəsində rast gəlinir.

Hidrotermal üsulla yetişdirilmiş beril və zümrüdlər.



Alimlər yalnız XVIII əsrin sonlarında berillə maraqlanmağa başladılar. Fransız kimyaçısı Lui Nikola Voklen (1763-1829) bu mineralın tərkibinə alümindən – alüminium-oksiddən fərqlənən yeni "torpaq" (qədimdən bəzi metal oksidlərini belə adlandırırdılar) daxil olduğunu müəyyən etdi. Məhz, o ilk dəfə olaraq berilliumun duzlarını aldı. Onun şirin dadlı olmasına görə Voklen yeni torpağı qlisin (*yun.* "qlikis" – "şirin"), elementi isə qlisinium adlandırdı. Bu ad Fransada XIX əsrə qədər, alman kimyaçısı Martin Henrix Klaprot (1743-1817) berill mineralının şərəfinə berillium (Berillium) adlandırana qədər istifadə olundu.

Berilliumu bəsit maddə şəklində 1829-cu ildə alman alimi Fridrix Völer (1800-1882) və fransız kimyaçısı Antuan Büssi (1794-1882) almışdır. Onlar susuz berillium-xloridə kaliumla təsir etmişlər: $BeCl_2 + 2K = Be + 2KCl$. Hazırda berilliumu onun flüoridinə maqneziumla təsir etməklə: $BeF_2 + Mg = Be + MgF_2$ və ya berillium və natrium-xloridləri qarışığını elektroliz etməklə alırlar. İlkin berillium duzlarını berillium filizlərini işləməklə ayırırlar.

Berillium – açıq-boz rəngli çətinəriyən metaldır ($t_{ər}$=1287°C), onun səthi nazik oksid təbəqəsilə örtülür, bu isə onu korroziyadan qoruyur. Berilliumun yüngül, amma yüksək bərkliyə malik olması metallar üçün nadir xassədir. Təmiz berillium plastikdir, amma az miqdar qarışıqlar onu kövrək edir.

Yüksək kimyəvi aktivliyə malik olan berillium halogenlər, kükürd və azotla asan reaksiyaya daxil olur. Su berilliuma təsir etmir, amma alüminiumla oxşar olaraq həm duru turşularda: $Be + 2HCl = BeCl_2 + H_2\uparrow$, həm də qələvi məhlullarında həll olur: $Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$. Əmələ gələn natrium-tetrahidroksoberillata uzun müddət berillat turşusunun H_2BeO_2 duzu kimi baxılırdı. Əslində isə bu kompleks birləşmədir. Daha sadə quruluşlu berillatlar berillium oksidin qələvi və ya soda ilə əridilməsindən əmələ gəlir:

$Na_2CO_3 + BeO = Na_2BeO_2 + CO_2\uparrow$.

Burada da alüminiumla oxşarlıq müşahidə olunur. Berillium və onun həll olan birləşmələri zəhərlidirlər. Onların havada çox az miqdarda qarışığı (0,002 mq/l) ağır xəstəliklərə gətirib çıxarır. Buna baxmayaraq, berillium texnikada geniş tətbiq olunur. Hələ XIX əsrdə müəyyən olundu ki, berilliumun misə əlavə olunması misin bərkliyini, möhkəmliyini, kimyəvi davamlılığını artırır və onu polada oxşadır. Tərkibində 0,005-dən 3%-ə qədər berillium saxlayan mis əsaslı polad berilliumlu bürünc adını almışdır. Ondan yaylar, resorlar, podşipniklər, maşın və mexanizmlərin ən cavabdeh hissələri hazırlanır. Məs., müasir bombalayıcılarda mindən artıq müxtəlif detallar berilliumlu bürüncdən hazırlanır. Polad və digər ərintilərin bərkliyini artırmaq üçün aşqarlayıcı əlavə kimi berillium daxil edilir.

Berilliumun əsas istehlakçısı – atom energetikasıdır, çünki berillium nüvə reaktorlarında əmələ gələn neytronları əks etdirmək və yavaşıtmaq qabiliyyətinə malikdir. Neytronların əks etdiricisi kimi berillium yüksək bərkliyi, kimyəvi davamlılığı və yüngüllüyü ilə seçilir. Bu metala olan tələbat hər il artır.

MAQNEZİUM

Maqnezium İngiltərədə Epsom şəhəri yaxınlığındakı mineral mənbədən götürülmüş suyun analizi zamanı kəşf edilmişdir. Onun acı dada malik olması XVII əsrin sonlarında tədqiqatçıların diqqətini

Berillium alüminium və maqneziumla oxşardır. Berillium beril mineralında tapıldığına görə belə adlandırılmışdır. Bu metal duzları şirintəhər dada malik olduqlarına görə qlisium (*yun.* "şirin") da adlandırılır.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"



Bir çox pudra və səpmə dərmanların tərkibinə $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ tərkibli mürəkkəb maqnezium silikat – talk tozu daxildir. Talk ən yumşaq təbii minerallardandır. Onun kristallarını sədəf parıltısına görə asanlıqla tanımaq olar. Onu əl ilə yoxladıqda yağlı olduğu hiss olunur və çox halda yaşıl rəngə boyanır (nikel birləşmələrilə qarışdığına görə).



Berillium.

cəlb etdi. Belə suyun buxarlanması zamanı qabın divarlarında ağ maddə əmələ gəlmişdir. Bu maddəni acı və ya epsom duzu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ adlandırırdılar. Ondan işlətmə dərmanı kimi istifadə edilirdi. Elə həmin vaxtlarda alimlər ağ maqneziylə – maqnezium-karbonat $MgCO_3$ maraqlanırdılar ($MgCO_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} MgO + CO_2\uparrow$). Onun qızdırılması zamanı yanmış maqnezium – Mg əmələ gəlir. A.L.Lavuazye səhvən bu maddəni bəsit cisimlərə, yəni daha o yana parçalana bilməyən cisimlərə aid etmişdir.

Maqnium ilk dəfə olaraq 1808-ci ildə Hemfri Devi tərəfindən nəm yanmış maqneziumun elektrolizindən alınmışdır. Onun təklifinə görə element əvvəlcə onun maqneziylə oxşarlığını göstərmək və həmin dövrdə Manqanaesium adlanan manqandan fərqləndirmək üçün Maqnium kimi adlandırıldı. Sonralar maqnium

Çay suyunun litrində 0,00003 mq, iri şəhərlərin havasında isə 0,0009 mq/l berillium var.

Şübhəsiz ki, radiumda elmi maraqlar dərindir və onun kəşfi çox vacib kəşflərə aiddir.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

Maqnesium, manqan isə Manqanum adlandırıldı. Amma rus dilində elementin ilkin adı saxlanılmışdır.

Bəzi mənada maqnezium – berilliuma əksdir. O, kifayət qədər yumşaq və plastikdir, daha aşağı temperaturda (650°C) əriyir. O da berillium kimi kifayət qədər kimyəvi aktivdir. Maqnezium lenti havada gözqamaşdırıcı alovla yanır, ağ rəngli oksid və nitridin qarışıq tozu əmələ gəlir: $2Mg + O_2 = 2MgO$; $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$.

MAQNEZİUM İNSAN ORQANİZMİNDƏ

Maqnezium birləşmələri sümüklərin əmələ gəlməsində, sinir toxumalarının işinin maddə mübadiləsinin tənzimlənməsində iştirak edir. İnsana hər gün təxminən 300-400 mq maqnezium tələb olunur. O, orqanizmimizə çörəklə (100 q çörəkdə 90 mq maqnezium var), yarma ilə (100 q yulaf yarmasında 116 mq maqnezium olur) qəbul edirik. Bu element süd məhsullarında asan həzm olunan formada – suda həll olan maqnezium sitrat (limon turşusunun duzu) formasında olur. Qoz maqneziumla daha zəngindir: hər 100 qramda 230 mq-a qədər maqnezium olur.

RADİUM

Qələvi-torpaq metallarından radium ən axırda kəşf edilmişdir, hələ D.İ.Mendeleyev onun üçün dövri sistemdə əvvəlcədən boş xana saxlamışdı. Radium 1898-ci ildə uran filizində tapıldı. Pyer və Mariya Kürilər bu mineralı tədqiq edərkən bəzi filiz nümunələrinin radioaktivliyinin onlardakı uranın miqdarına görə gözlənilən böyük olduğunu müəyyən etdilər. Onlar belə nəticəyə gəldilər ki, uran filizinin tərkibində radioaktivliyi uranınkından yüksək olan yeni element vardır. Radioaktiv parçalandığına görə elementi radium adlandırdılar. Kürilər təqribən bir ton uran filizini işləyərək, 0,1 q-a yaxın radium duzu aldılar. Radium metalı isə 1910-cu ildə civə katodundan istifadə etməklə radium-xlorid məhlulunun elektrolizindən alındı.

Radium gümüşü – ağ rəngli ağır, çətinəriyən metaldır. Digər qələvi-torpaq metallar kimi, o da sərbəst halda yüksək kimyəvi aktivliyə malikdir, su ilə şiddətli reaksiyaya daxil olaraq hidrogen ayırır: $Ra+2H_2O=Ra(OH)_2+H_2\uparrow$. Bu zaman əmələ gələn radium-hidroksid qüvvətli əsasdır, suda yaxşı həll olur. Ona natrium-sulfat məhlulu ilə təsir etdikdə, turşularda həll olmayan ağ rəngli radium-sulfat çöküntüsü əmələ gəlir: $Ra(OH)_2+Na_2SO_4=RaSO_4\downarrow+2NaOH$.

Təbiətdə radium ^{238}U-in radioaktiv parçalanmasından əmələ gəlir. Ona görə də təəccüblü deyil ki, onu uran filizlərindən əldə edirlər. ^{236}Ra izotopunun *yarımparçalanma periodu 1600 ildir.* Bu zaman radioaktiv radon qazı əmələ gəlir: $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$.

Əbəs yerə deyil ki, fotoqraflar uzun müddət maqnezium lentini fotoişıq kimi istifadə etmişlər. Üzəri nazik oksid təbəqəsi ilə örtülmüş maqnezium otaq temperaturunda inertdir və su ilə reaksiyaya daxil olmur. O, yalnız qaynadıldıqda suyu yavaş reduksiya edir, ağ maqnezium-hidroksid əmələ gəlir və hidrogen ayrılır: $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2\downarrow+H_2\uparrow$.

Maqnezium təkcə duru turşularda deyil, həmçinin ammonium-xlorid məhlulu ilə asan qarşılıqlı təsirdə olur, bu halda həmin duzun hidrolizi nəticəsində əmələ gələn H^+ ionu iştirak edir: $Mg+2NH_4Cl=MgCl_2+2NH_3+H_2\uparrow$. Berilliumdan fərqli olaraq maqnezium qələvilərlə reaksiyaya daxil olmur.

Maqnezium qüvvətli reduksiyaedicidir. Onun əksər oksidləşdiricilərlə, məs., barium-peroksidlə qarışığı pirotexnikada istifadə olunur. Belə qarışıq yandırıldıqda parlaq yaşılımtıl alovla yanır: $BaO_2 + Mg = MgO + BaO$.

Bu element yüzdən artıq mineralın tərkibinə daxildir. Bunlardan ən geniş yayılanı maqnezit $MgCO_3$ və dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$-dir. Maqneziumun sulfat, xlorid və nitrat duzları suda yaxşı həll olunaraq ona acı-duzlu dad verir (dəniz suyunda 0,13%-ə qədər Mg^{2+} var).

Maqnezium heyvan və bitki orqanizmlərinin tərkibində olur. İnsan bədənində orta hesabla 19 q maqnezium var. O, xüsusən bitkilər üçün vacibdir, belə ki, o xlorofilin əsas tərkib hissəsidir.



Maqnezium bitkilərin yaşıl piqmentinin aktiv mərkəzinin – xlorofilin tərkibinə daxildir.

Texnikada maqnezium əsasən alüminiumla ərinti şəklində – maqnaliy və elektron kimi tətbiq olunur. Maqnaliydə 5%-dən 30%-ə qədər Mg, elektronda isə alüminiumla yanaşı sink, manqan, mis olur. Bu ərintilər təmiz alüminium və maqneziuma nisbətən möhkəm və bərkdir, asan işlənilir və cilalanır. Onlardan maşın sənayesində, aviasiya və raket texnikasında istifadə olunur: maqnezium-oksid mədədə turşuluğu azaltmaq üçün, maqnezium-sulfatın kristalhidratı (acı duz) isə işlətmə dərmanı kimi istifadə olunur.

QƏLƏVİ-TORPAQ METALLARI

Qeyd edildiyi kimi, qələvi-torpaq elementləri ailəsinə kalsium, stransium, barium və radium daxildir. D.İ.Mendeleyev maqneziumu da bu ailəyə daxil etmişdi. Qələvi-torpaq elementlərinin hidroksidləri qələvi metalların hidroksidləri kimi suda yaxşı həll olduqlarına görə onları belə adlanırlar.

Yer qabığında yayılmasına görə kalsium yalnız oksigen, silisium, alüminium və dəmirdən geri qalaraq beşinci yeri tutur (kütləcə 4,1%). Təbiətdə o, gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, flüorit CaF_2, apatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ və kalsit $CaCO_3$ (kalsium-karbonat, təbaşir, mərmər və əhəngdaşının əsasını təşkil edir) şəklində rast gəlinir. Kalsit sadə qədim molyusklarin (mərcanların) qınından əmələ gəlir. Ona görə də əhəngdaşında bəzən balıqqulağı və ya heyvan qalıqlarının olması heç də təəccüblü deyil.

İnsan orqanizmində sümük toxumalarının tərkibində ortofosfat formasında orta hesabla 1 kq-a qədər kalsium olur. Bu elementə tələbatın təxminən 80%-i süd məhsulları hesabına ödənir. Süd məhsullarında kalsium, fosfat və limon turşularının duzları şəklində olur. Belə ki, kalsium-fosfat süddə kazein zülalı ilə kompleks şəklindədir (kazeinkalsium fosfat kompleksi). Südün və ya qatığın bir litrində elə kalsiumun orta sutkalıq norması – 1,2 q kalsium var. Orqanizmdə kalsium çatışmadıqda həkimlər onun həblərini, məs., kalsium-qlükonat – qlükon turşusunun duzu (qlükozanın aldehid qrupunun karboksil qrupuna oksidləşmə məhsulu) təyin edilir. Kalsium metallı ilk dəfə olaraq 1808-ci ildə Q.Devi tərəfindən nəm sönmüş əhənglə $Ca(OH)_2$ civə oksidin HgO qarışığının elektrolizi ilə alınmışdır. Alim katod kimi qarışığa yerləşdirilmiş civə metalı damcısından istifadə etmişdir.

Stronsium və barium təbiətdə kalsiuma nisbətən az yayılmışdır. Stronsiuma qəşəng narıncı-qırmızı və ya solğun-mavi rəngli kristallar əmələ gətirən stronsium-sulfat $SrSO_4$ – selestin (*lat.* "caelestis" – "açıq-göy rəngli" deməkdir) mineralı



Gips kristalları.



Selestin.







Qələvi-torpaq metalların uçucu birləşmələri alova xarakterik rəng verir: kalsium birləşmələri – kərpici-qırmızı, stronsium – qırmızı, barium – sarımtıl-yaşıl rəngə boyayır. Ona görə də bu metalların nitratları pirotexnikada istifadə olunur.

şəklində, bariuma barit (ağır şpat) $BaSO_4$ şəklində rast gəlinir.

Stronsium XVIII əsrin axırlarında Şotlandiyanın Stronsian kəndi yaxınlığında nadir stronsianit $SrCO_3$ mineralında tapılmışdır. Onun adı da bu kəndin adından götürülmüşdür.

Bariumun kəşf tarixini 1774-cü il hesab etmək olar. Həmin ildə İsveç kimyaçısı Karl Vilhelm Şeyele (1742–1786) və onun şagirdi Yuxan Qotlib Han (1745–1818) ağır şpatda yeni torpağın olduğunu kəş etmişdilər. Onu "barit" (*yun.* "barıs" – "ağır" deməkdir), elementini isə "barium" adlandırdılar. Barium və stronsium bəs maddə şəklində 1808-ci ildə Q.Dev tərəfindən ayrılmışdır.

İnsan hər gün qida və içməli su ilə 15–20 mq-a yaxın stronsium qəbul edir. Bu elementin böyük miqdarı sağlamlığ ziyandır. Stronsium ionları sümükdəki kalsium ionlarını əvəz edə bilər və nəticədə xəstəliyə səbəb olar. Ona görə d Sr^{2+} ionlarının içməli suda yol verilə bilən qatılığı 7 mq/l-dir.

Bariumun həll olan birləşmələri dah çox zəhərlidir. Həll olan belə birləşmələrin təxminən 0,2 q-ı daxilə qəbul olunarsa, zəhərlənmə simptomları hiss olunar. Onun 0,8–0,9 q-ı ölümə səbəb olu Belə zəhərlənmə zamanı natrium-sulfat və ya maqnezium-sulfatın 10 faizl məhlulunu qəbul etmək lazımdır. B zaman orqanizmdə suda həll olmaya və ona görə də təhlükəsiz olan barium-sulfat $BaSO_4$ əmələ gəlir.

Kalsium ($t_{ər}$=839°C), stronsium ($t_{ər}$=768°C) və barium ($t_{ər}$=727°C) gümüşü-ağ rəngli plastik metallardır. Kifayə qədər bərk olduğuna görə, onları kalium

ƏHƏNG. GİPS. ALEBASTR

"Kalsium" adı latınca "calx" – "əhəng" sözündən götürülmüşdür. Əlkimyaçılar müxtəlif maddələrin yanma məhsullarını belə adlandırırdı. Qədim romalılar əhəngdən inşaat məhlullarının alınmasında istifadə etmişlər. Bunun üçün mərmər və ya əhəngdaşı (kalsium-karbonat) yandırılır, 900-1000°C temperaturda sönməmiş əhəng – kalsium-oksid əmələ gəlir: $CaCO_3 \xrightarrow{t°} CaO + CO_2\uparrow$. Sonra su əlavə edərək əhəng söndürülür: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Reaksiya məhsulu sönmüş əhəngdir (kalsium-hidroksid), bunsuz tikinti işləri mümkün deyil. Bu maddə haqqında hələ Böyük Pliniy "Təbii tarix"də yazmışdı.

Yaxın zamanlardan inşaatda gipsdən – kalsium-sulfat dihidratından $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ istifadə olunur. Onu 100°C-yə qədər qızdırdıqda su itirir, $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ tərkibli alebastr adlanan hidrat əmələ gəlir. Reaksiya otaq temperaturunda əks istiqamətdə baş verir: islanmış alebastr bərkiyir və bərk daşabənzər kütləyə çevrilir. Onun bu xassəsindən inşaat işləri ilə yanaşı gips sarğıları qoyulmasında, kiçik heykəllərin və məşhur heykəltaraşlıq əsərlərinin surətlərinin (gips surətləri) hazırlanmasında istifadə olunur.



Əhəngdaşı yarğanı. Ağçay. Başqırdıstan.



və ya natrium kimi bıçaqla kəsmək mümkün deyil. Qələvi-torpaq metalları kimyəvi aktivliyinə görə yalnız qələvilərdən geri qalır. Onlar su və turşu məhlulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq hidrogeni ayırırlar.

Əgər barium-oksid oksigen atmosferində və ya havada 500°C-yə yaxın temperaturda saxlanılarsa, aşağıdakı reaksiya baş verər:

$$2BaO + O_2 \underset{700°C}{\overset{500°C}{\rightleftharpoons}} 2BaO_2.$$

Təbiətdə yayılmasına görə biratomlular arasında birinci yeri natrium və kalium tutduğu kimi, ikiatomlu metallar arasında da maqnezium və kalsium tutur. Ümumiyyətlə, kalsium maqneziumla kalium natriumla olduğu kimi əlaqədədir.

Mg və Ca metalları ona görə qələvi-torpaq adlanırlar ki, onlar da qələvilər kimi güclü əsaslar əmələ gətirir; torpaq sözündən ona görə istifadə olunur ki, onlar təbiətdə torpağın həllolmayan kütləsini əmələ gətirən birləşmələr şəklində rast gəlinir və onların RO tipli oksidləri torpaq şəkillidir.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

ƏHƏNG VƏ BARİT SUYU

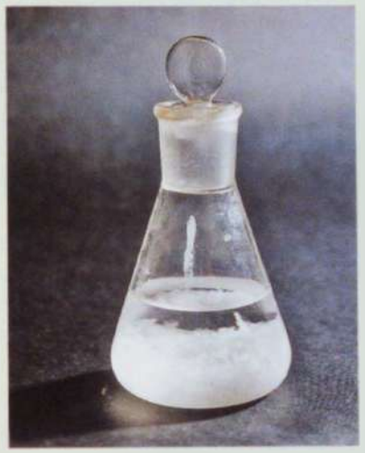
$Ca(OH)_2$ və $Sr(OH)_2$-in otaq temperaturunda az həll olmasına baxmayaraq, kalsium, stronsium və barium hidroksidləri qələvilərdir. Temperatur artdıqca kalsium-hidroksidin həll olması azalır: $Ca(OH)_2$-ni buzlu su ilə doydurmaqla ən yüksək qatılığa nail olmaq olar (100 q suda 0°C-də 0,173 q, 20°C-də 0,166 q, 100°C-də 0,08 q həll olur). $Ca(OH)_2$-nin doymuş məhlulu əhəng suyu adlanır.

Barium-hidroksid daha yaxşı həll olur (20°C-də 100 q suda 4,3 q həll olur). Temperatur yüksəldikcə, onun həll olması kəskin artır (80°C-də 100 q suda 101,5 q həll olur).

Bu xassədən maddələrin yenidən kristallaşmasında istifadə olunur: 80°C-də doymuş məhlulu yavaşca soyutsaq, qəşəng lövhəşəkilli kristallar – $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ kristalhidratı əmələ gəlir. Əhəng suyuna oxşar olaraq barium-hidroksidin doymuş məhlulu barıt suyu adlanır. Qələvi metal hidroksidləri atmosferdən karbon qazını udduğuna görə onlarda həmişə suda həll olmayan karbonatlar qarışığı olur. Əhəng suyunun bulanması bu maddənin vəsfi reaksiyasıdır: $Ca(OH)_2+CO_2 = CaCO_3\downarrow+H_2O$. Çöküntü üzərindən yenidən karbon qazı buraxaraq onu həll olan turş duza – kalsium-hidrokarbonata çevirirlər:

$$CaCO_3+CO_2+H_2O=Ca(HCO_3)_2.$$





$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ kristalhidratı.

Həll olmuş karbon qazı ilə doymuş yeraltı sular əhəngdaşı təbəqələrindən sızaraq onları həll edir və mağara əmələ gətirir. Kalsium-hidrokarbonat isə öz növbəsində yenidən karbonata çevrilir (reaksiya qızdırılmaqla və ya qələvi əlavə etməklə asan baş verir):

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t°} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O;$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O.$$

Təbiətin maraqlı bir hadisəsi bu reaksiyalarla bağlıdır. Su yeraltı mağaranın tavanında əhəng süxurlarına düşərək, yenidən yavaşca əhəngdaşı ayırır. Nəticədə mağaralarda stalaktitlər – buz salxımları yaranır. Su bu salxımlar üzrə hərəkət etdikcə salxımlar uzanır və qalın oxa çevrilir. Aşağı hissədən onlara tərəf stalaqmitlər uzanır: onlar mağaranın dibinə düşən su damcılarından əmələ gəlir. Zaman keçdikcə stalaqmitlər stalaktitlərlə çox zaman bitişir və kolonlara oxşayır. Belə stalaktit "meşələrində" hündürlüyü otuz metrə çatan "ağaclar" tapmaq olar. Natrium və kalium hidroksidlərindən fərqli olaraq qələvi-torpaq metalları qızdırıldıqda parçalanır: $Ca(OH)_2$ 580°C-də, $Sr(OH)_2$ 400°C-dən yüksək, $Ba(OH)_2$ isə artıq 800°C-də su itirir.

Əmələ gələn barium-peroksiddən 700°C-də artıq oksigen ayrılır və yenidən oksid əmələ gəlir. Beləliklə, az miqdar barium-oksidlə havadan təmiz oksigeni ayırmaq olar. Qədimdə havanın sıxılması öyrənilənə qədər məhz oksigen havadan belə alınırdı.

Qələvi-torpaq metalları ya *alümotermiya* ilə:

$$4CaO + 2Al \longrightarrow CaAl_2O_4 + 3Ca,$$

Alümotermiya – metalların alüminium ilə oksidlərdən reduksiya üsuludur ("qanadlı metallar yarımqrupu" məqaləsinə bax).

ya da xloridlərin ərintilərinin elektrolizindən alınır. Onlardan əsasən kalsium praktik əhəmiyyət kəsb edir və metallurgiyada istifadə olunur.

Kalsium, stronsium və barium birləşmələri sənayenin müxtəlif sahələrində, inşaatda tətbiq olunur. Belə ki, sönmüş əhəng, kvars qumu SiO_2 və sudan əhəng məhlulu hazırlanır, sonra bu məhlul havadan tədricən karbon qazını udur və yavaşca bərkiyir. Bu zaman kalsiumun az həll olan duzları əmələ gəlir:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O;$$
$$2Ca(OH)_2 + SiO_2 = Ca_2SiO_4\downarrow + 2H_2O$$

Stronsium birləşmələri (nitrat, karbonat, xlorid, oksalat) işıqlandırıcı raket, kimyəvi və termiki davamlı şüşənin istehsalında istifadə olunur. Stronsium-oksidi metal məmulatları qorumaq üçün istifadə olunan emalların tərkibinə daxildir, həmçinin neftin işlənməsində katalizator kimi tətbiq olunur.

Barium-sulfat ən faydalı maddələrdən biri olmuşdur. XIX əsrin sonlarında onunla bahalı qurğuşunlu belil durulaşdırılırdı. İndi isə $BaSO_4$ əsasında yüksək qabiliyyətə malik olan ağ litopon boyası alınmışdır, bu isə onun sərfiyyatını azaldır. Barium-sulfatı bahalı kağız növlərinə əlavə edirlər (qiymətli kağızlar və sənədlər üçün).

Yüksək sıra nömrəsinə malik digər elementlər kimi barium da rentgen şüalarını udur. Ona görə də $BaSO_4$ rentgen qurğularında qoruyucu materialların hazırlanmasında və mədə-bağırsaq xəstəliklərinin diaqnostikası zamanı istifadə olunur. Müayinədən qabaq xəstəyə barium-sulfatdan hazırlanmış "horra" içirdirlər. Bu, görəsən, xəstəyə ziyan deyil? Xoşbəxtlikdən, barium-sulfat suda çox pis həll olur (30°C-də 100 q suda 0,00029 q həll olur), ona görə də insan üçün təhlükəli deyil.

SEMENT VƏ BETON

Sement (*lat.* "caementum" – "çınqıl" deməkdir) – su ilə qarışdırıldıqda plastik kütlə (sement xəmiri) əmələ gətirən tozaoxşar materialdır. Bu plastik kütlə bərkidikdə daşşəkilli quruluşa çevrilir. Adi, portland-sementi adlanan sement kalsium silikatlardan və alümosilikatlardan ibarətdir: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3(AlO_3)_2$ və s. Bu birləşmələr fırlanan sobalar əhəngdaşının kvars qumu və gillə 1500°C tərtibindəki temperaturda bişirilməsi zamanı əmələ gəlir:

$$3CaCO_3 + SiO_2 = Ca_3SiO_5 + 3CO_2;$$
$$8CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 + Ca_2SiO_4 +$$
$$+ Ca_3SiO_5 + 2H_2O + 8CO_2.$$

Su ilə qarışdırılan sement yavaş bərkiyir. Bu isə kalsium silikatların və alüminatların hidratlaşma prosesi ilə bağlıdır:

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2;$$
$$Ca_2SiO_4 + 2H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 2H_2O;$$
$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O.$$

Sement qatışığının (palçığının) tam bərkiməsi üçün üç-dörd həftə lazımdır.

İnşaatda beton (*lat.* "bitumen" – "dağ qatranı" deməkdir) – sement məhlulunun qum və çınqılla qatışığından geniş istifadə olunur. Beton xüsusi taxta qəliblərə tökülür və orada tədricən bərkiyir. Konstruksiyanın möhkəmliyini artırmaq üçün qəlibin daxilinə dəmir millər – polad karkas daxil edilir. Belə material dəmir-beton adlanır.

Maqnezium oksidini qatı maqnezium-xlorid məhlulu ilə qarışdırdıqda maqnezial sement alınır. Qarışığın bərkiməsindən $HOMgO(-MgO-)_nMgCl$ tərkibli polimer alınır. Ondan, adətən, pəncərə altlıqları, pillələr düzəldirlər.

"QANADLI METALLAR" YARIMQRUPU. B, Al, Ga, İn, Tl

BOR

Bor elementinin, baxmayaraq ki, təbiətdə çox nadir hallarda (Yer qabığında alüminiumdan təqribən 7000 dəfə az miqdarda), əsasən də borat turşusunun duzları (bura) – natrium-tetraborat kristalhidratı $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ şəklində yayılıb, o, erkən orta əsrlərdən məlum idi. Ərəb əlkimyaçılarının əsərlərində ondan aşqar kimi, həmçinin qiymətli metalların lehimlənməsində istifadə olunması haqqında xəbər verilir. Pamirdən və Himalay yamaclarından buranı karvanlarla Bağdada daşıyırdılar.

Buranın tərkibi uzun müddət naməlum qalmışdır. Yalnız 1702-ci ildə Robert Boylun tələbəsi Vilhelm Qomberq (1662–1715) buranı dəmir kuporosu ilə közərdərək borat H_3BO_3 turşusunu aldı, onu göstərdiyi təsirinə görə sakitləşdirici duz (sal sedativum) adlandırdı. Bu maddə həmin dövrdə tibdə geniş tətbiq tapdı. Yarım əsr keçdikdən sonra buranın borat turşusunun duzu olduğu məlum oldu: o "sakitləşdirici duzun" soda Na_2CO_3 ilə reaksiyasından əmələ gəlir.



Bura çoxlu sayda metalların oksid və duzlarını həll edərək mirvarilər – rəngli borat şüşələri əmələ gətirmək kimi önəmli xassəyə malikdir. Məs., $Cu(BO_2)_2 \cdot 2NaBO_2$. Mirvarilərin rəngi fərdi olduğuna görə onların rənginə əsasən çoxlu metalları təyin etmək olar. Belə ki, nikel duzları – sarı-yaşıl, kobalt – göy, manqan – qəhvəyi, xrom – zümrüdüyaşıl, alüminium isə rəngsiz mirvarilər əmələ gətirir.

Sərbəst halda bor (*lat.* "borax" – "bura" sözündən götürülmüşdür) 1808-ci ildə fransız kimyaçıları Jozef Gey-Lüssak və Lui Tenar (1777–1857) tərəfindən borat turşusunun közərdilməsindən alınan bor hidridinin kalium metalı ilə qarışığını mis boruda qızdırmaqla almışlar: $2H_3BO_3 \xrightarrow{200°C} B_2O_3 + 3H_2O$; $2B_2O_3 + 3K = 3KBO_2 + B$. Hemfri Devi bir neçə aydan sonra boru əridilmiş B_2O_3-ün elektrolizindən almışdır ($t_{ər}$=450°C).

Hazırda bor bu reaksiya üzrə alınır: $B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$. Bu zaman borun bir hissəsi maqneziumla reaksi-

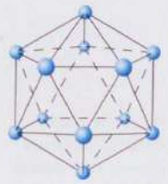


Maddədə borun olmasını müəyyən etmək çətin deyil: borun uçucu birləşmələri alovu yaşıl rəngə boyayır. Buna borat turşusunun bir neçə kristallarını alovun odluğuna tutmaqla əmin olmaq olar.

"BORLU ALMAZ"

Bor-nitrid BN quruluşuna görə karbona oxşardır: hər iki birləşmədə (eyni mol miqdarında) eyni sayda elektron var. Bor-nitrid karbon kimi almaz və qrafitə oxşar quruluşda iki formada mövcud olur. Bor oksidin 2000°C-yə yaxın temperaturda duda iştirakında ammonyakla reaksiyasından qrafit quruluşlu bor-nitrid əmələ gəlir: $B_2O_3 + 3C + 2NH_3 = 2BN + 3CO + 3H_2$. Yüksək təzyiqdə o, almazabənzər modifikasiyaya – kubik bor-nitritə (borazona) çevrilir.

Bor-nitrid əsasında istiyədavamlı materiallar, həmçinin istiyədavamlı liflər hazırlanır. Bor-nitridin müxtəlif modifikasiyaları podşipniklər üçün sürtgü yağı kimi, yüksək bərk abraziv material – metalların, ərintilərin, daşların və s. mexaniki işlənməsi üçün tozabənzər maddələr kimi istifadə olunur.



B_{12} ikosaedri – borun kristal quruluşunun fraqmenti.

yaya daxil olur və borid əmələ gətirir: $Mg + 2B = MgB_2$. Reaksiya kütləsindən boru ayırmaq üçün onu xlorid turşusu məhlulu ilə işləyirlər. Nəticədə boridlərdən borun hidrogenli birləşmələrinin qarışığı – boranlar əmələ gəlir. Onlardan ən sadəsi – diboran B_2H_6 tərkiblidir. B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ və s. tərkibli boranlar da məlumdur. Çox vaxt əmələ gələn qaz qarışığı öz-özünə alovlanır.

Məlum olmuşdur ki, polad məmulatlarının səthinin FeB və Fe_2B dəmir boridlərinin nazik qatı ilə örtülməsi – *borlaşdırma* onun bərkliyini və istiyədavamlılığını kifayət qədər artırır. Borlaşdırma borun BCl_3 və ya B_2H_6 kimi uçucu birləşmələrindən istifadə etməklə plazmada aparılır. Xüsusi istiyədavamlı ərintilər, məs., tərkibində 10-20% bor saxlayan ferrobor ərintisi alınmışdır.

DƏRMAN QUTUSUNDA ZƏHƏR

Borat turşusuna, bəzən də onun natrium duzuna – burana əksər evlərdəki aptekçələrdə təmiz və ya mazların tərkibində, spirt məhlulunda – "bor spirti", boğaz üçün qarqara və s. tərkibində rast gəlinir. Əgər buraya (bu maddə tarakanlar üçün zəhər kimi istifadə olunur) qarşı adi ehtiyatla yanaşılarsa, onda borat turşusunu tamamilə zərərsiz saymaq olar. Milyonlarla tirajla nəşr olunan dərman maddələrinin məlumat kitablarında borat turşusu haqqında bunları oxumaq olar: "Suda məhlulu (2-4%) ağız boşluğunu qarqara etmək, gözü yumaq üçün antiseptik məqsədlərlə istifadə olunur; maz şəklində (5-10%) dərinin səpməsi zamanı təyin olunur". Borat turşusu əsrlərlə tam təhlükəsiz sayılmış və hətta yeni doğulmuş uşaqlara antiseptik kimi təyin olunurdu. Hələ indiyə qədər analar və nənələr ənənəyə görə borat turşusu ilə uşağın gözünü yuyurlar və onu zəhərlədiklərini bilmirlər.

Əslində borat turşusu zəhərdir; o zəif olmasına baxmayaraq ən xoşagəlməz xassələrə malikdir. Bor birləşmələri antibiotiklər kimi, mikroorqanizmlərə ayrılıqda deyil, hamısına birdən təsir edir. Belə ki, bor ümumi hüceyrə zəhəridir. Onun xoşagəlməz xassəsi ona qarşı antizəhərin olmaması və orqanizmdən çox yavaş ifraz olunmasıdır. Hətta yaşlı insan ən sağlam böyrəklərilə bir həftə ərzində təqribən orqanizmə düşən borun 1/5 hissəsini ifraz edir. Bor təkcə mədə-bağırsaq yolunu deyil, həm də dərini, böyrəyi, mərkəzi sinir sistemini zədələyir. Axırıncı halda qıcolma baş verə bilər ki, bu isə iflic ilə nəticələnər. Hələ XIX əsrin sonlarında borat turşusunun daxilə qəbul olunması qadağan edildi, buna qədər borat turşusu geniş tətbiq olunurdu.

Orelean hersoqunun saray həkimi Vilhelm Qomberq borat turşusunun müalicəvi təsirini dərc etdirdikdən sonra buranı da zərərləşdirici maddə – antiseptik kimi istifadə etməyə başladılar. Bu maddələri müxtəlif krem və mazların tərkibinə daxil etməyi, dişlərin təmizlənilməsində, paltarların yuyulmasında və hətta qida məhsullarının konservləşdirilməsində istifadə etməyi təklif etdilər. XIX əsrdə Amerikadan Avropaya gətirilmiş hisə verilmiş mal ətinin tərkibində 3,8%-ə qədər bor birləşmələri var idi. İsveçrədə "aseptin" adı ilə borat turşusundan ətin, südün, meyvənin konservləşdirilməsində istifadə edirdilər. Rus balıq sənayeçiləri ondan kürünün duzlanmasında istifadə edirdilər. Bunun üçün məhsulun hər kiloqramına 10 q-a qədər turşu əlavə edirdilər. Belə kürü digər bəzi konservantlara nisbətən daha yaxşı saxlanılırdı və xoşagəlməyən iyə malik olmurdu. Daxili İşlər Nazirliyinin Tibbi Şurası bu maddənin qanuniləşməsi tələbini nəzərdən keçirərkən, mənfi qərar çıxartdı. 1902-ci ildə həmin nazirliyin Tibb departamenti borat turşusunun və onun duzlarının qida sənayesində konservant kimi istifadə olunmasını qadağan edən sərəncam verdi. Oxşar qadağalar digər ölkələrdə də yarandı.

Əgər borat turşusunu udmasan da, o orqanizmə mazdan, pudralamaq üçün tozdan, göz və qulaq damcılarından düşə bilər. Məhlullardan borat turşusu zədələnməmiş dərilə selikli qişaya nisbətən daha yaxşı sorulur. O orqanizmə düşdükdə, uzun müddət qanda dövr edir. Beləliklə, bor orqanizmdən yavaş ifraz olunur, bor preparatlarını yenidən qəbul etdikdə, orqanizmdə borun miqdarı artır və təhlükəli həddə çata bilər. Bu, xüsusən yeni doğulmuş və südəmər uşaqlarda daha sürətlə baş verir. Onlar üçün borun təhlükəli qatılığı yaşlılar üçün olandan çox kiçikdir, çünki körpələrin böyrəyi zəifdir və boru pis ifraz edirlər.

1983-cü ildə İngiltərədə südəmər uşaqların kütləvi zəhərlənməsi qeydə alındı. Bunun səbəbi əmziklərin şirin siropla isladılması olmuşdur. Bu siropa konservant kimi az miqdarda borat turşusu əlavə edirmişlər. Tədqiqatlar göstərdi ki, körpələrin orqanizminə düşən bor iki ay ərzində ifraz olunurmuş və bu vaxt ərzində onun zəhərli təsiri müşahidə olunurmuş.

1987-ci ildən Rusiyada borat turşusunun uşaqlara, həmçinin südverən analara istifadəsi qadağan edildi. Onun mikroblara qarşı təsiri çox zəifdir, qiymətinin az olması isə sağlamlığa vurduğu ziyanla kompensasiya edilə bilməz.

B_2O_3-dən alınmış bor suda həll olmayan, amorf, çətin əriyən ($t_{ər}$=2075°C) tünd qonur rəngli toz maddədir. Borbromidi hidrogenlə reduksiya etdikdə metal parıltılı boz kristallar şəklində kristallik bor əmələ gəlir: $2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$. Bu maddə öz bərkliyinə görə almazdan geri qalmır. Bunu isə onların quruluşunu müqayisə etməklə asan izah etmək olar. Almazdakı karbon atomlarına oxşar olaraq, kristallik borda da atomlar üçölçülü karkasda birləşirlər. Bor kristallarının almazdan yeganə fərqi onda onikiüzlünün (ikosaedrlər) B_{12} olmasıdır.

Bor otaq temperaturunda olduqca inertdir. Ancaq qızdırıldıqda qatı nitrat turşusu ilə: $B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$; xlorla reaksiyaya daxil olur, 700°C-də isə oksigendə yanır.

Borat turşusu H_3BO_3 praktiki olaraq ionlara dissosiasiya etmir. Onun məhlulunda $H_3BO_3 + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+$ reaksiyası üzrə öz-özünə turş mühit yaranır. $[B(OH)_4]^-$ anionu digər H_3BO_3 molekulları ilə reaksiyaya daxil olaraq poliborot turşuları əmələ gətirir. Bura onlardan birinin – tetraborat turşusunun duzudur.

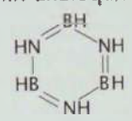
ALÜMİNİUM

Alüminium bizim həyatımıza geniş daxil olmuşdur: uşaqlıqdan hər birimizə alüminium folqa, qablar, naqil məlumdur. Axı nə vaxtsa alüminium əşyalar təmtəraqlı (qiymətli) sayılırdı. Məs., 1852-ci ildə alüminiumun 1 kq-ı 1200 dollara idi, yəni qızıldan da baha idi. Bəs alüminiumun qiyməti zaman keçdikcə niyə ucuzlaşırdı? Cavab sadədir: alüminium yer qabığında yayılmasına görə (8%) yalnız oksigen və silisiumdan geri qalır. Ağ gil və ya Kaolin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 \cdot 2H_2O$ alümosilikatların, məs., ortoklaz çöl şpatının $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, slyüdaların $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, nefelinin $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ aşınması ilə əmələ gəlir. Bu zaman gil ilə yanaşı, kvars qumu SiO_2, boksit $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ və korund Al_2O_3 əmələ gəlir. Korundun rəngli kristalları hamıya məlum olan qiymətli rubin və sapfir daşlarıdır.

BORAZAN, BORAZEN, BORAZİN, BORAZOL

Bor azot və hidrogenlə karbohidrogenlərə oxşar olaraq bir neçə maraqlı birləşmələr əmələ gətirir: borazan BH_3–NH_3 (etanın analoqu); borazen BH_2=NH_2 (etilenin analoqu); borazin BH≡NH (asetilenin analoqu).

Asetilendən benzol əmələ gəldiyi kimi, borazindən borazol (qeyri-üzvi benzol) – özünəməxsus iyli rəngsiz yanan maye (t_{qay}=55°C) əmələ gəlir.



TENAROV GÖYÜ



Alüminium-oksidin əsasi-oksid tozları (məs., maqnezium, kalsium, kobalt oksidləri) ilə əridilməsindən uzun müddət "alünit turşusunun" $HAlO_2$ və ya alüminium-hidroksidin metaformasının AlOOH duzları kimi adlandırılan maddələr əmələ gəlir. Bu birləşmələrin quruluşunun tədqiqi göstərdi ki, bunların əksəriyyəti mürəkkəb oksidlərdir, kristal qəfəslərində isə iki metal kationları oksigen atomları arasındakı boşluqlarda yerləşir. Xüsusi halda tenarov göyü bu quruluşa malikdir. O, 1100°C-də alüminium-oksidin kobalt oksidilə közərdilməsindən əmələ gəlir: $CoO + Al_2O_3 = CoAl_2O_4$. Bu maddələr ($t_{ər}$=1960°C) göy boyaq kimi, məs., qjel keramikasının istehsalında istifadə olunur.



Alüminiumdan hazırlanmış məhsullar.

Aşınma – Yer səthində temperaturun dəyişməsi, atmosferin, suyun və canlı orqanizmlərin kimyəvi və mexaniki təsirilə dağ süxurlarında dağılma və kimyəvi dəyişilmə prosesidir.

ANTİK ALÜMİNİUM

Əksər populyar kimya kitablarında adı tarixdə qalmayan bir sənətkarın Roma imperatoru Tiberiyaya (b.e.ə. 14-27-ci illər) gümüşü xatırladan, amma ondan daha yüngül olan metal badə gətirməsi haqqında rəvayət verilir. Hədiyyə onu hazırlayan sənətkarın həyatına son qoydu: Tiberiy yeni metalın imperator xəzinəsinin gümüşlərini qiymətdən salacağından qorxaraq onu edam etməyi, emalatxanasını isə məhv etməyi əmr etdi.

Bu rəvayət "Təbii tarix"də verilmiş Böyük Pliniy nağılına əsaslanır. Pliniyə görə gümüşə oxşar olan metal "gil torpaq"dan alınırdı. Qlinozem – hidratlaşmış alüminium-oksid $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, ağ gil (kaolin) isə alümosilikatdır – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Alüminiumu XX əsrin metalı adlandırırlar. Onun kəşf olunduğu 1825-ci ildə o, dəmirdən 1500 dəfə baha idi (indi isə 3 dəfə bahadır). Hətta 30 il keçəndən sonra Parisdə Ümumdünya sərgisində nümayiş etdirilən alüminium külçəsinə daş-qaş kimi baxırdılar. Bu da təəccüblü deyil: alüminiumu onun filizindən reduksiya etmək üçün çox böyük miqdarda enerji sərf etmək lazımdır.

Alüminium onun kəşfindən on il sonralar gümüşdən azca ucuz idi. ABŞ-da, məs., 1856-cı ildə onun funtunu (454 q) 12 dollara, gümüşü isə 15 dollara satırdılar. Yalnız XIX əsrin sonlarında alüminiumun elektroliz ilə yeni alınma üsulu kəşf edildikdən sonra (hazırda 10 mln tondan çoxdur) onun qiyməti ucuzlaşdı. XX əsrin sonlarında alüminium metalının qədimdə alınması haqqında yeni məlumatlar məlum oldu. Spektral analiz göstərdi ki, bizim eranın III əsrinin əvvəlində vəfat etmiş Çin sərkərdəsi Çjou Çjunun kiçik tabutundakı bəzək 85% alüminiumdan düzəldilmiş ərintidir. Həmin dövrdə sərbəst alüminium ala bilərdilərmi? Təbii olaraq, həmin dövrdə onun alınması elektroliz üsulu ilə ola bilməzdi. XIX əsrin ortalarında tətbiq olunan metodlar – alüminium birləşmələrinin natrium və ya kaliumla reduksiyası da həmin dövrdə mümkün deyildi. Çünki bu qələvi metalların alınması texniki cəhətdən heç də alüminiumun özünün alınmasından asan deyil. Bəs qədimdə, məs., qızıl, gümüş, mis külçələri kimi xalis alüminium tapmaq olardımı? Bu yaxınlarda bu aktiv metalın təbiətdə sərbəst halda tapılmadığı qəbul olunur. Yalnız 1978-ci ildə Sibir platformaları süxurlarında uzunluğu cəmi 0,5 mm olan sapşəkilli kristallar şəklində sərbəst alüminium tapılmışdır (sapların qalınlığı bir neçə mikrometrdir). O, Krizislər və İzobiliya dənizləri ərazisindən Yerə gətirilmiş Ay qırıntılarında da tapılmışdır.

Sərbəst alüminiumun mənşəyini izah etmək asan deyil. Hipotezlərdən birinə görə o, buxarların kondensləşməsindən əmələ gəlir. Alüminium halogenidlərin – xlorid, bromid, flüoridlərin qızdırılması zamanı onların çox və ya az dərəcədə asanlıqla buxarlanması məlum idi ($AlCl_3$ artıq 180°C-də süblimasiya edir). Temperaturu çox yüksəltdikdə alüminium-halogenidlər alüminium(I) birləşmələrinə, məs., AlCl-a parçalanır. Temperaturu aşağı saldıqda AlCl buxarları kondensləşir, bərk fazada isə disproporsionallaşma reaksiyası baş verir: alüminiumun bir hissəsi oksidləşir və üçvalentli hala keçir, digər hissəsi isə reduksiya olunur. Birvalentli alüminium yalnız metala qədər reduksiya oluna bilər; $3AlCl = 2Al + AlCl_3$. Sərbəst alüminium kristallarının sapşəkilli olması da bunu təsdiq edir. Adətən, belə quruluşlu kristallar qaz fazadan sürətlə boyatma ilə əmələ gəlir. Ehtimal ki, Ay qrunt undakı mikroskopik sərbəst alüminium da belə əmələ gəlir. Qədim sənətkarların belə külçələr tapması və kifayət qədərini toplamağı az ehtimallıdır.



Qədim alüminiumun mənşəyini başqa yolla da izah etmək olar. Bu metal filizdən təkcə elektrik cərəyanı və qələvi metallarla reduksiya olunmur. Qədim dövrdən hamıya məlum olan və geniş istifadə olunan reduksiyaedici var. Bu kömürdür. O, qızdırıldıqda əksər metal oksidlərini sərbəst metala qədər reduksiya edir. XX əsrin 70-ci illərinin sonlarında alman kimyaçıları alüminiumun kömürlə reduksiya oluna bilməsini yoxlamağı qərara aldılar. Onlar gilin kömür tozu və xörək duzu (natrium-xlorid) və ya potaş (kalium-karbonat) ilə qarışığını gil putada qızarana qədər (800°C) qızdırdılar. Duz dəniz suyundan, potaş isə bitki külündən alınmışdı. Alimlər qədim dövrdə mövcud olan üsullardan istifadə etməyi qərara aldılar. Müəyyən vaxtdan sonra putanın səthində alüminium – kürəcikli şlak üzə çıxır. Metalın çıxımı az idi. Məhz qədim metallurqların "XX əsrin metalını" bu üsulla almasını inkar etmək olmaz.

Metalın özünün adı $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kvarsların latınca adlarından ("alumen" – "acı duz") götürülmüşdür. Qədimdən kvarslar aşı maddəsi kimi parçaların rənglənməsində istifadə olunmuşdur. Bu haqda hələ yunan tarixçisi Herodot yazmışdır. 1754-cü ildə alman kimyaçısı Andreas Sigizmund Marqqraf kvars məhlullarına qələvilə təsir edərək alüminium-oksidin hidratlaşmış çöküntüsünü aldı və onlar bunu kvars torpağı adlandırdılar.

Sonralar bu torpağı alümina (alumina) və ya qlinozem adlandırdılar. Devinin qlinozemdən elektroliz üsulu ilə alüminium metalı almaq cəhdləri uğursuz oldu: bu maddə suda praktiki həll olmurdu. Uğur Danimarka fiziki Ərstedə (1777-1851) gülümsədi: 1825-ci ildə o, susuz alüminium-xloridi kalium amalqaması ilə birgə qızdırıb alüminium metalını aldı. Alim susuz $AlCl_3$ sintez etmək üçün xlor qazını közərmiş korund və his qarışığı üzərindən keçirmişdi:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + CO.$$

İki il sonra bu üsulu alman alimi Fridrix Völer daha da təkmilləşdirdi. O, kalium amalqamasını təmiz kaliumla əvəz etdi: $AlCl_3 + 3K = KCl + Al$.

Völer yeni metalın xassələrini ilk olaraq öyrəndiyi üçün, çox zaman, alüminiumun kəşfini onun adı ilə bağlayırlar. Völer tərəfindən təklif olunan üsul alüminiumun sənaye istehsalının əsasını təşkil etdi. Lakin, sənaye istehsalı zamanı fransız kimyaçısı Anri Sent-Kler Devilin təklifi ilə (1854-cü il) daha qorxulu və daha baha olan kalium metalı əvəzinə, daha ucuz natrium metalı tətbiq olunmağa başladı. Bu təklif sayəsində 1856-cı ildə metalın 1 kq-nın qiyməti 75 dollardan aşağı düşdü.

1855-ci ildə "gildən alınmış gümüş" (alüminiumu belə adlandırırdılar) böyük külçə şəklində Parisdə beynəlxalq sərgidə nümayiş olundu. Bu metalın qiymətinin yenidən düşməsi fransız mühəndisi Pol Eru və Amerika mühəndisi Çarlz Martin Xollun 1986-cı ildə tətbiq etdikləri elektrolitik metodla bağlıdır. Hazırda istifadə olunan bu metodda Al_2O_3 ərintisi yox ($t_{ər}$ = 2045°C), onun ərinmiş kriolitdə Na_3AlF_6 məhlulu elektrolizə uğradı. Proses elektrik sobalarında təxminən 960°C temperaturda aparılır. Sənaye elektrolizerlərində qrafitdən düzəldilmiş elektrodlar istifadə olunur:

$$2Al_2O_3 \xrightarrow[Na_3AlF_6\text{-da ərinti}]{\text{elektrik cərəyanı}} \underset{\text{katodda}}{4Al} + \underset{\text{anodda}}{3O_2}$$

Elektroliz prosesində anodda ayrılan oksigen qrafitlə reaksiyaya girir ($2C+O_2= 2CO$). Elektrolizerin dibinə toplanmış ərimiş metal dövri olaraq çıxarılır.



Əgər kalium və alüminium-sulfat duzlarının qaynar qatı məhlullarını qarışdırıb alınan məhlulu soyutsaq, bu məhluldan ikiqat kalium – alüminium-sulfat duzu $2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – zəy kristalları ayrılmağa başlayar. Temperatur artdıqca, zəyin suda həll olması hissediləcək dərəcədə artır (belə ki, 100 qram suda 20°C-də 5,9 qram, 90°C-də isə 109 qram susuz duz həll olur). Havada saxlandıqda zəylər əriyir. 92,5°C-də zəy öz kristallaşma suyunda əriyir. 120°C-yə qədər qızdırdıqda isə, suyunu itirib yanmış zəyə çevrilir. Yanmış zəy yalnız 700°C-dən yüksək temperaturda parçalanır. Zəylərin tərkibinə daxil olan su molekulları kalium və alüminium ionları ilə kimyəvi rabitə ilə əlaqələnmiş olur. Ona görə də zəyin formulunu kompleks duz $[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ şəklində yazmaq daha düzgündür.



Boksitlər hidratlaşmış alüminium-oksiddir – $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ onların adı Fransanın cənubunda olan Bo (Baux) kəndinin adı ilə bağlıdır. Burada 1820-ci ildə həmin dağ süxurlarının zəngin yataqları kəşf edilmişdir.



Hans Kristian Ersted.



Rubin.

Korund Al_2O_3 suda həll olunmayan, yüksək bərkliyə malik, ağ, çətin əriyən tozdur. Korund tozundan cilalayıcı daşların, sumbata kağızının və itiləyici ləvazimatın hazırlanmasında istifadə olunur.



Xollun "rəqibi" Pol Lui Tussen Eru (1863-1914).

Təmiz alüminium yüngül, gümüşü-ağ ($t_{ər}$=660°C; t_{qay}=2467°C), yüksək plastikliyə, istilik və elektrik keçiriciliyinə malik metaldır. 100-150°C-də alüminium o qədər plastikdir ki, ondan qalınlığı 0,01 mm-dən az olan folqa almaq olar. Alüminium folqası kondensator istehsalında və sarğı materialı kimi tətbiq olunur. Alüminium məftillər mis məftillərdən yüngüldür, bu da onun nisbətən az olan elektrik keçiriciliyini kompensə edir. Adətən cərəyanın təsirindən belə məftillərin birləşmə yerləri güclü qızır və əriyir, bu səbəbdən bəzən qısa qapanmalar və yanğınlar baş verir.

Alüminium əsasında alınan ərintilər (məs., düralüminium – 94% Al, 4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn, 0,5% Fe və 0,5% Si) yüksək möhkəmliyə və yüngüllüyə malikdir. Onlar maşınqayırma və aviasiya sənayesində istifadə olunur.

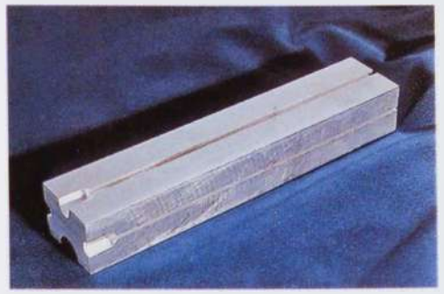
Dəmirlə müqayisədə alüminium yüngüllükdən əlavə, daha bir üstünlüyə də malikdir – o paslanmır. Bu onunla izah olunur ki, alüminiumun səthində oksid təbəqəsi yaranır və bu təbəqə onu sonrakı oksidləşmədən qoruyur.

Belə təbəqənin möhkəmliyinə təcrübədə inanmaq çətin deyil. Alüminium folqanın kiçik hissəsini alova yaxınlaşdırsaq, o qızarana qədər közərəcək. Siz görəcəksiniz ki, metal əriyir, amma axmır, onu hər tərəfdən əhatə edən oksid təbəqəsi ilə asılı qalır. Kiçik xırdalanmış metal-alüminium tozunu (o, gümüşü rəngli boyaq kimi istifadə olunur) havada qızdırdıqda o, parlaq ağ alovla çoxlu qığılcım saçaraq yanır.

Alüminium kimyəvi aktiv metaldır. O, adi şəraitdə halogenlərlə, qızdırdıqda kükürdlə, közərmiş halda isə azot və kömürlə qarşılıqlı təsirdə olur.

Alüminium duru turşularla şiddətli reaksiyaya girir, lakin adi şəraitdə qatı nitrat və qatı sulfat kimi oksidləşdirici turşularla reaksiyaya girmir. Alüminium qələvi məhlulunda da həll olur:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$



Alüminium tircik.

Alüminiumun duzlarının, məs., $AlCl_3$-ün hidrolizi zamanı məhlulda çoxyüklü ionlar əmələ gəlir: $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ və hətta $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$.

"MƏN BUNU YERİNƏ YETİRƏCƏYƏM!"

Çarlz Martin Xoll (1863-1914) 1880-ci ildə Klivlend (Ohayo ştatı) yaxınlığındakı kiçik Amerika şəhərciyi Oberlində kollecə daxil oldu. Həmin ildə 36 yaşlı Frenk Fanninq Cuet bu kollecə kimya və mineralogiya üzrə professor təyin olundu. Birinci kurs tələbəsilə müəllimin görüşü alüminiumun tarixində həlledici oldu. Cuet əvvəllər Almaniyada ixtisasartırma kurslarında məşhur kimyaçı Fridrix Vöylərlə işləmiş və onunla alüminiumun alınma problemlərini müzakirə etmişdi. O, Amerikaya gəldikdə özü ilə bu nadir metal nümunəsini də gətirmişdi.

Xoll kimya ilə uşaqlıqdan maraqlanırdı. O, atasının kimyadan köhnə dərsliyini tapmışdı və bu kitabı diqqətlə öyrənib təcrübələr qoyurdu.

Əldəqayırma fişənglə xörək süfrəsini zay etdiyinə görə anası bir dəfə Xollu möhkəm məzəmmət etmişdi. Aradan 10 il keçdikdən sonra isə Xoll elektroliz üsulu ilə alüminium almış ilk insan idi. Sonralar Cuet bu haqda belə yazırdı:

"Mənim ən mühüm kəşfim, insan kəşf etmək idi. 1880-ci ildə mən onaltı yaşlı gəncə diqqət yetirdim. O, bir neçə sentə şüşə borular, sınaq şüşələri və digər ləvazimatlar almaq üçün tez-tez laboratoriyaya gəlirdi. Mən bu oğlan haqqında heç nə bilmirdim, ancaq düşünürdüm ki, o nə zamansa məşhur olacaq. Çünki digər uşaqlar oyun və əyləncələr haqqında düşünəndə, Xoll təcrübələr aparırdı. Nəhayət 21 yaşında Carlz Martin Xoll filizdən alüminiumun reduksiyası üsulunu kəşf etdi. Beləliklə də, alüminium bütün dünyada istifadə olunan əhəmiyyətli metala çevrildi..."

Xoll kollecə daxil olduqda, Cuet onu öz laboratoriyasında işlə təmin edir. Bir dəfə tələbələrlə söhbət edərkən Cuet deyir: "Əgər kimsə alüminiumun sənaye miqyasında ucuz alınma üsulunu kəşf etsə, o, nəinki insanlığa böyük xidmət göstərəcək, həm də çox varlı bir adam olacaq". Bu zaman Xoll yoldaşına tərəf dönərək: "Mən bunu yerinə yetirəcəyəm" deyir və işə başlayır.



Ç.M.Xolla onun doğma kollecində alüminiumdan ucaldılmış abidə.

Xollun alüminiumu almaq üçün sınaqdan keçirdiyi müxtəlif üsullar nəticə vermirdi. Nəhayət, o bu qərara gəldi ki, alüminiumu filizdən elektroliz üsulu ilə almağa cəhd etsin. Bu işdə müəllimi ona gücü çatan qədər köməklik göstərirdi.

Tezliklə Xoll kolleci bitirdi, damda kiçik bir laboratoriya yaradıb, təcrübələrini davam etdirdi. Altı aydan sonra Xoll, aldığı kiçik alüminium kürəcikləri professora təqdim etdi. Bu, 1886-cı il fevralın 23-də baş vermişdi. Bacısı Culiya Xolla çox kömək edirdi. O, qardaşının təcrübələrilə maraqlanır, onun bütün yazılarını və iş jurnallarını yığıb saxlayırdı.

O, dövrdə cərəyan mənbəyi kimi yalnız qalvanik elementlər məlum idi. Xoll və Cuet Bunzen elementindən istifadə edirdilər: məsaməli çini qabın daxilində qatı nitrat turşusunda kömür katod, qabın xaricində isə duru sulfat turşusunda sink anod yerləşirdi. Çoxlu sayda belə elementlər batareya şəklində birləşdirilirdi. Bu zaman 1 qram alüminium almaq üçün təxminən 16 qram sink sərf olunurdu.

Əvvəlcə Xoll AlF_3-ün suda məhlulunu elektrolizə uğradırdı. Çünki, Al_2O_3-dən alüminum-florid almaq, $AlCl_3$ almaqdan asan idi. Təbii ki, bu halda alüminium-hidroksid və hidrogendən başqa heç nə alınmadı.

Təmiz AlF_3 1280°C-də əriyir, onun ərimə temperaturunu aşağı salmaq üçün Xoll, AlF_3 və NaF qarışığını istifadə etməyə başladı. Bu qarışığın tərkibi nadir təbii mineral-kriolitə Na_3AlF_3 analoji idi. O müəyyən etdi ki, kriolit nəinki 270°C-də əriyir, həmçinin kifayət qədər Al_2O_3-ü özündə həll edir. Bacısı Culiya yazırdı ki, duzlar qarışığını istifadə etmək kimi xoşbəxt ideya Xollu, o "qədim" ailə fortepianosunda klassik sonataları ifa edərkən çuğlamışdı.

Xoll evdəki laboratoriyasında dayanmadan, saatlarla işləyirdi. Yorulanda adətən fortepianoda klassik sonataları ifa edirdi. O, fortepianonu çaldıqca daha asan fikirləşirdi.

İlk təcrübələr uğursuz idi. Elektroliz məhsulunun çirklənməsinin qarşısını almaq üçün Xoll, gil vannanı qrafit vanna ilə əvəz etdi. Yeni qrafit vanna həm də elektrod rolunu oynayırdı. 1886-cı il fevralın 23-də Xoll, bu təzə vannada ilk təcrübəsini apardı. Bir neçə saat cərəyan verdikdən sonra o, bacısı ilə birlikdə ərintini soyutdu. Nəticədə, xlorid turşusunda həll ola bilən bir neçə gümüşü kürəcik əldə olundu. Xoll ləngimədən öz müəlliminin yanına qaçıb, ona müvəffəqiyyətini danışdı. Bu ilk kürəciklər indi də Amerikada, Pitsburq alüminium kompaniyasında saxlanılır.

Xoll kəşf müəllifliyini sübut etməyi çox mühüm iş hesab edirdi. O bütün prosesi iki məktubda ətraflı şərh edərək, bu məktubları Dover şəhərində (Nyu-Xempşir ştatı) mühüm vəzifə tutan qardaşına göndərdi. Sonra məlum oldu ki, həmin il aprelin 23-də fransız Pol Eru Xolldan xəbərsiz və asılı olmadan analoji kəşfini patentləşdirib. Təəccüblü olan iki uyğunluq da var idi: hər iki alim eyni ildə anadan olmuş, eyni ildə də vəfat etmişdi. Xollun kəşf müəllifi kimi təsdiq edilməsi üçün bacısı Cuet and içib şahidlik etdi və qardaşına göndərilmiş surğuclanmış məktublar istifadə olundu.

İki ildən sonra Xoll ilk sənaye qurğusunu işə saldı. Məlum oldu ki, böyük qrafit vannalar daha yaxşı işləyir və şixtanı elektroliz cərəyanı ilə qızdırmaq olar.

Xoll metodu böyük miqyasda ucuz alüminium almağa imkan verdi. Belə ki, 1855-1890-cı illərdə cəmi 200 ton alüminium istehsal olunmuşdusa, sonrakı 10 ildə 28000 ton alüminium istehsal olundu.

Beləliklə, Xoll dünya şöhrəti qazandı, çoxlu elmi cəmiyyətlərin fəxri üzvü seçildi, 1911-ci ildə ona Perkin adına mükafat və qızıl medal verildi. Nyu-Yorkda mükafatın təqdimat mərasimində onun "rəqibi" Pol Eru da iştirak edərək səmimi nitq söylədi. Xoll da oxşar məzmunlu cavab nitqilə çıxış etdi.

Lakin Xoll və bacısının şəxsi həyatı baş tutmadı: nişanlı qız gözləməkdən yorulub, nişanı qaytardı. Xoll ailə qurmadı, ömrünün sonunadək kollecdə işlədi. Qardaşı yazırdı ki, "Kollec Xollun həm arvadı, həm uşağı və həm də hər şeyi idi". 51 yaşında ağ qan xərçəngindən vəfat edən Xoll özünün 5 milyon dollarlıq mirasını kollecə vəsiyyət etdi.

ALÜMİNOTERMİYA

Alüminotermiya metallik alüminiumun tozu ilə metalların oksidlərdən reduksiyası metodudur. Bir çox metalların kiçik külçələrini məsələn, xrom, manqan, vanadium və dəmiri bu üsulla almaq olar: $2Al+Fe_2O_3=Al_2O_3+2Fe$.

Əgər alüminiumun dəmir-oksidlə qarışığını çini kasada maqnezium lenti ilə yandırıb, sonra soyumuş çini kasanı çəkic ilə sındırsaq, əmələ gələn kütlədən metal külçəsini ayırmaq çətin deyil.



Alüminotermiya. Dəmirin oksidindən alüminiumla reduksiyası.

Gil, kömür və natrium-sulfat qarışığını havada közərtməklə göy rəngli boyaq – ultramarin almaq olar. Əvvəllər onu kətan və pambıq parçaların ağardılması üçün istifadə edirdilər. Ultramarinin təqribi tərkibi $Na_8Al_6Si_6O_{24}S$ formuluna uyğundur. Bu maddənin rəngi alümosilikat qəfəsinin laylarında yerləşən kükürd atomu ilə müəyyən olunur. Xlorid turşusunun təsirindən hidrogen-sulfid ayırmaqla ultramarin rəngsizləşir. Qələvi mühitdə isə ultramarin davamlıdır.



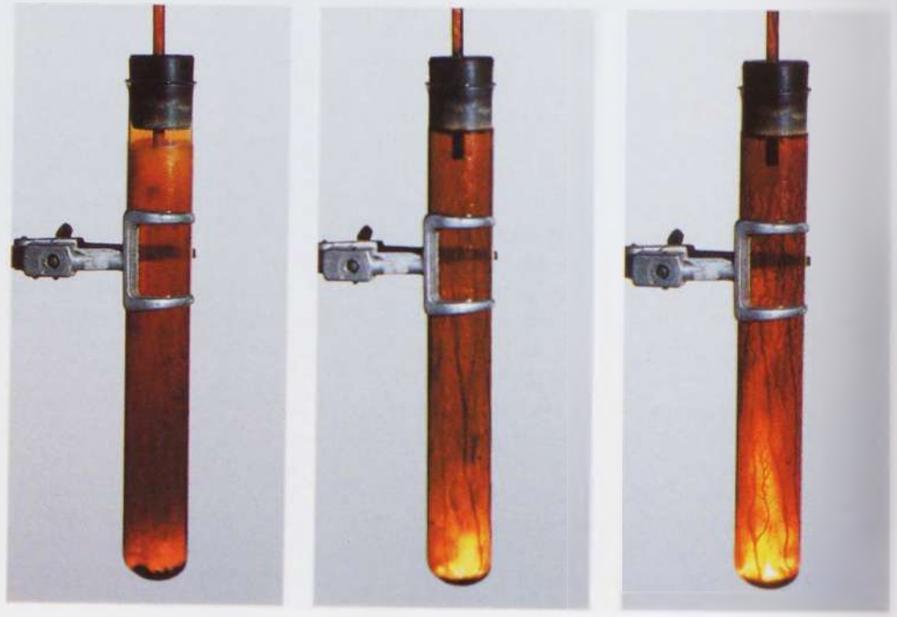
Oxşar reaksiya yuyucu soda Na_2CO_3 məhlulu ilə də baş verir. Bu məhlul qüvvətli qələvi mühitə malik olduğundan alüminium qab-qacağı soda ilə yumaq məsləhət deyil.

Alüminiumun oksidi, xloridi və sulfatı daha çox tətbiq olunur. Süni rubin və saflirlərin əsasını təşkil edən kristallik alüminium-oksiddən (korund) diyircəkli yastıqlar və lazerlər alınır. Susuz xlorid duzu üzvi sintezdə katalizator rolunu oynayır. Alüminium-sulfat duzu ilə içməli suyu yumşaldırlar:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4\downarrow + 2Al(OH)_3\downarrow + 6CO_2\uparrow.$$

Əmələ gələn həlməşik $Al(OH)_3$ sudakı müxtəlif qatışıqlarla qoşa çökür. İkiqat kalium və alüminium-sulfat (zəy), əvvəllər olduğu kimi, parçaların boyanması zamanı sabitləşdirici agent kimi, həmçinin dərinin aşılanmasında, kağızların yapışdırılmasında və tibdə büzüşdürücü kimi istifadə olunur. Alüminiumun metal-

İstiyədavamlı sınaq şüşəsinə bir neçə millilitr brom əlavə edib, ona səliqə ilə alüminium folqa qırıntısı daxil edək. Bir müddətdən sonra (bu müddətdə brom oksid təbəqəsinə soxulur) şiddətli reaksiya başlayır. Ayrılan istilik hesabına Al folqa əriyir və kiçik odlu kürə şəklində bromun səthində sürüşməyə başlayır. Bu zaman küreciyin ölçüləri sürətlə kiçilir (maye alüminiumun sıxlığı, bromun sıxlığından azdır). Sınaq şüşəsinin dibində alüminium-bromidin kiçik kristalları müşahidə olunur, sınaq şüşəsi özü isə brom buxarları ilə dolur: $2Al + 3Br_2 = 2AlBr_3$.

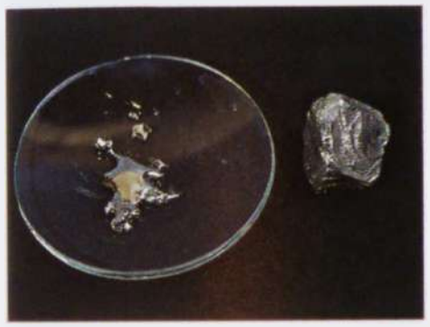


lotermiyada tətbiqini xüsusi qeyd etmək lazımdır. Bu üsulla bir çox metallar oksidlərindən reduksiya olunur.

OVUCDA ƏRİYƏN METAL

Qallium metalının kəşf ediləcəyini D.İ.Mendeleyev əvvəlcədən söyləmişdi. 1871-ci ildə alim onun dövri sistemdə yerini müəyyən etdi, əsas xassələrini təsvir etdi və hətta bu metalın spektral analizlə kəşf ediləcəyini əvvəlcədən söylədi. Böyük kimyaçının sözləri peyğəmbərənə şəkildə təsdiq olundu. 1875-ci ildə fransız tədqiqatçısı Pol Emil Lekok de Buabodran (1838-1912) sink parıltısı (ZnS) mineralını spektroskop altında öyrənərkən yeni kimyəvi elementin spektr xətlərini aşkar etdi və vətəninin şərəfinə ona qallium adı verdi (Qalliya – müasir Fransa ərazisində yerləşən Roma əyalətidir).

Qallium nadir və səpələnmiş elementlər sırasına daxildir. O, göy çalarlı, gümüşü-ağ, yumşaq metaldır, xassəcə alüminiuma oxşayır. O, isti suda – 29,8°C-də əriyir. Belə aşağı ərimə temperaturu onun molekulyar quruluşu ilə izah olunur: maye metalda Ga_2 molekulları saxlanılır. Qallium əriyərkən buz kimi, öz həcmini azaldır – bu quruluşun tamamilə yenidən qurulması ilə izah olunur.



Saat şüşəsini altdan ovucla isitdikdə qallium əridi.

MÜDAFİƏSİZ ALÜMİNİUM

D.İ.Mendeleyevin "Kimyanın əsasları" kitabında oxuyuruq:

"Əgər alüminium metalını süleymani (civə-dixlorid $HgCl_2$) məhlulu ilə islatsaq, civə reduksiya olunur və amalqama əmələ gəlir. Alüminium amalqaması çox asan oksidləşir və adi temperaturda suyu parçalayır...

Adi temperaturda alüminium metalı suyu parçalamır, lakin bu suya bir azca yod və hidrogen-yodid və ya yod və alüminium-yodid qarışığı əlavə etdikdə, bol hidrogen ayrılır".

Oksid təbəqəsi dağıdılmış alüminium su ilə aktiv qarşılıqlı təsirdə olur: $2Al + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$. Belə metal havada sürətlə oksidləşir, qızır və səthində ağ "saqqal" oksid əmələ gəlir: $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$. Alüminium oksid və hidroksidi amfoterdir, yəni həm turşular, həm də qələvilərlə reaksiyaya girir. Qələvi məhlulu ilə reaksiyada alüminatlar (məs., $Na[Al(OH)_4]$), bərk qələvilə əritdikdə isə alüminatlar (məs., $NaAlO_2$) əmələ gəlir. Maraqlıdır ki, yüksək temperaturda saxlanmış Al_2O_3 inertləşir – hətta qatı turşularla da qarşılıqlı təsirdə olmur.

DEVARD ƏRİNTİSİ

Laboratoriya praktikasında adətən, reduksiyaedici kimi təmiz alüminium yox, 50% mis, 45% alüminium və 5% sinkdən ibarət olan Devard ərintisi tətbiq olunur. Bu ərintini həvəngdəstədə asanlıqla toz halına salmaq olur və o, həm duru turşulardan, həm də sudan hidrogeni sıxışdırıb çıxarır. Devard ərintisində aktiv maddə, elə həmin alüminiumdur, lakin mislə təmasda onun reduksiyaedici xassələri güclənmiş olur (mis-alüminium qalvanik elementi yaranır). Devard ərintisi qələvi mühitdə nitrat və nitrit ionlarını ammonyaka qədər reduksiya edir. Ona görə də kimyəvi analizdən istifadə olunur.

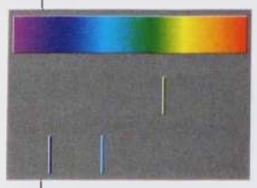
İstehsal olunan qalliumun bütün kütləsi qallium-arsenid GaAs alınmasına sərf olunur. GaAs əsas yarımkeçirici materialdır.

İNDİUM

1863-cü ildə sink parıltısını spektroskopla tədqiq edərkən Ferdinand Rayx (1799-1882) və onun assistenti Teodor Yeronim Rixter (1824-1875) indiqo boyasının rənginə oxşar iki intensiv göy rəngli xətt aşkar etdilər. Bu xətlər "indium" adlandırılan yeni elementə məxsus idi. ("indium" – "indiqo" sözündən, "indiqo" isə öz növbəsində *lat.* "indikus" – "hindistanlı" sözündən yaranmışdır).

İndium... ona görə belə adlanır ki, o, qaz lampasının alovunu onun indiqo – göy spektral xarakterindən asılı olaraq mavi rəngə boyayır...

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"



Günəşin, indiumun və talliumun spektri.

Qurğuşun, sink və mis sulfidlərində az miqdarda indium birləşmələrinə rast gəlinir.

Təmiz indium plastik, gümüşü-ağ rəngli metaldır ($t_{ər}$=157°C), havada davamlıdır, bıçaqla kəsilə bilir.

İndium da qallium kimi yarımkeçirici materialların alınmasında istifadə olunur: InAs, InSb və s. İndiumun az miqdarını silisium və germaniuma daxil edilməsi onların yarımkeçirici xassələrini yaxşılaşdırır. İndium-oksiddən hazırlanmış plyonkalar elektronikada şəffaf elektrikkeçirici örtük hesab olunur. Bu plyonkalar ilə displey ekranları və fotoelementlər örtülür.

TALLİUM

Yarımqrupdakı sələflərinə uyğun olaraq tallium da spektroskopun köməyilə aşkar edilmişdir. İngilis kimyaçısı Uilyam Kruks (1832-1919) sulfat turşusunun istehsal tullantılarından selenin ayrılması ilə məşğul olurdu. 1861-ci ildə alim topladığı selen saxlayan tozda arsenin olub-olmamasını yoxlamaq qərarına gəldi. Bu tədqiqatı zaman Kruks spektroskopda ona məlum olmayan elementə aid parlaq-yaşıl rəngli xətlər müşahidə etdi və bu elementi tallium adlandırdı. Tallium *yun.* "tallos" sözündən olub – "yaşıl budaq" deməkdir.

Tallium mavi çalarlı, gümüşü-ağ rəngli metaldır ($t_{ər}$=303°C). Alüminium, indium və qalliumdan fərqli olaraq, oksid təbəqəsi onu oksidləşmədən qoruya bilmir. Bu metal havada Tl_2O oksid təbəqəsilə örtülərək, sürətlə tutqunlaşır. Talliumu qələvi metallar kimi, kerosinin altında saxlayırlar.

Ən davamlı birləşmələrində bu elementin oksidləşmə dərəcəsi +1-dir. Tallium duru sulfat turşusunda yavaş sürətlə həll olur, bu zaman hidrogen ayrılır və rəngsiz tallium (I) sulfat duzu məhlulu əmələ gəlir: $2Tl+H_2SO_4=Tl_2SO_4+H_2\uparrow$.

Bu məhlula barit suyu ilə təsir etməklə tallium (I) hidroksid almaq mümkündür: $Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4\downarrow + 2TlOH$. TlOH qüvvətli qələvidir.

Təbiətdə tallium birləşmələri polimetallik filizlərdə qatışıq kimi rast gəlinir.

Tallium və onun birləşmələri zəhərlidir. İnsan üçün talliumun öldürücü dozası 600 mq təşkil edir. Zəhərlənmənin əlaməti saçların tökülməsidir. Bəzi insanlarda güclü əsəbi xəstəlik müşahidə oluna bilər.

Tallium metalı və onun birləşmələri: oksidi – Tl_2O, karbonatı – Tl_2CO_3 və xloridi – TlCl.





Tallium elementinin adı yunan sözü "tallos" – "yaşıl budaq" sözündən götürülüb.

Spektral analiz üsulları kəşf olunanda (1860-cı il) ... bəzi kolçedanların yandırılmasından alınan qalığın spektrində o vaxta qədər məlum olan heç bir elementə uyğun olmayan spektrin yaşıl hissəsində kəskin yaşıl xarakterli zolaq alınırdı. Buradan tam kəskin və xarakter spektrə malik elementlərin olduğu müəyyən olundu. Maddə tədqiq olunduqda, məhz, bu spektrə malik tallium kəşf olundu.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

QIZIL ORTA. C, Si, Ge, Sn, Pb

ÇOXÜZLÜ KARBON

Flagiston nəzəriyyəsinin çiçəkləndiyi XVII-XVIII əsrlərdə belə hesab edirdilər ki, karbon tamamilə sirli maddə – flagistondan ibarətdir. Ona görə də kömür yandıqda bərk qalıq qalmır. Yalnız A.L.Lavuazye kömürün havada və oksigendə yaranmasını müşahidə edərək, belə bir nəticəyə gəldi ki, kömür sadəcə olaraq, bəsit maddədir. Lavuazye bu elementin kimyaçılar tərəfindən uzun müddət istifadə olunmuş carbone pur – "təmiz kömür" köhnə latın adını ataraq, onu Carboneum adlandırdı.



Narıncı, mavi, çəhrayı, sarı, qəhvəyi, südrəng, göy, yaşıl, boz və hətta qara almazlar var. Almazın rəngi kristal qurluşda bəzi karbon atomlarının bor, azot, hətta alüminiumun atomları ilə əvəz olunduqda dəyişir. Almazın qara və boz rəngi kristal qəfəsinə qrafitin daxil olması ilə bağlıdır.

Almaz. "Almaz" sözünü eşidərkən, xəzinəaxtaranların pərdəarxası tarixi sirlərlə dolu olan hekayələri yada düşür. Qədimdə, bütün ömürlərini almaz axtarışına həsr etmiş insanlar bilmirdilər ki, onların ehtiras predmeti kristallik karbondur, o karbon ki, həm də his, duda və kömür əmələ gətirir. Bunu birinci dəfə Lavuazye sübut etdi. O, xüsusi qurğuda almazın yanmasını tədqiq edərkən məlum oldu ki, almaz 700°C-də yanır və bu zaman adi kömürün yanması zamanı olduğu kimi, bərk qalıq qalmır.

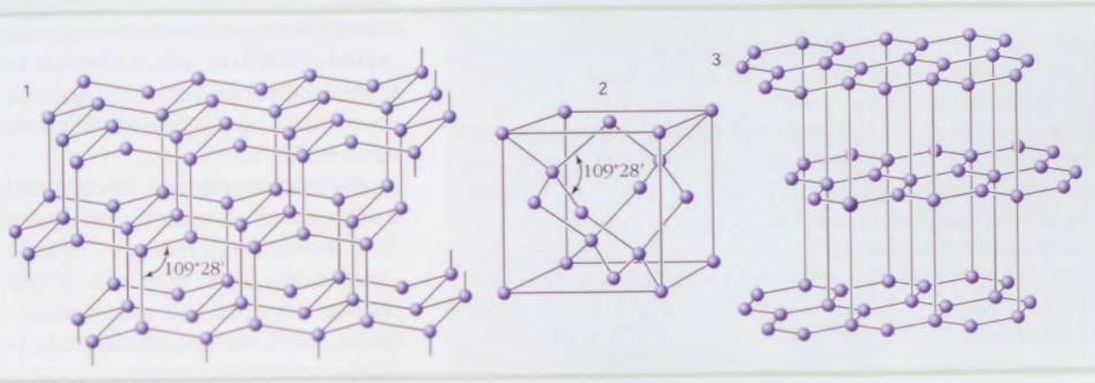
Almaz kristal qəfəsində hər bir karbon atomu ondan eyni məsafədə yerləşən, dörd digər karbon atomları ilə əhatə olunmuşdur. Almaz tetraedrik quruluşudur (<C–C–C = 109°28′). Bütün kristalı vahid üçölçülü karkasa bənzətmək olar. Almaz sözü *yun.* "adamas" sözündən olub, "bərk", "sarsılmaz" deməkdir.

Almazın cilalanmış kristalları brilyant adlanır. Rusiyada brilyantlar XVIII əsrin ortalarında dəbə minib. Onunla çarların tacını, həmçinin tütün qablarını, sancaqları, ilgəkləri, hətta ayaqqabıları bəzəyirdilər. Kiçik ölçülü almazlar şüşə və metalların kəsilməsində, deşici və burucu alətlərdə istifadə olunur. Almaz tozu



Almaz ən bərk və ən çətinəriyən ($t_{ər}$>4000°C) maddələrdən biridir. Almaz eyni zamanda kövrəkdir, onu asanlıqla parçalamaq olar. Zərgərlər almazı kəsmək üçün çəkic və bıçaqdan istifadə edirlər. Almaz istiliyi misdən 4 dəfə yaxşı keçirir, lakin elektrik cərəyanını keçirmir.

Karbonun müxtəlif modifikasiyalarının kristal quruluşu:
1. Heksaqonal almaz (lonsdeylit).
2. Kubik almaz.
3. Qrafit.



QRAFİTDƏN – ALMAZ?

Qrafit otaq temperaturunda davamlı allotropik modifikasiyadır. Nəzəri olaraq bütün almazlar çoxdan qrafitə çevrilməli idi, ancaq bu reaksiyalar 1000°C-də başlayır, 2000°C-də isə ani olaraq başa çatır. Qrafitin almaza çevrilməsi praktiki cəhətdən daha əhəmiyyətlidir. Bu proses 3000°C və $3 \cdot 10^6$ atm təzyiq altında mümkün olur. Təəssüf ki, bu üsulla alınan almazlar kiçik ölçülü və aşağı keyfiyyətli olur. Onlardan yalnız texniki məqsədlər üçün istifadə olunur.



Qrafit.



A.S.Qriboyedovun Tehranda ölümündən sonra İran şahı tərəfindən I Nikolaya hədiyyə olunmuş məşhur almazlardan biri.

hələ qədimdən qiymətli daşların cilalanması və şliflənməsində istifadə edilir.

Qrafit. Qurğuşun kimi kağız üzərində iz qoyduğundan qədimdə, qrafiti qurğuşun mineralı hesab edirdilər. XVIII əsrdə Şeyele sübut etdi ki, qrafit "xüsusi mineral kömürdür". Almaz və qrafitin qohumluq əlaqələrini Lavuazyenin həmkarı fransız kimyaçısı Lui Bernar Qiton de Morvo (1737–1816) araşdırmışdır. O, almazı hava daxil olmadan ehtiyatla qızdırdıqda qrafit tozu almışdı.

Qrafit boz rəngli, yumşaq kristal maddədir. O, müstəvi laylı kristal quruluşludur və müstəvi laydakı karbon atomları düzgün altıbucaqlının təpələrində yerləşir (arı şanı kimi). Qrafit layında hər bir karbon atomu üç digər atomla əhatə olunmuşdur və $\angle C–C–C = 120°$. Üç kovalent rabitəyə karbon atomu üç elektron sərf edir, dördüncü elektron bütün kristal boyunca delokallaşmış π rabitə əmələ gətirir. Qrafitin elektrik keçiriciliyi və metal parıltısı delokallaşmış π rabitənin varlığı ilə izah olunur.

Qrafitdəki laylar arasındakı zəif π rabitələr cüzi təzyiqdən qırılır. Belə ki, karandaşı kağız vərəq üstündə gəzdirdikdə vərəq üzərində qrafik laycıqlarından ibarət iz qalır.

Qrafit texnikada geniş istifadə olunur. O, daha çox sürtkü materialı və mineral boyaqların hazırlanmasında tətbiq olunur. Elektrokimyəvi proseslərdə qrafit millər elektrod kimi istifadə edilir. Qrafit və gil qarışığından metalları əritmək üçün vannalar hazırlanır. Xüsusi təmiz qrafit bloklar atom reaktorlarının hazırlanmasında əsas materialdır. Rusiyada ilk atom reaktorunda 450 ton qrafit istifadə olunmuşdur.

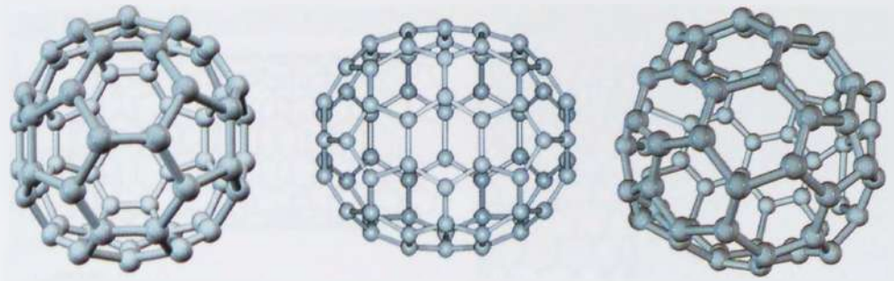
Oksigen iştirak etmədikdə, qrafit və almaz çox yüksək temperatura davamlıdır. Bu maddələr 3000°C-də C_n ($1<n<10$) molekulları şəklində qaz fazaya keçirlər. Ona görə də qrafit raket başlıqlarında istiyə davamlı material kimi geniş tətbiq olunur.

Karbin. Əvvəllər belə hesab olunurdu ki, karbon elementinin qrafit və almaz kimi iki allotropik modifikasiyası vardır. Amorf kömür (koks, duda, boz və daş kömür) isə qeyri-müntəzəm quruluşlu qrafitdir. XX əsrin 60-cı illərində təbii qrafitdə karbonun yeni allotropik şəkildəyişməsi – ağ rəngli karbin kristalları aşkar edildi.

Bu maddə yalnız karbon atomlarından ibarət olan zəncirdir. Zəncirin quruluşu ilə fərqlənən α və β karbini –C≡C–C≡C– və =C=C=C=C= fərqləndirirlər. Alimlər müəyyən etdilər ki, qrafiti 2000°C-də və aşağı təzyiqdə qovduqda karbin əmələ gəlir.

"FUTBOL TOPLARI" KİMYASI

Füllerenlər əsasında polimer materiallar alınmışdır; metalfüllerenlərin – "top"un səthində və ya mərkəzində metal atomları (məs., lantanidlər) saxlayan birləşmələrin sintez üsulları işlənib hazırlanır. Florlaşmış füllerenlər (xüsusən də, $C_{60}F_{48}$) litium qalvanik elementlərində katod kimi tətbiq olunur. Bu elementlərdə elektrik cərəyanı aşağıdakı reaksiya üzrə yaranır: $C_{60}F_{48} + xLi = C_{60}F_{48-x} + xLiF$. Füllerenlər əsasında yüksək sıxlığa malik informasiya saxlaya bilən yaddaş qurğuları yaradılır. Nəticədə, bir diskdə külli miqdarda məlumat saxlamaq mümkün olacaq. Füllerenlərdən istifadə etməklə yüksəkkeçirici maddələrin, şüşələrə qarşı dərmanların, fotoqəbuledicilərin, boyaların alınması gözlənilir.



C_{60}, C_{70}, C_{72} formullu füllerenlər. C_{70} füllereni yastılaşmış top və ya yemiş formasına malikdir.

Füllerenlər. Almaz, qrafit və karbin qeyri-molekulyar quruluşludur. 1985-ci ildə karbonun molekulyar formasını – füllereni kəşf etdiklərinə görə, 1996-cı ildə üç alimə Nobel mükafatı təqdim olundu. Bu alimlər ingilis Harold Kroto və amerikanlar Robert Kerl və Riçard Smelli idi.

Füllerenlərdə karbon atomlarının sayı həmişə cütdür və belə molekullar olduqca çoxdur: C_{60}, C_{70}, C_{72}, C_{74}, C_{76}, ..., C_{108}, ..., C_{960}, ..., C_{1020} və s. Bu yaraşıqlı molekullar beş və altıüzvlü həlqələrdən təşkil olunmuşdur. Bu maddələri amerikalı memar və mühəndis Riçard Füllerin şərəfinə fülleren adlandırmışlar. Belə ki, 1967-ci ildə Füller Monreal sərgisində Amerika pavilyonunu tikərkən beş və altı üzvlü həlqələrdən təşkil olunmuş konstruksiya materialları istifadə etmişdi.

1990-cı ildə ən sadə füllerenin C_{60} quruluşu öyrənildi. Məlum oldu ki, C_{60} futbol topuna oxşayır və o, on iki beşüzvlü və 20 altıüzvlü həlqələrdən ibarətdir. Bu çoxüzlü yüksək sferik simmetriyaya malikdir və hər bir karbon atomu digər üçü ilə əlaqədədir. Alimlər müəyyən etdilər ki, qrafit elektrodlar arasındakı elektrik qövsündən helium keçirdikdə reaktorun divarlarında çökən hisin tərkibində 15%-ə qədər fülleren olur.

Füllerenlər qara rəngli, metal parıltılı, yarımkeçirici xassəli kristal maddələrdir. Otaq temperaturunda və $2 \cdot 10^5$ atm təzyiq altında C_{60} almaza çevrilir. Adi təzyiqdə və 800°C-də fülleren C_{60} qaz fəzaya keçir və 1800°C-yə qədər bu fazada mövcud olur.

1992-ci ildə təbiətdə – Kareliyada Şunqit qəsəbəsinin şərəfinə adlandırılmış şunqit mineralında amorf karbonda fülleren tapıldı. Şunqit mineralında füllerenin qatışığı təxminən 0,001% olduğundan, onun uzun müddət aşkar edilməməsi elə də təəccüblü deyil.

Karbon kimyası. Karbon (qrafit formasında) kimyəvi reaksiyalara asan girir. O, oksigen, kükürd və flüorla qarşılıqlı təsirdə olur, lakin digər halogenlər, azot və fosfora qarşı inertdir. Kükürdlə reaksiyada (650°C-də) həlledici kimi istifadə olunan, asan uçucu zəhərli maye – karbon-sulfid CS_2 əmələ gəlir.

Hisi aktiv metallarla birgə əritdikdə karbidlər əmələ gəlir. Karbidlərin quruluşu və xassələri metalın təbiətilə müəyyən olunur. Belə ki, maqnezium, alüminium və qələvi metalların karbidləri su ilə asan parçalanır. Berillium və alüminium karbidlərin hidrolizindən metan qazı əmələ gəlir:



C_{60} (solda) və C_{70} (sağda)-in toluoldakı məhlulları və C_{60}-ın qara kristalları. Füllerenlər üzvi həlledicilərdə benzol, toluol və karbon(IV) xloriddə yaxşı həll olur. Bu xassəsindən füllerenləri hisdən ayırmaq üçün istifadə edirlər.

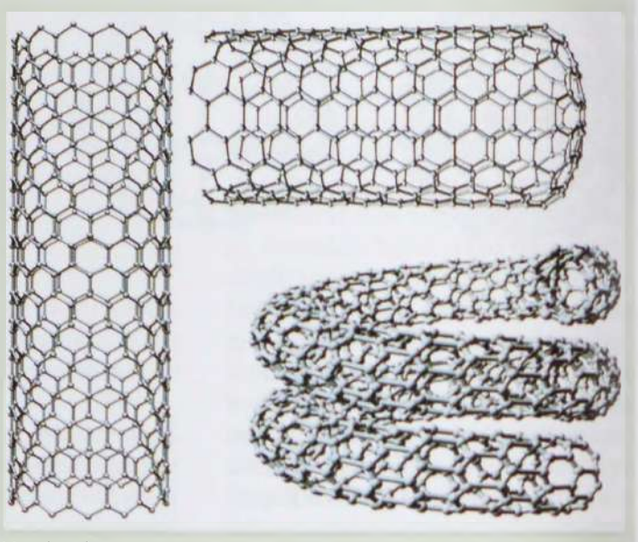


"Göründüyü kimi, C_{60}-ın izomerinin quruluşunu kəsik ikosaedr şəklində ilk dəfə təsvir edən ilk insan yapon kimyaçısı Osava olmuşdur. O oğlunun oynadığı futbol topuna baxaraq onun da belə quruluşda olduğunu başa düşmüşdür". Robert Kerlin Nobel mükafatı mühazirəsindən. 7 dekabr 1996-cı il.

KARBONUN NANOHİSSƏCİKLƏRİ

Çoxlu alimlər – fiziklər, kimyaçılar və materialşünaslar molekulyar səviyyədə baş verən nanotexnoloji prosesləri inkişaf etdirməyə cəhd edirlər. *Yun.* "nano" sözönlüyü milyardda bir deməkdir, yəni 10^{-9} (məsələn, 1 nm = 10^{-9} m).

1991-ci ildə yapon alimləri füllerenin sintezini apardıqları sınaq şüşəsinin divarlarında 3-10 nm diametrli karbon boruları – nanohissəciklər aşkar etdilər. Bu boruların divarları cəmi bir neçə atom laylarından ibarət idi. Bu boruların bir ucu fülleren fraqmentli "qapaqla" bağlı olur. Diametri cəmi 0,9 nm olan birlaylı nanoborular da mövcuddur. Mütəxəssislər belə hesab edirlər ki, bu nanoborular qrafitə oxşar olaraq yaxşı elektrik keçirməlidir və onlar hətta, ifratkeçirici də ola bilərlər. Belə maraqlı obyektlərin öyrənilməsinə hələ indi başlanır.



Nanoborular.

QRAFİT ƏSASLI MATERİALLAR

Bizim günlərdə qrafit əsasında çox müxtəlif materiallar alınır. Bunlardan daha məşhur olanı qrafleks (*ing.* "flexible graphite" – "çevik qrafit") və ya penoqrafitdir. Bu maddəni almaq üçün qrafit tozuna nitrat turşusu hopduraraq, onu reduksiyaedici mühitdə sürətlə qızdırırlar. Bu zaman nitrat turşusu parçalanır və alınan qazların təzyiqi altında qrafit layları bir-birindən ayrılaraq köpüklənir. Alınmış yüksək məsaməli, əyilə bilən materialı yaxıb, ştamplayırlar. Qrafleks korroziyaya uğramır və yüksək temperatur zonalarında rezin və metal istifadə etmək mümkün olmadıqda, doldurucu kimi istifadə olunur.

Fenolformaldehid qatranını hava daxil olmadan 800°C-də pirolizə uğratdıqda şüşəkarbon alınır. Bu material turşu və əsaslara qarşı davamlıdır. Ondan hazırlanmış qablar bir çox xassələrinə görə platindən üstündür.

Mühüm konstruksiya materiallarından biri də piroqrafitdir. Piroqrafit təbii qrafitin sıxılmasından alınan yüksəkdavamlı materialdır. Bunun üçün təbii qrafit yüksək temperaturda metan atmosferində közərdilir, metanın pirolizindən alınan karbon qrafitin məsamələrini və defektlərini doldurur. Nəticədə, sıxlığı təbii qrafitdən 1,5 dəfə çox olan piroqrafit əmələ gəlir. Piroqrafitdən ürəyin süni klapanlarını hazırlayırlar.

Polimer sap və parçaların pirolizi yolu ilə *karbon lifləri* alınır. Bu material doldurucu kimi plastik materiallara daxil edilir, onlara yüksək davamlılıq və elektrikkeçirmə xassələri verir. Karbon lifləri, həmçinin istilik pərdələri və elastik elektrik qızdırıcılarının hazırlanmasında istifadə olunur.



Karbon parça və karbon lifi.



Şüşə karbondan stəkan.

$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2\downarrow + CH_4\uparrow$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow,$$

maqnezium-karbidin Mg_2C_3 hidrolizindən iki izomer qarışığı: metilasetilen $CH_3{-}CH{\equiv}CH$ və allen $CH_2{=}C{=}CH_2$ əmələ gəlir:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + C_3H_4\uparrow,$$

qələvi-torpaq metallarının karbidlərinin hidrolizindən asetilen əmələ gəlir:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow.$$

Sonuncu reaksiyadan tikintilərdə qaynaq işlərinin aparılması zamanı istifadə olunur. Sənayedə kalsium-karbidi almaq üçün əhəng daşını kömürlə közərdirlər: $CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$. Kalsium-karbid yüksək ərimə temperaturuna ($t_{ər}$=2160°C) malik ion birləşmədir ($Ca^{2+}C_2^{2-}$).

Keçid metallarının karbidləri (məs., Fe_3C) suya, turşu və qələvilərə qarşı inertdir. Dövri sistemin IV, V və VI qrup keçid metalları MC tipli (TiC, NbC) karbidlər əmələ gətirir. Onlar metal parıltılı, qeyri-adi dərəcədə möhkəm materiallardır və çox zaman elektriki keçirirlər. Bu birləşmələr rekord yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər: 3000-4000°C. İstiyədavamlı ərintilərin və bəzi çini növlərinin komponentləri kimi tətbiq olunur.

SİLİSİUM

Dağ bülluru, kvars, ametist, xalçedon, topaz, oniks... Yeraltı dünyanın bütün bu möcüzələri yalnız bir maddədən kremnezemdən və ya silisium(IV) oksiddən SiO_2 ibarətdir.

Alimlər hələ XVIII əsrdə düşünürdülər ki, kremnezemin tərkibində yeni, naməlum element mövcuddur. Lakin silisium bəsit maddə kimi yalnız XIX əsrdə ayrılmışdır. Bunun üçün Bertselius əvvəlcə kremnezemi dəmir tozu və kömürlə qarışdıraraq 1500°C-dək qızdırmışdı. Bu zaman təmiz silisium deyil, onun dəmirlə ərintisi – ferrosilisium əmələ gəlirdi. Səhvini başa düşən Bertselius sintez üsulunu dəyişdirdi və 1823-cü ildə kalium metalı üzərindən silisium(IV) flüorid buxarları keçirdi. Beləliklə, amorf silisium alındı:

$$SiF_4 + 4K = Si + 4KF.$$

Bertselius sübut etdi ki, silisium havada yandıqda kremnezemə çevrilir.

Yer qabığında yayılma miqdarına görə (28%) silisium yalnız oksigendən geri qalır. Silisium təbiətdə yalnız birləşmələr şəklində tapılır. Adi çay qumu gil və dəmir birləşmələri ilə çirklənmiş kremnezemdir. Çay qumu havadakı karbon qazı və suyun təsirilə çöl şpatının dağılması zamanı əmələ gəlir:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 3H_2O + 2CO_2 = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2KHCO_3 + 4SiO_2.$$

Yüksək və orta qiymətli daşların çoxu (topaz, sirkon, beril, turmalin, aleksandrit və s.) sadə və ya mürəkkəb silikatlardır.

Kristallik silisium metal parıltılı, çətinəriyən ($t_{ər}$=1410°C) boz rəngli maddədir. Kristallik silisium almaz quruluşuna malikdir, lakin bərkliyinə görə almazdan geri qalır. O yarımkeçiricidir. Kristallik silisiumun yarımkeçirici xassələrini dəyişdirmək üçün onun tərkibinə *donor* (arsen) və ya *akseptor* (bor) qatışıqları əlavə edilir.



Kristal silisium.



Videraudan olan əqiq (Saksoniya).



Yaşma – çox miqdarda qatışıqları olan kvarsın incə kristal aqreqatı.

Silisium adı *lat.* "kremnezem" – "silic" sözündən götürülmüşdür, tərcümədə "möhkəm" deməkdir. Rusca adı isə qədim rus dilində daş mənalı "kremen" sözündəndir.



Günəş işığının təsirindən elektrik enerjisi istehsal edən yarımkeçiricilər yalnız kosmik gəmilərdə istifadə olunmur.

Amorf silisium kristallik silisiuma nisbətən boz rəngli, daha yüksək reaksiya qabiliyyətli tozdur. Amorf silisium otaq temperaturunda flüorla, qızdırıldıqda isə xlor, brom, oksigen, kükürd və bəzi aktiv metallarla, məs., maqneziumla reaksiyaya girir. Bu zaman silisid əmələ gəlir: $2Mg + Si = Mg_2Si$.

Maqnezium-silisid tozuna xlorid turşusu əlavə etdikdə güclü gurultu ilə müşayiət olunan parçalanma baş verir: $Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$. Bu zaman əmələ gələn silan SiH_4 davamsız qazdır, havada öz-özünə alışıb yanır: $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$.

Silisium nitrat və florid turşuları qarışığı istisna olmaqla digər turşulara qarşı inertdir, lakin qələvi məhlulu ilə kifayət qədər asan reaksiyaya girir. Bu zaman əvvəlcə ortosilikat duzu Na_4SiO_4 əmələ gəlir, zaman keçdikcə bu duz metasilikata Na_2SiO_3 çevrilir:

$$Si + 4NaOH \xrightarrow{t^0} Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$$

$$Na_4SiO_4 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2NaOH.$$

Silisium(IV) oksid turşu oksidi olsa da su ilə birbaşa reaksiyaya girmir. Qələvilərlə əritməklə onu silikat duzuna çevirirlər: $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$.

Silisium(IV) oksidin kömürlə reaksiyasını 2000°C-də elektrik sobalarında aparırlar: $SiO_2+3C=SiC+2CO$. Əmələ gələn karborund (SiC) almaza oxşar quruluşa malikdir. Almaz kimi karborund da qeyri-adi bərkliyə malikdir, ondan *metalları cilalamaq* üçün materiallar hazırlanır. Karborunddan həmçinin istiyədavamlı və turşuyadavamlı materiallar, stomatoloji alətlər hazırlanır.

Sənayedə kremnezem və kömürün digər nisbətdə götürülmüş qarışığını elektrik sobasında qızdırmaqla sərbəst silisium alınır: $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$.

Kristallik silisium mikroelektronikada gücləndirici və yarımkeçirici kimi tətbiq olunur. Amorf silisiumdan isə metallurgiyada ərintiyə əlavə kimi istifadə olunur.

Donor qatışıqlar valent elektronları silisiumunkundan çox olan V qrup elementləridir (arsen, stibium). Akseptor qatışıqların (bor, alüminium) valent elektronları dörddən az olur.

Na_2SiO_3 natrium metasilikatı həll olan şüşə də adlandırırlar, belə ki, 100 ml suda 20°C-də 18,8 q Na_2SiO_3 həll olur. Bu duzu su buxarı ilə işlədikdə qatı, özlü Kolloid məhlul alınır. Bu məhlul dəftərxana yapışqanı kimi istifadə edilir.

KERAMİKA

Keramika (*yun.* "keramos" – "gil" deməkdir) gildən hazırlanıb bişirilərək möhkəmləndirilmiş məmulatlardır. Dulusçu məmulatları, fayans və çini qablar keramikanın növləri hesab olunur.

Mayolika qeyri-şəffaf emalla örtülmüş, ağır və böyük məsaməli məmulatdır. Müasir dövrdə fayans və çinidən daha geniş istifadə olunur.

Çini – ağ gil və çöl şpatı qarışığının yüksək temperaturda bişirilməsindən alınır və məsaməsiz quruluşa malikdir. Çini rütubəti keçirmir və parıldayır. Adətən, çininin üzərini qlazurla örtür və yenidən yandırırlar.



Qızılla yazılmış çini vaza. İmperator çini zavodu. XIX əsrin ikinci rübü. Dmitrovski tarix-rəsm muzeyinin kolleksiyasından.

Çini bizim eranın əvvəllərində Çində meydana gəlmişdir. Çinli ustalar uzun müddət çini istehsalının reseptini gizli saxlamışlar. Avropada bu sirri XVIII əsrin əvvəllərində açdılar. Rusiyada isə 1744-cü ildən imperator çini zavodu fəaliyyət göstərir.

Fayans çinidən fərqli olaraq, qeyri-şəffaf, məsaməli və az sıxlıqlı olur. Fayans Avropada XVI əsrdə meydana çıxmışdır.

"QEYRİ-ÜZVİ BAĞ"

Əgər Na_2SiO_3-ün qatı məhluluna dəmir, mis, kobalt, nikel, manqan, kalsium və alüminium duzlarının kristallarını əlavə etsək, müəyyən müddətdən sonra stəkanda müxtəlif rəngli "bağ" boy artar. Belə ki, qabın dibinə düşmüş duz kristalcığından ayrılan hava qovucuğu sanki kristaldan nazik membran boru çəkir. Yuxarıya doğru qalxan bu borucuqların divarları metasilikat turşusu və metal hidroksidlərdən ibarət olur. "Bağ" ona görə böyüyür ki, hər biri boru daxilində Na_2SiO_3-ün qatılığı ətrafdakı qatılıqdan az olur və həlledici molekulları yarımkeçirici membrandan öz-özünə borunun daxilinə nüfuz edir. Bu, osmos təzyiqinə nümunəvi bir misaldır. Alüminium və dəmir kimi üçyüklü kationların borucuqları daha sürətlə boy atır:

$$2FeCl_3 + 2Na_2SiO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2SiO_3\downarrow + 6NaCl;$$

$$CoCl_2 + Na_2SiO_3 + 3H_2O = CoOHCl\downarrow + H_2SiO_3\downarrow + NaCl + NaOH.$$



Silisium(IV) oksid şüşə, keramika, sement, beton və silikat kərpiclərinin istehsalında xammaldır. Bu maddədən həmçinin, marten sobalarını daxildən hörmək üçün istiyədavamlı kərpiclər istehsal olunur. Yüksək məsaməli kremnezem (infuzor torpaq) filtrləyici və istilikqoruyucu örtük kimi tətbiq olunur.

Öridilmiş kvarsı (kristallik SiO_2) sürətlə soyutduqda kvars şüşə alınır. Kvars şüşə kimyəvi cəhətdən çox davamlı olduğundan, ondan laboratoriya qabları hazırlanır. Kvars şüşə qızdırıldıqda genişlənmir, ona görə də bu şüşəni közərənə qədər qızdırıb soyuq suya atsaq, o çatlamır.

GERMANİUM

Germanium elementinin mövcudluğu əvvəlcə D.İ.Mendeleyev tərəfindən xəbər verilmiş, sonra isə elementin özü kəşf olunmuşdur. Mendeleyev bu elementi ekasilisium adlandırmış və karbon yarımqrupunda yerləşdirmişdi.

1885-ci ildə Avsitriya kimyaçısı Karl Auer fon Velsbax (1858-1929) gümüşün yeni mineralının tərkibini öyrənərkən aşkar etdi ki, bu mineralda təqribən 7% naməlum element vardır. Tezliklə alman alimi Klemens Aleksandr Vinkler (1838-1904) bu naməlum elementi bəsit



Ametist firça. Ametist dəmir ionu qarışığı olan kvarsın şəkildəyişməsindən biridir.

Yeyici-abraziv materiallar kəsmək, cilalamaq və şlifləmək kimi mexaniki işlərdə istifadə olunur. Almaz, pemza, sumbata kağızı və karborund abraziv materiallardır.

ŞÜŞƏ

Adi pəncərə şüşəsi $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ tərkibli silikatdır. Şüşə ərinmiş silikatın tədricən soyudulmasından alınan amorf materialdır. Bəzən şüşədə kristallaşma zonaları olur ki, bu da onun davamlılığını azaldır. Şüşə əhəng daşı, kvars qumu və sodanın birgə əridilməsindən alınır:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2\uparrow.$$

Proses 1100-1600°C-də elektrik sobalarında aparılır, sonra isə alınan şüşə kütləsini tədricən soyudurlar.

Rəngli şüşə almaq üçün ilkin xammala müxtəlif oksidlər əlavə olunur. Şüşəyə NiO göy, FeO mavi-yaşıl, Fe_2O_3 boz-qırmızı, Mn_2O_3 bənövşəyi, Cu_2O qırmızı, Sb_2O_3 sarı rəng verir. Şüşə xammalına qızıl və ya misin kolloid məhlulunu əlavə etdikdə, yaqut rəngli ("mis" yaqutu və "qızıl" yaqutu) şüşə alınır.

Kalsium-oksidi qurğuşun(II) oksidlə əvəz etdikdə büllur şüşələr alınır. Bu şüşə işıq şüalarını çox kəskin sındırır. Büllur şüşələr optikada; büllur qablar, vazlar və çilçıraqlar hazırlanmasında istifadə olunur.



Böyük butulka. Suriya. B.e.ə. I əsr. Dövlət Ermitajı.

Adi şüşə 500-600°C-də yumşalır. Ona görə də kimya laboratoriyasında istiyədavamlı borsilikat şüşələri (pireks) istifadə edilir. Pireksin tərkibində B_2O_3 olur və o, 800°C-də əriyir.

Təbii vulkan mənşəli şüşələr (obsidan) və meteorit mənşəli şüşələr (tektitlər) Daş dövründə insanlar tərəfindən ibtidai alətlərin hazırlanmasında istifadə olunurdu. Şüşə istehsalına çox qədim dövrlərdən başlamışlar. İlk şüşələr adətən, rəngli və qeyri-şəffaf olurdu. Müasir şüşələrə nisbətən, qədim şüşələrdə ▸



Süni kvars kristalı.



Karborund kristalları.

maddə şəklində ayırdı və onu vətəninin şərəfinə germanium (Germanium) adlandırdı.

Germaniuma təbiətdə polimetallik filizlərdə və silikatlarda rast gəlinir. Germaniumu təmiz halda almaq üçün zənginləşdirilmiş filizlərdən əvvəlcə GeO_2 ayrılır, sonra isə onu 600°C-də hidrogenlə reduksiya edirlər: $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$.

Germanium gümüşü-ağ rəngli, metal parıltılı, bərk kövrək maddədir ($t_{ər}$=938°C). Almaz quruluşlu yarımkeçiricidir. Texni-



Germanium.

kada bu metal diod, tranzistor və fotoelementlər hazırlanmasında istifadə olunur. Yüksək təmiz germanium günəş batareyalarında tətbiq olunur, bu qurğular günəş enerjisini elektrik enerjisinə çevirir.

QALAY

Qalay metalı qurğuşun, dəmir, civə, qızıl, mis, gümüş kimi qədimdən məlum olan yeddi metaldan biridir. Qalay b.e.ə. III minillikdən bəşər övladına məlum idi. İnsanlar bilirdilər ki, misə 5-10% qalay əlavə etdikdə onun möhkəmliyi artır, ərimə temperaturu isə aşağı düşür: təmiz mis 1083°C-də, 10% qalay saxlayan mis isə 1005°C-də əriyir.

Təbiətdə qalay kassiterit (*yun.* "kassiteros" – "qalay") SnO_2 mineralı şəklində tapılır. Bu minerala təbiətdə nadir hallarda rast gəlinir: qədimdə onu yalnız İspaniya, Qafqaz və Çində hasil etmişlər. Homerin əsərlərindən məlum olur ki, artıq Troya müharibəsi zamanı qalay yüksək qiymətləndirilirdi. Böyük Pliniy "Təbii tarix" kitabında qeyd etmişdi ki, "ağ qurğuşun" (o, qalayı belə adlandırırdı) Lusitaniya və Kallekiyada (Priney yarımadasının Roma əyalətlərində) doğulur, torpağın səthindəki qara rəngli qumları mədənçilər yuyurlar və alınan çöküntünü sobalarda əridirlər...". Kassiteritin ▸kvars və kalsium-oksid az, natrium-oksid isə çox olurdu. Bu onunla bağlı idi ki, xammal kimi ağac külü; potaş; kalsium, dəmir və alüminium saxlayan çirkli kvars qumu istifadə olunurdu.

Kvars qumunda olan Fe_2O_3 qatışığı şüşəyə sarı rəng verir. Lakin, şüşəni daha yüksək temperaturda (1450°C) bişirdikdə və kömür əlavə etdikdə dəmirin üçvalentli birləşməsi ikivalentli birləşməyə çevrildiyindən: $Fe_2O_3 + C = 2FeO + CO$ yaşıl və ya mavi çalarlı qəşəng şüşələr alınırdı. Qədim dövrlərdə şüşədən nəinki qablar, həmçinin müxtəlif bəzək əşyaları düzəldirdilər.

Qədim Romada şüşə lövhələr hazırlayıb, onunla evlərin pəncərələrini şüşələyirdilər. Romalılar həmçinin, şüşə üfürmək texnikasını kəşf etmişlər. Onlar şüşəni cilalayır, onun üzərində müxtəlif şəkillər çəkir və yazı yazırdılar.

İtaliyada şüşə istehsalının mərkəzi Murano adası idi. Murano şüşəsindən hazırlanmış məmulatlar indi də dünya bazarında çox yüksək qiymətləndirilir.

Uzun müddət belə hesab edirdilər ki, Rusiya şüşə istehsalına XVII əsrdə başlayıb. Lakin Kiyev, Çerniqov və Ryazanda aparılmış arxeoloji qazıntılar sübut etdi ki, Rusiyada şüşə istehsalı monqol istilasından əvvəl başlamışdır. Şüşə və mozaika istehsalı texnologiyası Rusiyaya Vizantiyadan xristianlığın qəbulu ilə birgə gəlmişdi. Kimyəvi analizlə sübut olunub ki, kiyevli şüşə ustaları qızılı qaşlar hazırlamaq üçün iki şüşə lövhə arasında qızıl folqa yerləşdirməyin sirlərinə bələd olmuşlar.



Ravenna şəhər mavzoleyində mozaika fraqmentləri. İtaliya. V əsr.

Qalay.

Ucuz taxta və qips məmulatları qızıl suyuna salmaq üçün susal qızılı qalay(IV) sulfid – SnS_2 istifadə olunur. Bu birləşmə qalay metalının kükürdlə qızdırılması zamanı xırda parıltılı qızılı kürəciklər şəklində əmələ gəlir. Yüksək temperaturda (>520°C) susal qızılı qaralır (SnS) və kükürdə parçalanır.

0,08-0,32 mm qalınlıqlı nazik polad lövhələr tənəkə adlanır. Tənəkəni korroziyadan qorumaq üçün onu qurğuşunla örtürlər. Belə tənəkədən konserv bankaları hazırlanır.



kömürlə qarışığını közərtdikdə aşağı ərimə temperaturuna (232°C) malik qalay asanlıqla ayrılır. Bizim günlərdə də qalay bu üsulla alınır.

Qalay daha çox *bürünc* ərintisi istehsalında istifadə olunurdu. İnsanlar dəmir əritməyi öyrəndikdən sonra bürünc silahlar öz əhəmiyyətini itirmişdir.

Qalay plastik və kövrək, gümüşü-ağ rəngli yumşaq metaldır. Qalay çubuq xarakterik xışıltı ilə əyilir, bu xışıltı ayrı-ayrı kristal laylarının sürtünməsindən yaranır. 13,2°C-dən aşağı temperaturda davamlı olan boz qalay almaz quruluşludur. Soyuqda ağ qalay spontan olaraq boz qalaya çevrilir. "Qalay taunu" adlanan bu hadisə zamanı metal boz toza çevrilir və metal xassələrini itirir. 1912-ci ildə Robert Skotun rəhbərliyilə Cənub qütbünə istiqamətlənmiş ingilis ekspedisiyası "qalay taunu"nun qurbanı oldu, belə ki, səyahətçilər kerosini qalayla lehimlənmiş qablarda saxlayırdılar.

Metalların gərginlik sırasında qalay hidrogendən əvvəl yerləşir. O, turşu məhlulları ilə reaksiyaya girib ikivalentli duzlar əmələ gətirir:

$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$. Bu birləşmələr güclü reduksiyaedicilərdir və laboratoriya praktikasında geniş istifadə olunurlar.

İstehsal olunan qalayın 60%-i ərinti şəklində istifadə olunur. 65% qalaydan və 35% qurğuşundan ibarət olan yumşaq lehim 181°C-də əriyir. 25% Pb; 12,5% Sn; 12,5% Cd və 50% Bi saxlayan Vud ərintisi qaynar suda ($t_{ər}$=69°C) əriyir. Diyircəkli kürələrin hazırlanması üçün tərkibində 10%-ə yaxın sürmə və 5%-ə yaxın mis saxlayan babbit ərintisi istifadə olunur. Belə bir ilk ərinti 1839-cu ildə Amerika ixtiraçısı İsaak Babbit tərəfindən alınmışdır. Dəmiri paslanmaqdan qorumaq üçün onun üzərinə qalay örtük çəkirlər. Ərzaq məhsullarında olan üzvi turşuların təsirindən qorumaq üçün konserv bankalarının daxili səthini qalayla örtürlər.

Misin sink və nikel istisna olmaqla hər hansı metalla ərintisi bürünc adlanır. Adətən bürünc 10% qalay saxlayır. Qədimdə qalaya mis qatırdılar ki, o möhkəm olsun. "Güllə bürüncündə" 85% Cu, 5% Zn, 5% Sn və 5% Pb olur. Bürüncün əsas növü dekorativ qabların, heykəllər, şamdanın tökülməsinə sərf olunur. "Günbəz bürüncü"ndə 78-80% Cu və 20-22% Sn var. Onun ağ rəngi və yüksək akustik xassələri $Cu_{31}Sn_8$ intermetallidlə əlaqəlidir.

QURĞUŞUN

Qurğuşun külçələrə təbiətdə nadir hallarda rast gəlinir. Lakin qurğuşun parıltısı PbS qədim ustalara məlum idi, bu mədənin qəşəng, parlaq kristalları insanların diqqətini cəlb etmişdi. Qurğuşun parıltısını dayaz çalada qalanmış tonqala atdıqda, tezliklə çalanın dibində ərimiş



Boliviya – qalayın ən iri istehsalçılarından biri.

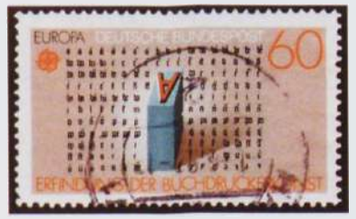
metal müşahidə olunur. Belə ki, qurğuşunun ərimə temperaturu yüksək deyil – 327°C-dir. Qurğuşunu b.e.ə. III minillikdə bu üsulla alırdılar. Bizim günlərdə də qurğuşunun sənaye istehsalının əsasında həmin reaksiyalar dayanır – qurğuşun parıltısını havada közərdirlər: $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$ və qurğuşun oksidi kömürlə reduksiya edirlər: $PbO + C = Pb + CO$. Amma ağac kömürü daha ucuz koksla əvəz olunmuşdur.

Orta əsrlərdə belə hesab edirdilər ki, simvolu Saturn planeti olan qurğuşun çox ağır olduğundan qızıla çevrilə bilər. Elementin latınca adı – Plumbum indiyə qədər tədqiqatçılar arasında mübahisə yaradır.

Qurğuşun asan əriyən, göyümtül-boz rəngli metaldır, istiliyi və elektriki pis keçirir. Qurğuşun metalı çox yumşaqdır, onu bıçaqla kəsmək olar. Havada qurğuşun nazik PbO və ya əsasi karbonat duzu ilə $2Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ örtüləərək qaralır. Bu qoruyucu örtük sayəsində otaq temperaturunda qurğuşun xlorid və sulfat turşuları reaksiyaya girmir, lakin nitrat



Qurğuşun parıltısı PbS (qalenit) xarici görünüşcə qrafitə oxşayır, lakin ondan çox ağırdır.



Vaxtilə qurğuşun böyük miqdarda hərflərin tökülməsi üçün mətbəə ərintilərinin hazırlanmasına sərf olunurdu.

"ELMİ ƏLƏKDƏN KEÇİRMƏ METODU"

Əgər hər hansı bir problemi həll etmək üçün uyğun nəzəriyyə yoxdursa, bütün variantları yoxlamaq lazım gəlir. Alimlər zarafatla bunu "elmi dürtmə metodu" adlandırırlar. Bu metodun daha yaxşı səslənən adı "skrininq" – *ing.* "ələkdən keçirmə" mənasını verir.

Elm tarixi "ələkdən keçirmə metodunun" istifadəsilə bağlı bir çox əyləncəli hadisələr bilir. Məs., İngiltərədə şahzadə Viktoriyanın (1837-1901) zamanında belə bir hadisə baş vermişdi. O dövrdə irlandiyalılar xovlu gecə köynəyi geyinirdilər. Mənzillər acıq buxarı ilə qızdırıldığından, buxarının yanında mürgüləyənin xovlu gecə köynəyi alışıb yanırdı. Vəziyyət o qədər ciddi idi ki, hakimiyyət xəbərdarlıq etdi: əgər xovlu paltarlar odadavamlı hazırlanmasa, onların satışı qadağan olunacaqdır.

Parça istehsalçıları alimlərə müraciət etdilər. Problemi ingilis kimyaçısı Uilyam Henri Perkin (1838-1907) həll etdi. O məsləhət gördü ki, xovlu parçanı zəhərli olmayan qurğuşun(II) xlorid məhlulu ilə işləsinlər. Perkindən soruşduqda ki, sən bunu necə etdin, o belə cavab verib: "Mən laboratoriyamda olan bütün reaktivləri əlifba sırası ilə "A" hərfindən başlayaraq "S" hərfinə qədər, "S"-də daxil olmaqla yoxladım. Nəhayət, istədiyimi tapdım". Qeyd etmək lazımdır ki, əgər Perkin alman olsaydı, o, laboratoriyasındakı bütün reaktivləri yoxlamaq məcburiyyətində qalardı; belə ki, qurğuşun(II) xloridin almanca adı (zinnchlorid) alman əlifbasının sonuncu hərfi ilə başlayır.

QƏDİMDƏ QURĞUŞUN NECƏ İSTİFADƏ OLUNURDU?

Qədim Romada ərinmiş qurğuşunla blokların və su borularının birləşmə yerlərini doldururdular (*ing.* "plumber" sözü – "suaxıdan" mənasındadır). Bir çox tarixçilər belə hesab edirlər ki, bu səbəbdən romalılar arasında tez-tez zəhərlənmələr olurdu.

Qurğuşun lövhələr ilə binaların damını örtürdülər, möhür hazırlayırdılar. Qurğuşundan hazırlanmış qab-qacaqlar da məlum idi. Böyük Pliniy "Təbii tarix" kitabında bu metalın digər tətbiq sahələrini də qeyd etmişdir: "Təbabətdə çapıqların dartılıb bağlanması üçün qurğuşun məftillərdən istifadə olunurdu... Neron sinəsinə qurğuşun lövhə bərkidib, ucadan monoloq deyərdi və bununla səsin güclənməsi üsulunu nümayiş etdirirdi".



Qurğuşun bir neçə oksid əmələ gətirir. Qurğuşun(II) oksidin iki modifikasiyası var: sarı – qlyot və narıncı – massikota. Qurğuşun(II, IV) oksid Pb_3O_4 qırmızı piqment kimi istifadə olunur. Qurğuşunun ali oksidi PbO_2 qüvvətli reduksiyaedicidir. Belə ki, o, xlorid turşusundan xloru çıxarır:

$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

və hidrogen-sulfidi alışdırır:

$PbO_2 + H_2S + O_2 = PbO + SO + H_2O$.



"QIZIL YAĞIŞI"

Antik əfsanədə deyilir ki, Zevs Danaya gözəlinin qalasına qızıl yağış şəklində enmişdi.

"Qızıl yağışı" özümüz də yarada bilərik. Bunun üçün əvvəlcə qurğuşun-asetata (qurğuşun şəkəri) kalium-yodidlə təsir etməklə qurğuşun-yodid çöküntüsü alırıq: $Pb(CH_3COO)_2 + 2KI = PbI_2\downarrow + 2CH_3COOK$.

Əmələ gələn çöküntünü əvvəlcədən bir neçə damcı sirkə turşusu əlavə olunmuş, qaynar distillə suyu ilə dolu stəkana əlavə edirik. Sarı çöküntü həll olub rəngsiz məhlul əmələ gətirir. Bu məhlulu tədricən soyutduqda qurğuşun-yodid parlaq qızılı pulcuqlar şəklində ayrılır – "qızıl yağışı" yağır. 100°C-də PbI_2-in həll olması 0°C-də həllolmasından 10 dəfə çoxdur, bu müşahidə olunan hadisənin – "qızıl yağışı"nın əsas səbəbidir.

Qurğuşun akkumulyator qurğuşun(II) oksid pastası ilə doldurulmuş torvari qurğuşun lövhələrdən ibarətdir. Bu lövhələr 30%-li sulfat turşusuna salınır. Akkumulyator yükləndikdə $PbSO_4$ mənfi elektrodda qurğuşuna, müsbət elektrodda isə PbO_2-yə çevrilir. Akkumulyator boşaldıqda, əks reaksiya baş verir: $Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \underset{\text{doldurma}}{\overset{\text{boşalma}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4+2H_2O$.

turşusu ilə və hava iştirakında zəif sirkə turşusu ilə asan reaksiyaya girir:

$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 = 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

Bu reaksiyada alınan qurğuşun(II) asetat şirin dadına görə qurğuşun şəkəri adlanır. Lakin onu dillə yoxlamaq məsləhət deyil. Qurğuşunun bütün suda həll olan duzları çox zəhərlidir. Orqanizmə 0,3 q qurğuşun birləşməsi düşdükdə güclü zəhərlənmə baş verir. Buna baxmayaraq, qurğuşun şəkəri indiyə qədər yaxma şəklində əzilmiş əzaların üstünə qoyulur.

Qurğuşunun sirkə ilə qarşılıqlı təsirini qədimdən bilirdilər. Qədim Romada qurğuşun şəkərilə karbon qazının qarşılıqlı təsirindən qurğuşun belili rəngini alırdılar.

İndi istehsal olunan qurğuşunun təxminən yarısı akkumulyator istehsalına sərf olunur. Qurğuşundan güllə, kabel örtükləri və kimyəvi qurğular hazırlanır. Qurğuşun ekranlar rentgen və radioaktiv şüaları yaxşı udur. Qurğuşun suriki Pb_3O_4 boyaqların və şirələrin istehsalında vacib komponentdir. Güclü oksidləşdirici olan qurğuşun(IV) oksid PbO_2 kibrit istehsalında tətbiq olunur. Hidrogen-azid HN_3 turşusunun qurğuşun duzu – qurğuşun-azid $Pb(N_3)_2$ partlayıcı qarışıqlarda təkanverici kimi istifadə olunur.

GÜBRƏLƏRDƏN ZƏHƏRLƏRƏ KİMİ. N, P, As, Sb, Bi

Şoralar – təbii natrium və kalium-nitratlar Çində bizim eranın I əsrində artıq məlum idi. Bu maddələr atəşfəşanlıq keçirilərkən və barıt hazırlanmasında istifadə olunurdu. Sonralar bu nitratlara (*lat.* "nitro" və ya "sal nitri") Avropa əlkimyaçılarının yazılarında da rast gəlinirdi. Əlkimyaçılar kalium şorasını dəmir(II) sulfatın heptahidratı ilə qızdıraraq nitrat turşusu alırdılar. Bu turşu uzun müddət latınca aqua fortis – "tund su" adlandırılıb:

$$4KNO_3 + 2(FeSO_4 \cdot 7H_2O) \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 2K_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow + 2NO_2\uparrow + 13H_2O.$$

Təmiz nitrat turşusunu ilk dəfə olaraq alman kimyaçısı İohan Rudolf Qlauber soraya kuporos yağı (qatı sulfat turşusu) ilə təsir etməklə almışdır:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \text{ (qatı)} \xrightarrow{t^\circ} KHSO_4 + HNO_3\uparrow.$$

O, həm də müəyyən etmişdi ki, nitrat turşusunun potaşla K_2CO_3 qarşılıqlı təsirindən kalium şorası alınır. Bu kəşfin böyük əhəmiyyəti var idi, artıq barıt hazırlamaq üçün kalium şorasını Şərq ölkələrindən gətirmək lazım gəlmirdi.

Əlkimyaçılar natrium şorası $NaNO_3$, dəmir kuporosu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, kalium-alüminium zəyi $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ və naşatır NH_4Cl duzlarını birgə közərtməklə "metalların çarı" – qızılı həll edə bilən maye almışdılar. Ona görə də bu mayeni "aua regia", yəni "çar suyu" və ya "çar arağı" adlandırdılar. Çar arağı 3 həcm xlorid və bir həcm nitrat turşularının qarışdırılması ilə alınan sarı rəngli mayedir. Çar arağı hətta, platin metalını asanlıqla həll edir:

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O.$$



Nitrat turşusunun alınması. Q.Aqriklun "Dağ işi və metallurgiya" kitabından qravüra.

Çar arağının yüksək oksidləşdiricilik qabiliyyəti atomar xlor və nitrozil-xloridin alınması ilə baş verən dönən reaksiya ilə izah olunur.

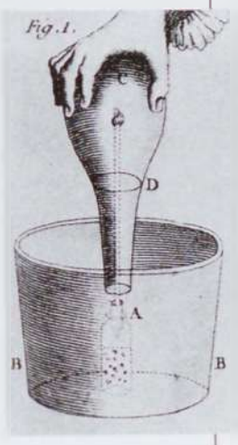
$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows 2[Cl] + 2H_2O + NOCl.$$

Nitrozil-xlorid çar arağına sarı və ya narıncı-sarı rəng verir.

XVIII əsrin sonunda bir neçə alim bir-birindən asılı olmayaraq azotu kəşf etmişdi. İngilis tədqiqatçısı Henri Kavendiş "mefitik hava" (o azotu belə adlandırırdı) almaq üçün adi havanı dəfələrlə közərmiş kömür üzərindən keçirmişdi. Sonra isə yekunda alınan qazlar qarışığını qələvi məhlulundan keçirməklə karbon qazını uddurmuşdu.

Kavendişin həmvətəni Cozef Pristli (1733-1804) isə yanmaya və tənəffüsə kömək etməyən "flogiston havası"nın əmələ gəlməsini belə təsvir edirdi: "Qapalı qabda şamı yandırırıq. Müəyyən müddətdən sonra şam görünür, qabda isə flogiston havası əmələ gəlir".

Nəhayət, digər ingilis alimi Daniel Rezerford da (1749-1819) havadan azot aldı. Lakin Kavendiş və Pristlidən fərqli olaraq o, öz nəticələrini tez çap etdirdi. Ona görə də Rezerford azotu – "boğucu havanı" kəşf etmiş ilk alim hesab olunur.



Havadan azot ayrılmasının C.Pristli təcrübəsi.

Maye azot
Duar qablarında saxlanılır.

:N≡N:
Azot molekulunda üçqat rabitə.

İnsan orqanizmində orta hesabla 1,8 kq azot var. Laboratoriyalarda adətən 25%-li qat NH_3 məhlulu istifadə olunur (S=0,91q/sm³). "Ammonyak" sözü naşatırın NH_4Cl qədimi adı "sal ammoniac" sözündən yaranıb. Bu duz Amon alfahının müqəddəs torpağı Liviyada çıxarılırdı.



Bu nümunə göstərir ki, alim öz nəticələrini sürətlə çap etdirməlidir.

Azotun əsas miqdarı təbiətdə, bəsit qaz şəklində havada yerləşir. Atmosfer havasının əsas tərkib hissələrini tədqiq etmiş A.A.Lavuazyenin təklifi ilə yeni aşkar olunmuş qaza azot adı verildi. Azot sözü *yun.* "həyatsız", *lat.* "şora yaradan" mənasını verir.

Azot saxlayan minerallara nadir hallarda rast gəlinir. Məs., Çili şorasına $NaNO_3$ Çili və Perunun sahilləri boyunca 3600 km uzanan yataqlarda rast gəlinir. XIX əsrdə bir ildə 0,5 milyon ton Çili şorası çıxarılırdı. Alimlər və mülkiyyətçilər Çili şorasının ehtiyatlarının tezliklə qurtaracağından qorxaraq, hava azotunu birləşmə şəklinə salmaq texnologiyalarını işləyib hazırlamağa başladılar.

Maye azotda dondurulmuş gül "şüşəyə" çevrilərək, o qədər kövrək olur ki, onu stola çırpdıqda toz kimi ətrafa səpələnir.





Azot – rəngsiz, dadsız və iysiz qazdır ($t_{ər}$=–210°C; t_{qay}=–196°C). Suda az həll olur (20°C-də 100 ml suda 1,54 ml azot). Molekulda azot atomları möhkəm üçqat rabitə ilə birləşdiyindən, sərbəst azot kimyəvi cəhətdən təsirsizdir. Buna görə də azot, çətinliklə kimyəvi reaksiyaya girir, yanma və tənəffüsə kömək etmir (közərmiş çöp azot mühitində sönür).

Ammonyak – bu qaz kəskin iylidir. Naşatır spirtinin qapağını açdıqda bu iy bütün otağa yayılır.

Naşatır spirti suda 10%-li ammonyak məhluludur. Normal şəraitdə ammonyak rəngsiz, asan mayeləşəndir ($t_{ər}$=–78°C; t_{qay}=–33°C), suda çox yaxşı həll olur. 20°C-də bir litr suda 702 litr, 0°C-də isə 1176 litr ammonyak həll olur. Belə anomal yüksək həllolma su və ammonyak molekulları arasında davamlı hidrogen rabitələrinin yaranması ilə izah olunur.

Ammonyakın suda məhluluna bir neçə damcı fenolftalein əlavə etməklə, onun qələvi mühit olmasını müəyyən etmək olar. Məhlulda hidrat şəklində mövcud olan ammonyak molekullarının bir hissəsi su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olub, dissosiasiya edir:

$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$. Nəticədə, məhlulda az da olsa hidroksid ionları meydana çıxır, bunlar isə indikatorun rəngini dəyişdirir. Natrium-hidroksidlə müqayisədə naşatır spirti zəif əsasdır.

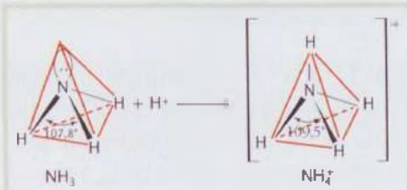
Ammonyak güclü reduksiyaedicidir. Oksigendə yandıqda o, sərbəst azota qədər, platin katalizatoru üzərində isə NO-ya qədər oksidləşir: $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$;

$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$.

Ammonyaklı su bromu bromid iona qədər reduksiya edir: $8NH_3 + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2$.

Quru ammonyakın və ya ammoniumhalogenidlərin xlor, brom və yodla reaksiyasında davamsız azot halogenidləri əmələ gəlir (NCl_3, NBr_3 və $NI_3 \cdot nNH_3$). Azot-yodidin qara tozu cüzi toxunmadan partlayır.

50 ml/m³-dən böyük qatılıqlarda ammonyak zəhərlidir. Əgər naşatır spirti gözə düşərsə, onu dayanmadan çoxlu miqdarda su ilə yumaq lazımdır.



Ammonyak molekulu üçüzlü piramida formasındadır, bu piramidanın daxilində azot atomu, dörd təpənin üçündə hidrogen atomu, birində isə elektron cütü yerləşir. Ammonyak molekulunda H–N–H bucağı 107,8°-dir və bu bucaq tetraedrik bucağa yaxındır. Ammonyak molekulu hidrogen ionunu H^+ birləşdirdikdə düzgün tetraedrik formaya malik ammonium kationuna NH_4^+ çevrilir.

Ammonium ionunun reduksiyası zamanı əmələ gələn ammonium radikalı. NH_4 ("metallik ammonium") davamsızdır və NH_3 və H_2-yə parçalanır.

DONOR-MOLEKUL

Ammonyakın əsas kimyəvi xassəsi – donor xassəsi molekuldakı azot atomunda qoşalaşmış elektron cütünün varlığı ilə bağlıdır. Boş orbitala malik hissəciklə (akseptorla) kovalent rabitə yaratdıqda donor hissəcik bu elektron cütünü istifadə edir. Belə ki, ammonyak turşularla asan reaksiyaya girir. Uçucu turşular (məs., xlorid və ya nitrat) ammonyak qazı ilə təmasda olduqda, ammonium duzlarının xırda kristallarından ibarət olan qatı ağ tüstü əmələ gəlir. Ammonyak molekulunun sərbəst elektron cütü hidrogen ionunun (H^+) boş *s* orbitalı ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda donor-akseptor mexanizmilə ammonium kationu NH_4^+ əmələ gəlir.

Ammonium kationu qələvi metal kationları kimi biryüklüdür. Ammonium duzları qələvi metal duzları kimi suda yaxşı həll olur. Ammonium duzlarının fərqli cəhətləri odur ki, onlar qələvilərin təsirindən ammonyak ayırmaqla parçalanır və termiki davamsızdırlar. Uçucu turşuların (məs., xlorid) ammonium duzları qızdırıldıqda ammonyak və turşu buxarlarına parçalanır, onlar isə sınaq şüşəsinin soyuq divarlarında yenidən birləşərək başlanğıc duza çevrilirlər:

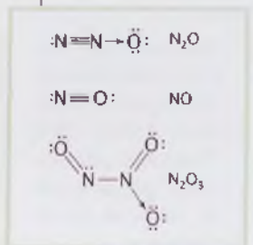
$$NH_4Cl \underset{\text{soyuma}}{\overset{\text{qızma}}{\rightleftharpoons}} NH_3 + HCl.$$

Oksidləşdirici turşuların ammonium duzlarını qızdırdıqda molekuldaxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları baş verir:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{180\ °C} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O.$$



Asbest tor üzərində səpələnmiş ammonium-xloridə, lampa alovunda közərdilmiş şüşə çubuqla toxunaq. Qaz ayrılmaqla "vulkan" reaksiyası başlayır və əmələ gələn xrom(III) oksidin yaşıl rəngli, məsaməli kütləsi ətrafa səpələnir. Bunlar fəaliyyətdə olan vulkan kraterini xatırladır. Təcrübəni ehtiyatla aparmaq lazımdır. Belə ki, əmələ gələn xrom(III) oksid hissəcikləri kanserogen təsirlidir, xərçəng xəstəliyi yarada bilir.



AZOT OKSİDLƏRİ

Azot +1-dən +5-ə qədər bütün mümkün oksidləşmə dərəcələrinə malik oksidlər əmələ gətirir və bu oksidlərdən hər birinin özünəməxsus "xasiyyəti" var.

Azot(I) oksid N_2O və ya "şənləndirici qaz" ($t_{ər}$=-91°C, t_{qay}=-89°C) yüngül narkotik təsirə malik rəngsiz qazdır. Ammonium-nitratın parçalanması zamanı əmələ gəlir:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250°C} N_2O\uparrow + 2H_2O.$$

Bu birləşmə zəif oksidləşdirici xassəlidir: közərmiş çöp azot(I) oksiddə, oksigendəki kimi alışıb yanır.

Azot(II) oksid NO azot iki oksid N_2O kimi qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olmur və heç bir duz əmələ gətirmir. NO suda pis həll olan, rəngsiz qazdır ($t_{ər}$=-164°C, t_{qay}=-152°C). Bu qazı, adətən, misin duru nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alırlar. Bu qaz havada asanlıqla oksidləşib qonur rəngli azot(IV) oksidə NO_2 çevrilir. Soyutduqda NO_2 molekulları *dimerləşir*, bu zaman qəhvəyi-sarı rəngli maye damcıları yaranır (t_{qay}=21°C). N_2O_4 – dimer molekulları 140°C-yə qədər NO_2 molekulları ilə birgə qaz halında mövcud olur, lakin temperaturu artırdıqca N_2O_4-ün qarışıqda payı azalır.

Su ilə və ya qələvi məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda azot(IV) oksid disproporsiyalaşır:

$$2N^{+4}O_2 + 2NaOH = NaN^{+3}O_2 + NaN^{+5}O_3 + H_2O.$$

Azot(III) oksid parlaq yaşıl rəngli, qəşəng mayedir ($t_{ər}$=-101°C, -40°C-dən aşağı temperaturda davamlıdır). Bu oksid NO və NO_2-nin bərabər həcmlərinin qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir.

N_2O_3 su ilə birləşərək, yalnız suda mövcud olan mavi rəngli nitrit turşusu əmələ gətirir.

Bu turşunun duzları – nitritlər üzvi boyaqların hazırlanmasında, həmçinin qida sənayesində, məs., ət məhsullarının işlənməsində istifadə olunur. Az miqdarda natrium-nitritlə işlənmiş ət uzun müddət öz ilkin rəngini saxlayır. Belə ki, nitrit əzələ liflərinin mioqlobin zülalı ilə qarşılıqlı təsirdə olub, qan-qırmızı rəngli birləşmə əmələ gətirir. Nitritin artıq miqdarı zəhərlidir. Uşaq üçün natrium-nitritin ölümcül dozası cəmi 0,18 qramdır.

Nitrat turşusunun anhidridi olan azot(V) oksid N_2O_5, NO_2^+ və NO_3^- ionlarından qurulmuş ağ kristallik maddədir. Ondan laboratoriya təcrübələrində çox nadir hallarda istifadə edirlər. Nitrat turşusu özü isə istənilən, ən sadə kimya laboratoriyasında da əvəzolunmazdır.

RAKETLƏRİ HANSI YANACAQLA DOLDURURLAR?

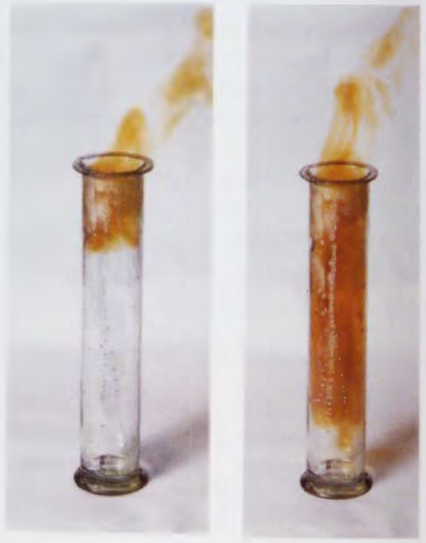
Ammonyakdan başqa, hidrogenin azotla bir neçə birləşməsi mövcuddur. Onlardan biri ammonyak iyli, rəngsiz maye olan hidrazindir – N_2H_4 ($t_{ər}$=2°C, t_{qay}=114°C). Hidrazin molekulu hidrogen-peroksid molekuluna oxşayır. Belə ki, bu molekul da birqat rabitə ilə birləşmiş iki elementin (N–N) eyni fraqmentlərindən (NH_2) ibarətdir. Ammonyak kimi hidrazin də güvvətli reduksiyaedicidir və əsas xassəlidir. Məs., hidrazin-xlorid $[N_2H_5]^+Cl^-$ duzu hidrazinin xlorid turşusu ilə reaksiyasından əmələ gəlir. Ammonyakdan fərqli olaraq hidrazin havada asanlıqla yanır və bu zaman çoxlu istilik ayrılır. Buna görə də hidrazin (həmçinin, onun üzvi törəməsi – 1,1-dimetilhidrazin $(CH_3)_2N–NH_2$) – heptil raket yanacağı kimi istifadə olunur. Belə ki, "Apollon-11" Ay modulunun yanacağı bərabər kütlədə götürülmüş N_2O_4 (oksidləşdirici) və 1,1-dimetilhidrazin (reduksiyaedici) qarışığından ibarət olmuşdur.

HİDROKSİD VAR İDİMİ?

Az miqdarda hidroksid ionlarına malik olduğu üçün ammonyakın suda məhlulu zəif əsas hesab olunur (suda məhlulda tamamilə ionlara parçalanan natrium-hidroksid və ya kalium-hidroksid kimi güvvətli əsaslarla müqayisədə). Əvvəllər belə hesab edirdilər ki, ammonyakın su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı ammonium-hidroksid əmələ gəlir və əmələ gələn ammonium-hidroksid qismən dissosiasiya edir:

$$NH_3 \cdot H_2O = [NH_4OH] \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Lakin aparılmış tədqiqatlar göstərdi ki, nə suda məhlulda, nə də bərk halda ammonium-hidroksid maddəsi mövcud deyil. Suda məhlulda ammonyak hidrat şəklində $NH_3 \cdot nH_2O$ mövcud olur və bu hidrat qismən ionlara dissosiasiya edir. Ancaq aşağı temperaturlarda ammonyak bərk monohidrat $NH_3 \cdot H_2O$ ($t_{ər}$=–79°C) əmələ gətirir. Ammonium monohidratın tərkibi hipotetik əsas NH_4OH-in tərkibi ilə eynidir, lakin birincinin quruluşunda heç bir ion yoxdur.



NO-nun NO_2-yə çevrilməsi. Silindrin ağzındakı saat şüşəsini götürdükdə NO oksidləşməyə başlayır və qonur qaza NO_2 çevrilir. Bir neçə saniyəyə bütün silindr qonur qazla dolur.



Nitril turşusu HNO_2 məhlulu. Nitrit turşusu davamsızdır, o azot oksidləri və suya parçalanır: $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$. Ayrılan NO havanın oksigeni ilə NO_2-yə qədər oksidləşir.

TURŞULARIN ŞAHZADƏSİ

Rəngsiz maddə olan nitrat turşusu çox böyük dağıdıcı qüvvəyə malikdir. Bu turşu o qədər güclü oksidləşdiricidir ki, bəzi üzvi maddələr (məs., skipidar) onunla təmasda olduqda alışıb yanır.

Susuz nitrat turşusu HNO_3 – kəskin iyli, rəngsiz, uçucu mayedir (t_{qay}=83°C; uçuculuğuna görə susuz turşunu "tüstülənən" adlandırırlar). Laboratoriyada nitrat turşusunu almaq üçün şoralara qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər. Bu üsul Qlauber metodu adlanır. Qızdırdıqda nitrat turşusu buxar halına keçir, bu buxarlar buzla soyudulan toplayıcıda kondensləşir.

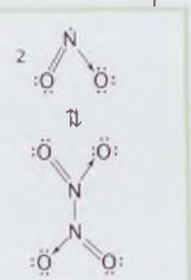
Nitrat turşusu qüvvətli olduğundan, suda məhlulda tamamilə ionlara dissosiasiya edir. Praktikada, adətən, qatı nitrat turşusu adlandırılan 68%-li məhluldan istifadə olunur (t_{qay}=121°C).

Nitrat turşusundan mineral gübrələrin, partlayıcı maddələrin, dərmanların istehsalında, həmçinin laboratoriya praktikasında oksidləşdirici kimi istifadə olunur. Bu turşunun sənaye istehsalı üç ardıcıl mərhələdən ibarətdir: ammonyakın kataliti oksidləşməsi yolu ilə azot(II) oksid alınır, azot(II) oksid oksigenlə azot(IV) oksidə oksidləşdirilir və nəhayət, sonuncu su ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Nitrat turşusunun duzları (nitratlar) azot gübrələri kimi tətbiq olunur. İnsan üçün nitratların ölümcül dozası 8 qramdan 15 qrama qədərdir. Buna baxmayaraq, qida məhsulları ilə insan çəkisinin hər kiloqramı üçün 5 mq-dan artıq nitrat



N_2O_3 doldurulmuş ampula.



$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ tarazlığı.

MÖVCUD OLMAYAN TURŞUNUN DUZU

XX əsrin 30-cu illərində kimyaçılar sərbəst halda mövcud olmayan ortonitrat H_3NO_4 turşusunun (ortofosfat turşunun H_3PO_4 analoqunun) duzunu aldılar. Natrium-nitrat və natrium-oksid qarışığını bir neçə gün əritdikdə natrium-ortonitrat əmələ gəlir:

$$NaNO_3 + Na_2O \xrightarrow{300°C} Na_3NO_4.$$

Bu maddə rəngsiz kristallardan ibarətdir. Lakin, davamlı ortofosfat duzlarından fərqli olaraq, havadakı nəm iştirakında natrium-ortonitrat asanlıqla parçalanır, bu zaman natrium-nitrat və natrium-hidroksid əmələ gəlir.

İşıqda HNO_3 tədricən parçalanır: $4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$. Əmələ gələn NO_2 turşu məhlulunu qonur rəngə boyayır.



Azot.

qəbul etmək olmaz. Torpağa artıq miqdarda azot gübrələrinin verilməsi çox qorxuludur. Belə ki, bütün nitrat duzları yaxşı həll olduğundan yazda qar əriyəndə torpaqdakı nitratlar içməli su mənbələrinə – çaylara və göllərə düşür. Bu isə içməli suyun keyfiyyətini pisləşdirir. Digər tərəfdən nitratlar bəzi bostan bitkilərinin (kök, çuğundur, qarpız, yemiş, kartof və s.) meyvə və kökmeyvələrində toplanır. İnsan orqanizmində nitratlar daha zəhərli nitrozaminlərə $R_2N–N=O$ qədər reduksiya olunduğundan, bu tərəvəzlərlə ciddi zəhərlənmək olar.

NİTRAT TURŞUSU VƏ METALLAR

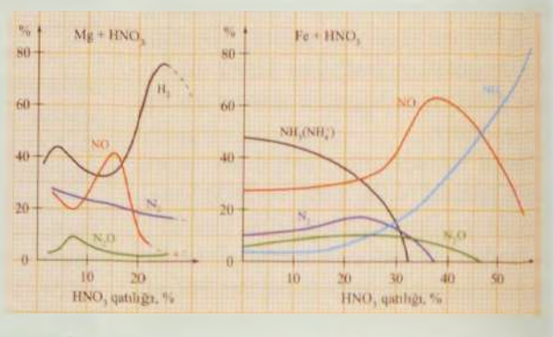
Platin, qızıl, rutenium, rodium, osmium və iridium istisna olmaqla, aktivliyindən asılı olmayaraq, bütün metallar nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Digər turşulardan fərqli olaraq, nitrat turşusunun metallarla reaksiyasında, adətən, hidrogen ayrılmır. Bu reaksiyalarda metalın aktivliyindən asılı olaraq, nitrat turşusunun reduksiya məhsulları müxtəlif oksidləşmə dərəcələrinə malik azot oksidləri, ammonyak və ammonium ionu ola bilər. Reaksiya məhsullarının tərkibi turşunun qatılığı (qatılıq artdıqca, turşunun reduksiya dərəcəsi azalır) və metalın təbiəti (metalın aktivliyi artdıqca, turşunun reduksiya dərəcəsi artır) ilə müəyyən olunur. Deməli, tam reduksiya prosesini (ammonium ionuna qədər) həyata keçirmək üçün çox duru, 1-3 faizli nitrat turşusu istifadə etmək lazımdır.

Dəmir, xrom və alüminium kimi metallar otaq temperaturunda qatı nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Belə ki, turşu ilə təmas zamanı bu metalların səthindəki qoruyucu oksid təbəqəsinin sıxlığı artır və onlar passivləşir. Hətta, su ilə adi şəraitdə şiddətli reaksiyaya girən barium metalı qatı nitrat turşusu doldurulmuş stəkanın dibində sakitcə "uzanır". Belə ki, barium metalı nitrat turşusunda həll olmayan barium-nitrat "qabığı" ilə örtülmüş olur.

Bəzi hallarda, reaksiya zamanı hidrogen ayrılır, həm də elə şərait yaratmaq olar ki, reaksiyanın əsas məhsulu hidrogen qazı olsun. Məs., 12,5 faizli nitrat turşusunun manqan metalı ilə qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn qazlar qarışığında 86% H_2, 13% NO və 1% N_2O olur. Rusiyalı alimlər sübut etmişlər ki, nitrat turşusunun maqnezium metalı ilə reaksiyası zamanı da hidrogen ayrılır.

Nitrat turşusu kömür, kükürd, fosfor kimi bəzi qeyrimetalları da oksidləşdirmək qabiliyyətinə malikdir:

$$S + 4HNO_3(qatı) \xrightarrow{t^\circ} 4NO_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$



Müxtəlif qatılıqlı nitrat turşularının maqnezium və dəmir metalları ilə qarşılıqlı təsirində qaz halında alınan reaksiya məhsullarının faizlə tərkibi.



Mis qatı nitrat turşusu ilə qonur rəngli NO_2 əmələ gətirməklə şiddətli qarşılıqlı təsirdə olur: $Cu + 4HNO_3(qatı) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

İŞIQSAÇAN FOSFOR

Beşinci qrupun azotdan sonrakı elementi fosfordur. Fosfor öz sələfi olan azotdan bir neçə yüz il əvvəl kəşf olunmuşdur. Taleyin hökmü ilə fosfor bir neçə dəfə, hər dəfə də sidikdən alınmaqla kəşf olunmuşdur. Belə fərziyyə var ki, ərəb əlkimyaçısı əl-Hild Behil XII əsrdə gil, əhəng daşı və kömürün sidiklə qarışığını qovduqda fosforu aşkar etmişdi. Lakin fosforun həqiqi kəşfi və xassələrinin öyrənilməsi Hamburq həvəskar əlkimyaçısı Henniq Branda (təxminən 1630-1730-cu illər) məxsusdur. 1669-cu ildə Brand nəcib olmayan metalları qızıla əmələ gəldiyinə əmin olmaq olar. Lülə kalium-sulfidin hidroliz məhsulu olan hidrogen-sulfid qoxuyur.

Belə güman edilir ki, qara barıt Çində Tan dinastiyası zamanı (618-907) və ya ondan əvvəl kəşf olunmuşdur. Yunanlar ərəblər vasitəsilə bu barıtın hazırlanma üsulunu öyrənmişlər. VII əsrdə Vizantiyada qatran, neft, şora, kükürd və sönməmiş əhəng qarışığından ibarət olan "yunan odu" kəşf olundu. Bu od yandırıldıqdan sonra suda da sönmürdü. "Yunan odu"nu gəmilərin burnunda yerləşdirilmiş xüsusi odatanla atırdılar. Hava ilə sürtünən yunan odu hədəfə dəydikdə öz-özünə alışıb yanırdı. Uzun müddət "yunan odunun" sirrini yalnız vizantiyalılar bilirdi.

Avropada barıt XIII əsrdə meydana gəldi və Yüzillik müharibədə (1337-1453-cü illərdə) topların istifadəsi ilə əlaqədar olaraq geniş tətbiq olundu.

ŞORA VƏ POTAŞ

Qədimdə şora əldə etmək üçün daş tikililərin divarını örtmüş duzlu şişmələr istifadə olunurdu. Yayın əvvəlində onları qaşıyır, potaş əlavə edib bişirir, sonra isə kristallaşdırırdılar. Bu şişmələrdəki ammonium və kalsium nitratlardan kalium-nitrat – kalium şorası alırdılar:

$$2NH_4NO_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KNO_3 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KNO_3 + CaCO_3.$$

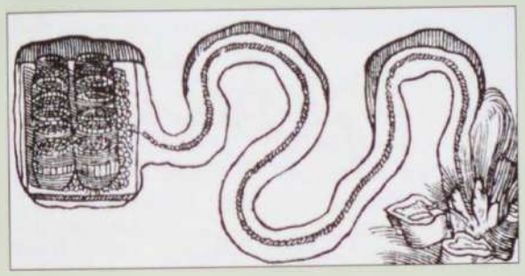
XV əsrdən başlayaraq üzvi tullantılarla doldurulmuş xüsusi çalalarda şora almağa başladılar. Bu çalalarda əmələ gələn çürüntü – ammonium-nitrat, sonradan potaşla birgə bişirilirdi.

BARIT

Tüstülü və ya qara barıt kükürd, kömür və kalium şorasının qarışığından ibarətdir. Qara barıt təxminən 300°C-də alışır. Barıt zərbədən də partlaya bilir. Onun tərkibindəki şora oksidləşdirici, kömür isə reduksiyaedicidir. Kükürd də reduksiyaedicidir (oksidləşdiricidir), lakin onun əsas funksiyası kaliumu davamlı birləşmə şəklinə salmaqdır. Barıt yanarkən aşağıdakı reaksiya baş verir:

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + N_2 + 3CO_2.$$

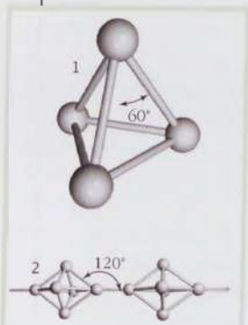
Nəticədə, böyük həcmli qaz halında maddələr ayrılır. Məhz buna görə də barıt hərbi işdə istifadə olunur: partlayış zamanı əmələ gələn və reaksiya zamanı ayrılan isti hesabına genişlənən qazlar güllənı silahın lüləsindən itələyir. Silahın lüləsini iyləməklə kalium-sulfidin



Barıt çəlləyi. V.Birinquççonun "Pirotexnika" kitabından qravüra. 1556-cı il nəşri.



Ox və sapand üçün pirotexnik tərkib. V.Birinquççonun "Pirotexnika" kitabından qravüra. 1556-cı il nəşri.



Ağ (1) və qırmızı (2) fosforun quruluşu.



Fosforüzvi birləşmələr kimyasının banisi akademik Aleksandr Ermininqeldoviç Arbuzov (1877-1968).

çevirmək üçün sehrli mayenin axtarışı ilə məşğul olurdu. Təcrübələrinin birində o, bu mayeni əsgər kazarmasında toplanmış böyük miqdarda sidikdən almağa cəhd etmişdi. Sidiyi qızdırmaqla aldığı ağır, qırmızı mayeni Brand bərk qalıq qalana qədər qovur. Sonuncu bərk qalığı hava daxil olmadan qızdırdıqda Brand gördü ki, əmələ gələn ağ buxarlar şüşə qabın divarlarına çökür və qaranlıqda işıq saçır. Brand bu maddəni yunan dilində "işıqsaçan" mənası daşıyan sözlə, fosfor adlandırdı.

Fosforun "hazırlanma resepti" bir neçə il ciddi sirr kimi qorundu, bu sirri yalnız bir neçə əlkimyaçı bilirdi. 1680-ci ildə Branddan asılı olmayaraq R.Boyl bu maddəni kəşf etdi.

Fosforun alınmasının bu qədim metodu XVIII əsrdə də modifikasiya olunmuş şəkildə istifadə olunurdu. Bunun üçün sidik, qurğuşun oksidi, xörək duzu, potaş və kömür qarışığı qızdırılıb, sonra qovulurdu. Yalnız 1774-cü ildə K.V.Şeyele fosforun heyvanların buynuzu və sümüklərindən alınması üsulunu ixtira etdi. Bizim günlərdə, apatiti kremnezem və kömür iştirakında elektrik sobalarında reduksiya etməklə sərbəst fosfor istehsal olunur:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{1600^\circ C} CaSiO_3 + 5CO\uparrow + P_2\uparrow.$$

Fosfor buxarları bu temperaturda tamamilə P_2 molekullarından ibarət olur, bu buxarları soyutduqda P_4 molekullarına kondensləşirlər.

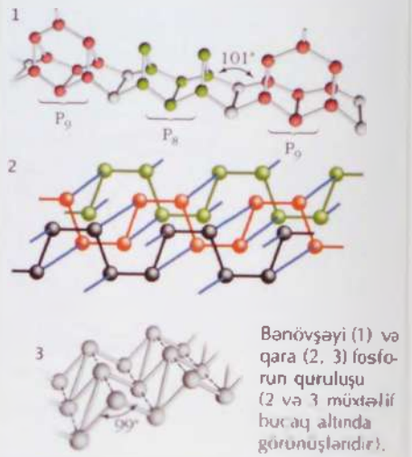
Kondensasiya zamanı əmələ gələn **ağ (sarı) fosfor** ($t_{ər}$=44°C; t_{qay}=257°C) tetraedr formalı P_4 molekullarından ibarət olur. Bu maddə güclü reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olub, ağımtıl-sarı rəngli muma bənzəyir, benzolda və karbon-disulfiddə yaxşı həll olur. 34°C-də ağ fosfor havada alışıb yanır.

Ağ fosforu hava daxil olmadan qızdırdıqda o, **qırmızı fosfora** (onu ilk dəfə 1847-ci ildə almışlar) çevrilir. Qırmızı fosfor termini, eyni zamanda, bir neçə modifikasiyanı ifadə edir. Bu modifikasiyaların sıxlıqları və rəngləri (narıncıdan bənövşəyiyədək) müxtəlif olur. Qırmızı fosforun bütün modifikasiyaları üzvi həlledicilərdə həll olmur və ağ fosfora nisbətən az reaksiya qabiliyyətlidir (havada 200°C alışır). Qırmızı fosforların hamısı tetraedrik P_4 molekullarının əlaqəli olduğu sonsuz polimer zəncirə bənzəyir və onların quruluşları ayrı-ayrılıqda tam aydınlaşdırılmamışdır.

Yüksək təzyiqdə qırmızı fosfor **qara fosfora** çevrilir. Qara fosfor laylı atom



Ağ və qırmızı fosfor.



Bənövşəyi (1) və qara (2, 3) fosforun quruluşu (2 və 3 müxtəlif bucaq altında görünüşləridir).

FOSFOR VƏ KİBRİTLƏR

Hələ Prometeyin dövründən odun əldə olunması çətin iş sayılırdı. Qədim dövrlərdə odu sürtünmə nəticəsində yaranan qığılcımlardan əldə edirdilər. Debereynerin "hidrogen odu" böyük və daşınmaz cihaz idi. 1831-ci ildə 19 yaşlı fransız tələbə Şarl Soriya (1812-1895) taxta çöplərin üzərinə ağ fosfor, bertole duzu və başqa maddələrdən ibarət qarışığı sürtdü. Belə kibrit çöpünü kələ-kötür səthə sürtməklə temperaturun artması $5KClO_3 + 6P = 5KCl + 3P_2O_5$ partlayış reaksiyasına səbəb olur, nəticədə kibrit alışır. Lakin Soriyanın pulu olmadığından ixtirasını nə potentləşdirə bildi, nə də kütləvi kibrit istehsalına başlaya bildi. Bunu onun əvəzində 1833-cü ildə alman kimyaçısı Iohan Kammerer etdi. Fosforlu kibritlər populyarlaşdı və onlara olan tələbat artdı. Əvvəlcə İngiltərədə, sonralar isə Almaniya və Fransada fosforun hazırlanması üzrə fabriklər açıldı və orada fosforu fosfat turşusunun ağac kömürü ilə qarışığının qızdırılması yolu ilə əldə edirdilər:

$$2H_3PO_4 = P_2O_5 + 3H_2O;$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Rusiyaya fosforlu kibritlər 1836-cı ildə gətirildi və A.S.Puşkin həyatının sonuncu ilində bu xarici yeniliklə tanış oldu. Bir il sonra Peterburqda kibrit fabriki açıldı. 1882-ci ildə isə Rusiyada 263 kibrit fabriki fəaliyyət göstərirdi. Nəticədə, kibritin qiyməti 20 dəfə enmişdi.

Lakin fosforlu kibritlər çox təhlükəli idi. Onların istehsalı və istifadəsi çoxsaylı yanğınlar və zəhərlənmələr ilə müşayiət olunurdu. Hətta o dövrdə kibritin fosforlu hissəsi özünəqəsd məqsədilə su ilə udulurdu. Yanmış kibritdən paltarın alovlanması nəticəsində qadının tələf olması hadisəsi məlumdur. Çox sonralar fosforlu kibritlərin istifadəsinə bütün ölkələrdə qadağa qoyuldu (Rusiyada 1875-ci ildə).

Macar kimyaçısı Yanoş İrini (1817-1895) daha təhlükəsiz, səssiz kibrit kəşf etmişdi. İrini kibritin başlığında bertole duzunu daha az oksidləşdirici olan kükürd dioksidi ilə əvəz etmişdi və fosforun oksidləşməsi bir qədər sakit keçirdi. Əgər fosfor qarışığı $KClO_3$ ilə yandıqda qarışığın hər qramına 3,6 kC istilik ayrılırdısa, $5PbO_2+2P=5PbO+P_2O_5$ reaksiyasında 1kC/q ayrılırdı.

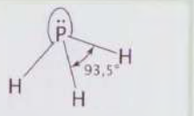
Ancaq hər hansı təkmilləşmə ağ fosforun zəhərliliyinin qarşısını ala bilmirdi. Yalnız fosforlu kibritlər təhlükəsiz



Yanoş İrini.

isveç kibritləri ilə əvəz olunduqdan sonra bu problem həll olundu. Bu yalnız 1847-ci ildə avstriyalı kimyaçı Anton Şrötter fon Kristellinin (1802-1873) hermetik dəmir boruda ağ fosforu qızdırdıqda o dövrdə fosforun hələ məlum olmayan modifikasiyasına – qırmızı fosfora çevrildiyi məlum olduqdan sonra baş verdi (Şretter daha bir əlamətdar kəşf etdi: ilk dəfə olaraq qadınların hidrogen-peroksiddən saçlarını rəngsizləşdirməyi təklif etdi). İsveç kibritləri 1848-ci ildə isveçrəli deyil, alman kimyaçısı Rudolf Bötqer (1806-1881) tərəfindən ixtira edildi. Bötqer anladı ki, qırmızı fosforu güclü oksidləşdirici olan bertole duzundan ayırmaq lazımdır. Kibritlərin yeni Skandinaviya adı onların XIX əsrin 60-cı illərində İsveçrənin cənubunda Yenzepinqdə Lundstrem qardaşları tərəfindən kütləvi istehsalının olması ilə əlaqədardır.

Müasir kibritlərdə qırmızı fosfor yalnız kibrit qutusunun üzərindəki yaxmanın tərkibinə daxildir (ona fosforsulfid də əlavə oluna bilər). Yaxmanın tərkibində Sb_2S_3, Fe_2O_3 (və ya qurğuşun yanığı Pb_3O_4), tabaşir, üyüdülmüş şüşə və s. maddələr daxildir. Kibrit çöpünün başlığında da yandırıcı maddə vardır – bu, əsasən, stibium-sulfid və ya fosfor qatılmış kükürddür, oksidləşdirici isə bertole duzu $KClO_3$-dür (ona $K_2Cl_2O_7$ kalium-dixromat, MnO_2 manqan dioksidi, $BaCrO_4$ barium xromat, PbO_2 qurğuşun-dioksid və s. əlavə oluna bilər). Başlıqda ZnO sink oksidi, üyüdülmüş şüşə, sümük yapışdırıcısı, mum və s. vardır. Kibrit çöpünün başlığını kibrit qutusunun yan səthindəki qırmızı fosforlu yaxmaya sürtdükdə başlıq alovlanaraq yanır və aşağıdakı reaksiya baş verir: $3S + 2KClO_3 \rightarrow 3SO_2 + 2KCl$. Reaksiya elə tez və ani baş verir ki, (kükürdün bertole duzu ilə təmiz qarışığı zərbədən güclü partlayış törədir) kibritin oduncaq hissəsi yanmağa macal tapmır, kibritin üst hissəsinə çəkilən parafin tez yanaraq taxta hissəni də yandırır. Ümumiyyətlə, bu, əsl kimyəvi zavoddur.



Fosfinin pH_3 quruluşu.

Havada qara fosfor 400°C-də alışır.

kristal qəfəsinə malikdir. İlk dəfə qara fosforu 1934-cü ildə amerikalı fizik Persi Uilyam Briemen (1882–1961) almışdır. Qara fosforun quruluşu qrafitə oxşayır, lakin onların bir fərqi var: fosfor atomlarının altıbucaqlı layları müstəvi deyil, "qofrirlənmiş" – büzmələnmiş şəkildədir. Qara fosfor ən az aktiv modifikasiyadır. Hava daxil olmadan qızdırdıqda, o da qırmızı fosfor kimi buxar halına keçir, buxarlar kondensləşdikdə isə ağ fosfor əmələ gəlir.

Ağ fosfor çox zəhərlidir, onun ölümcül dozası təxminən 0,1 qramdır (təqribən kalium-sianiddə olduğu kimidir – 0,12 qram). Öz-özünə oksidləşdiyi üçün onu suyun altında saxlayırlar. Qırmızı və qara fosfor uçucu deyil və suda həll olmur, ona görə də zəhərli deyil.

Ağ fosfor otaq temperaturunda halogenlər, oksigen, kükürd və bəzi metallarla reaksiyaya daxil olur. Qırmızı və qara fosfor isə bu reaksiyalara yalnız qızdırdıqda daxil olur.

Ağ fosforun qələvilərlə reaksiyası daha maraqlıdır:

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + PH_3\uparrow.$$

Bu reaksiyada birəsaslı hipofosfin H_3PO_2 turşusunun duzu NaH_2PO_2 və rəngsiz, kəskin iyli, havada öz-özünə alışan fosfin PH_3 qazı ayrılır. Ammonyaka nisbətən fosfinin donor xassəsi zəifdir və onun suda məhlulu neytral mühitə malik olur.

Fosforu havada yandırdıqda fosfor(V) oksidin P_2O_5 kiçik hissəciklərindən ibarət olan ağ tüstü əmələ gəlir. Bu birləşmənin həqiqi formulu P_4O_{10}-dur və molekulda hər bir fosfor atomu tetraedin təpələrində yerləşən dörd oksigen atomu ilə əhatə olunmuşdur.

İstehsal olunan ağ fosfor kütləsinin 80%-i təmiz ("termiki") ortofosfat turşusu sintezinə sərf olunur. Ortofosfat turşusu isə öz növbəsində, natrium-ortofosfat (bu maddə ilə suyun codluğunu aradan qaldırırlar) və qida fosfatlarının alınmasında istifadə olunur. Ağ fosforun yerdə qalan 20%-i tüstü əmələ gətirən və yandırıcı qarışıqlar, həmçinin qırmızı fosfor alınmasına sərf olunur. Qırmızı fosfor metallurgiyada, yarımkeçirici materiallar və közərmə lampaları istehsalında, həmçinin kibrit sənayesində tətbiq olunur.

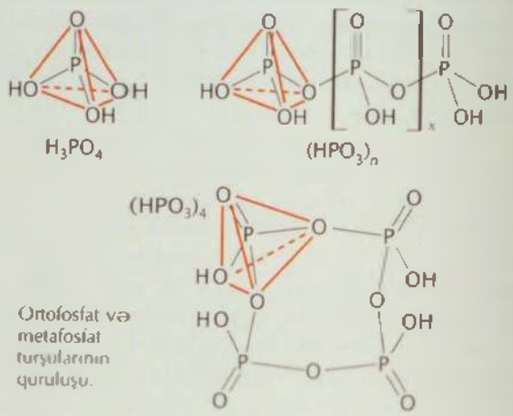
FOSFOR İNSAN ORQANİZMİNDƏ

70 kq kütləsi olan insan orqanizmində təqribən 780 qram fosfor olur. İnsan və heyvan sümüklərində fosfor kalsium-ortofosfat şəklində mövcuddur. Fosfor həmçinin zülalların, fosfolipidlərin və nuklein turşularının tərkibinə daxildir; fosfor birləşmələri enerji mübadiləsində iştirak edir (adenozintrifosfat turşusu, ATF). İnsan orqanizmi bir gündə 1,2 qram fosfor tələb edir. Fosforun əsas hissəsini biz süd və çörəklə (100 q çörəkdə təxminən 200 mq fosfor var) qəbul edirik. Fosforla daha zəngin olan qida məhsulları balıq (100 q məhsulda 180 mq), paxla (100 qramda 540 mq) və bəzi pendir növləridir (100 q məhsulda 600 mq-a qədər).

Maraqlıdır ki, düzgün qidalanmaq üçün fosfor ilə kalsium arasında balans gözlənilməlidir: bu elementlərin qidada optimal nisbəti 1,5:1 kimidir. Çoxlu miqdarda fosforlu qida qəbul etdikdə kalsium sümüklərdən yuyulur (sümüklər kövrəkləşir), əksinə, çoxlu miqdarda kalsiumlu qida qəbul etdikdə böyrəkdə daş əmələ gəlir.

SONSUZ METAFOSFAT TURŞULARI

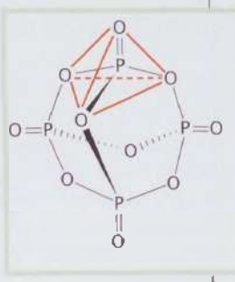
Fosfor(V) oksidi və fosfor turşularını alman kimyaçısı Andreas Sigizmund Marqqraf (1709-1782) almış və tədqiq etmişdir. Fosfor(V) oksid suyu hərisliklə udub, metafosfat HPO_3 turşusuna çevrilir. Buna görə də onu quruducu kimi istifadə edirlər. $(HPO_3)_x$ ümumi formuluna malik bir neçə metafosfat turşusu mövcuddur. X=4 – tetrametafosfat turşusu, X=6 – heksametafosfat turşusu və ya X=∞ – polimetafosfat turşuları. Metafosfat turşuları məhlulunu qaynatdıqda polimer zəncirdəki fosfor-oksigen rabitələri qırılır və metafosfat turşusu ortofosfat turşusuna H_3PO_4 çevrilir. Ortofosfat turşusu məhlulu, nitrat turşusunun əksinə olaraq, oksidləşdirici xassəyə malik deyil.



Ortofosfat və metafosfat turşularının quruluşu.

ARSEN, STİBİUM VƏ BİSMUT

Arsen. Onun təbii birləşmələri qeyri-adi dərəcədə gözəldir. Bu birləşmələr – qırmızı realqar As_4S_4 (*ərəb.* "paxc al qxar" – "mədən, mağara tozu") və qızılı-sarı auripiqmentdir As_2S_3. Əlkimyaçılar düşünürdülər ki, arsen bütün metalların tərkibinə daxildir. Orta əsrlərdə arsenə xüsusi münasibətin iki səbəbi var idi: bir tərəfdən onun əksər birləşmələri zəhərli idi, digər tərəfdən o, "misi gümüşə çevirirdi". Belə ki, ərimiş misə arsen əlavə etdikdə, onun rəngi ağarır və gümüşə oxşayır. Arsenin bəsit maddə şəklində ayrılması XIII əsr əlkimyaçısı Böyük Albertin adı ilə bağlıdır. Elementin rusca təhrif olunmuş adı "mışyak" – "siçan zəhəri" deməkdir, *lat.* adı "Arsenium" – arseninin kükürdlü birləşmələrinin adından götürülüb. *Yun.* "arsenikon" – "güclü", "mərd" deməkdir (arsenin zəhərliliyi nəzərdə tutulur).



P_4O_{10} molekulunun quruluşu.

Fosfor kimi arsenin də, bir neçə allobropik şəkildəyişmələri var. Bunlardan ən davamlısı boz arsendir. O, boz rəngli, metal parıltılı bərk maddədir $t_{ər}$=816°C (38,6 atm təzyiqdə). Boz arsen quruluşca qara fosfora oxşayır.

Arsen havada yandıqda, əlkimyaçıların "ağ arsen" adlandırdıqları As_2O_3 oksidi əmələ gəlir. O, zəif arsenit turşusunun H_3AsO_3 anhidrididir. Bu turşunun mis duzu $CuHAsO_3$ uzun müddət yaşıl

ORTOFOSFATLARIN HAZIRLANMA RESEPTİ

Ortofosfat turşusu birinci mərhələdə dissosiasiyasına görə orta qüvvətli, ikinci və üçüncü mərhələlərdə dissosiasiyasına görə isə zəif olan üçəsaslı turşudur.

I mərhələ: $H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+$ $K_1 = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$
dihidroortofosfat anionu

II mərhələ: $H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$ $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
hidroortofosfat anionu

III mərhələ: $HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$ $K_3 = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$
ortofosfat anionu

Hər üç aniona müxtəlif – turş, normal və əsasi duzlar uyğundur.

Kalsium-xlorid və natrium-ortofosfat məhlullarını qarışdırsaq əsasi kalsium-fosfat çöküntüsü – apatit mineralı əmələ gəlir (çünki, natrium-ortofosfat məhlulu hidroliz nəticəsində qüvvətli qələvi mühitə malikdir):

$$5CaCl_2 + 3Na_3PO_4 + NaOH = Ca_5(PO_4)_3(OH)\downarrow + 10NaCl.$$

Normal duz (kalsium-ortofosfat) almaq üçün zəif qələvi mühit yaratmaq lazımdır:

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2NH_4Cl.$$

Kalsium-hidroortofosfat natrium-hidroortofosfatdan mübadilə reaksiyası ilə alınır:

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Suda yaxşı həll olan kalsium-dihidroortofosfat ortofosfat turşusunun kalsium-hidroortofosfat çöküntüsünə təsirindən alına bilər:

$$CaHPO_4 + H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2.$$

Kalsiumun turş fosfatları gübrə kimi tətbiq olunur. Bu duzları almaq üçün apatitə sulfat turşusu ilə təsir edirlər:

$$2Ca_5(PO_4)_3(OH) + 7H_2SO_4 = 7CaSO_4\downarrow + 3Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

GÖRÜNMƏZ HİSSƏCİKLƏRİN İZLƏRİ

Nüvə reaksiyalarında elementar hissəciklərin yaranması və "ölməsini" fiksə etmək üçün mürəkkəb fiziki cihazlar istifadə olunur. Bu cihazlar xüsusi mühitdə, məs., suyun və ya spirtin ifrat soyudulmuş buxarlarında bu hadisələri görməyə imkan verir. Uçmaqda olan hissəcik öz yolu ətrafında soyudulmuş buxarı kiçik duman damcıları şəklində kondensləşdirilir. Elektrik və ya maqnit sahəsində yüklü hissəciklərin hərəkət istiqaməti əyilir. Bu əyilmələrdən birinin şəkli 1952-ci ildə çəkilmişdir.

Krasnoyarskdan olan məktəbli Aleksandr Sirotkin buna oxşar fotoşəkli ev şəraitində almışdır. Bu təcrübəni arzu edən hər bir şəxs təkrar edə bilər. "Nüvənin parçalanması" fotoşəklini almaq üçün yalnız stibium tozu və bir cüt təmiz kağız vərəq lazımdır. Stibium tozunu stibium qırıntısından da hazırlamaq olar, o çox kövrəkdir. Stibium qırıntısı həvəngdəstədə və ya çəkiclə əzilir. Sirotkin 1,5 x 2 sm ölçülü qəzet parçasına azca Sb tozu töküb, onu plastik torba kimi möhkəm burub. Döşəməyə ağ kağız salıb, sonra isə torbanın sərbəst ucundan pinsetlə götürərək, yanar kibrit çöpünü stibium olan hissəyə yaxınlaşdırıb. Stibium əriyib oksidləşməyə başladıqda (ağ tüstü ayrılan anda) kibriti kənara çəkib. Közərmiş stibium ağ vərəqin üstünə düşür və odlu kürəcik halında qaçmağa başlayır. Bu zaman vərəq üzərində yüklü hissəciklərin yoluna bənzər izlər qalır. Stibiumun odlu kürəcikləri kağız üzərində hava balışı üzərində qaçarkən, sadəcə olaraq vərəqi kömürləşdirir. Bu zamanı döşəmə korlanmır – yanan stibiumun döşəmədəki izləri əsgi parçası ilə asanlıqla silinir. Yaxşı olar ki, döşəməni çirkləndirməmək üçün kağız vərəqin altına karton və ya faner lövhə qoyulsun.



Vilson kamerasında yüksək enerjili hissəciklərin "treki" (yuxarıda) və əridilmiş stibium küreciklərinin kağızda qoyduğu izlər (aşağıda).



"Auripiqment" As_2S_3 mineralının adı onun qeyri-adi dərəcədə gözəl olan sarı-qızılı rəngini əks etdirir. Lakin bu mineral qızıla oxşamır. O, laylı quruluşlu kovalent birləşmədir, asanlıqla əzilib toz halına düşür. Pskovda çox vaxt ikonaları qızıl əvəzinə auripiqmentlə örtürdülər.

boyaq kimi istifadə olunmuşdur. Ağ arsen As_2O_3 qədimdə geniş yayılmış zəhər idi, onun 20-300 mq-ı insan üçün ölümcül idi. Zəhərli olmasına baxmayaraq, ağ arseni indi də stomatologiyada istifadə edirlər.

Arseni və ya As_2O_3-ü qatı nitrat turşusu ilə oksidləşdirdikdə xassələri ortofosfat turşusuna oxşayan arsenat H_3AsO_4 turşusu əmələ gəlir.

Arsenin bəzi birləşmələri elektronikada geniş tətbiq olunur. Belə ki, germaniuma az miqdarda arsen əlavə etdikdə n-tip yarımkeçirici alınır. Yarımkeçirici materiallar arasında qallium-arsenid GaAs daha geniş yayılmışdır, o germaniuma izoelektron hesab olunur (hər ikisi eyni miqdarda elektrona malikdir). Bu maddəni almaq üçün qalliumu arsen ilə birgə yüksək təzyiqdə əridirlər. GaAs yarımkeçirici materialı əsasında çoxlu sayda mikrosxemlər, fotodiodlar, tranzistorlar və günəş batareyaları hazırlanır.

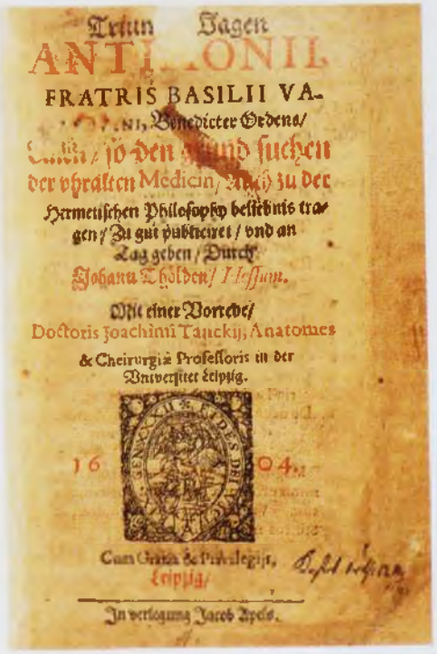
Stibium. Bu elementin çoxlu adları var. Onun rusca adı "sürmə" sözü türk mənşəlidir, ənlik-kirşan deməkdir. Belə ki, b.e.ə. II minillikdə parlaq qara toz olan Sb_2S_3 – sürmə(III) sulfid kirpiklərin rənglənməsində istifadə edilirdi. Bu elementin latınca adı (Stibium) ilk dəfə Böyük Pliniydə rast gəlinir.

Stibium kövrək, çətinəriyən ($t_{ər}$=631°C; t_{qay}=1635°C), metal parıltılı, gümüşü-ağ maddədir. Elektrik cərəyanını keçirir. Qızdırdıqda havada yanır, bu zaman Sb_2O_3 əmələ gəlir. Əgər stibium tozunu xlor mühitinə daxil etsək, o alışıb-yanır, bu zaman stibium(III) xlorid kristal hissəciklərindən ibarət tüstü əmələ gəlir.

Sb_2O_3 amfoter oksiddir, deməli, həm qələvilər, həm də turşularla reaksiyaya girir. Stibiumun üçvalentli duzları suda məhlulda asanlıqla hidroliz edir, bu zaman antimonil SbO^+ kationunun törəmələri olan oksoduzlar əmələ gəlir:



Sürmə istehsalı. "Sadə müalicə vasitələri" kitabından miniatür. Plattearius Matteus. Fransa. XV əsrin ortaları.



Vasili Valentinanın "Antimoniumun zəfər çarxı" kitabının titul vərəqi. 1604-cü il nəşri.

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl.$$

Çaxır turşusunun kalium antimonil duzu ("qusdurucu daş") uzun müddət tibdə istifadə olunmuşdur:

$$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O.$$

Stibiumun ali oksidi Sb_2O_5 turşu oksiddir, nəm Si_2O_5 lakmus kağızını qızardır. Bu zaman məhlulda az miqdarda zəif və davamsız sürmə turşusu $H[Sb(OH)_6]$ əmələ gəlir. Bu turşu duzları – qələvi metalların antimonatları, məs., $Na[Sb(OH)_6]$ suda az həll olmaları ilə tanınır.

Stibium birləşmələrinin kimyası ilə əlkimyaçılar fəal məşğul olmuşlar. Hələ XV-XVI əsrlərdə alman əlkimyaçısı Vasiliy Valentin stibium, onun alınma üsulları və birləşmələrini ($SbCl_3$ və s.) ətraflı şərh etmişdir.

Bismut. XVIII əsrə qədər bu metal da Avropa əlkimyaçılarının işlərində tez-tez rast gəlinir.

Bismut sözünün mənşəyi məlum deyil. Bir fərziyyəyə görə o, təhrif olunmuş alman sözləri "wis" və "mat"dan (weiße Masse) yaranıb, "ağ kütlə" deməkdir.

Fosforun digər analoqu stibiumdur (antimonium) Sb=120. Öz görünüşünə və birləşmələrinin xassələrinə görə arsendən daha üstündür, metallara daha yaxındır.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

TOPALLAR

Bir çox xalqların əfsanələrində od allahlarından – dəmirçilərin himayəçilərindən – Vulkan, gürcülərdə – Pirkuşi, qərbi slavyanlarda – Kiy, qədim almanlarda – Vyelund olmuşdur. Olurdu ki, bu allahlar topal olurdu. Ola bilsin ki, bu təsadüfi deyildi. Qədimdə bürünc, misin qalayla ərintisi kifayət qədər arsen qatışığı saxlayırdı. Dəmirçilər metalı əridərkən güclü qızdırıldıqda buxarlanan arsen buxarları ilə nəfəs alırdılar. Xroniki zəhərlənmə oynaqları zədələyir, buradan da topallıq yaranırdı. Getdikcə arsen saxlamayan filizlərin istifadəsi, həmçinin dəmirçi ocağının sorucu bacalarla təchiz olunması dəmirçiləri yalnız əfsanəvi qəhrəmanlarda qalan topallıqdan azad etdi.

EYNİSOYLU ƏRİNTİLƏR

Bismutun ən geniş yayılmış tətbiqi onun asanəriyən ərintiləridir. Daha çox istifadə edilən ərinti 50% bismut; 25% qurğuşun; 12,5% qalay və 12,5% kadmium saxlayan Vud ərintisidir. Baxmayaraq ki, hər bir ilkin metal yüksək ərimə temperaturuna malikdir (Bi – 271°C, Pb – 327°C, Sn – 232°C, Cd – 321°C), Vud xəlitəsi isə 69°C-də əriyir. Belə ərintilər elektrik cihazlarında qoruyucu və asan əriyən lehim kimi istifadə olunur.

Hamı bilir ki, nazik divarlı metal borunu spiral və ya həlqə formasına salmaq necə çətindir (çox zaman boru qatlanır). Əgər bir az qızdırılmış boruya Vud ərintisi töksək, soyuduqdan sonra boruya asanlıqla istənilən formanı vermək olar. Sonra yenidən qızdırıb, asanəriyən tərkibi borudan çıxarmaq olar.

Əgər zarafat üçün Vud ərintisindən çay qaşığı hazırlasanız, heç nədən şübhələnməyən sadəlövhün əlindəki bu qaşıq gözlənilmədən qaynar çay doldurulmuş stəkanın dibinə axacaqdır (möcüzə).

Bir çox lüğətlərdə və ensiklopediyalarda 1860-cı ildə öz məşhur ərintisini patentləşdirmiş ingilis B.Vudu, onun daha məşhur həmyerlisi fizik Robert Uilyam Vudla dolaşıq salırlar. Bəzən də Vudu digər bir asanəriyən tərkibin müəllifi olan başqa bir İssak Nyutonla səhv salırlar. Həmin Nyuton 96°C-də əriyən 52% bismut, 32% qurğuşun və 16% qalaydan ibarət ərintisi haqqında 1782-ci ildə məlumat vermişdir. Ümumdünya cazibə qanununun müəllifi xeyli əvvəllər yaşamışdır (1643-1727). 71°C-də əriyən daha bir ərintini ingilis kimyaçısı, həkimi və şairi Frederik Qutri (1833-1866) təklif etmişdir. Qutri elmdə ilk olaraq evtetika (*yun.* "eutektos" – "asan əriyən") terminini işlətmişdir. İki və ya daha çox maddədən ibarət qarışığı elə kütlə nisbətində hazırlayırlar ki, qarışıq minimal ərimə temperaturuna malik olsun.

Qutrinin ərintisi çox maraqlı idi və əsl möcüzəyə bənzəyirdi. Belə ki, Qutri 48°C-də əriyən benzofenondan 8,6 q və 42°C-də əriyən bərk salol preparatından (aptekdə olur) 11,4 q götürüb yaxşı qarışdırmış və bu zaman 14°C-də əriyən maye qarışığı almışdı. İki bərk maddənin qarşılıqlı həll olması əsl möcüzə idi.

Bismut parlaq, kövrək, çətinəriyən ($t_{ər}$=271°C; t_{qay}=1560°C) metaldır. Bi_2O_3 amfoter, Bi_2O_5 isə turşu oksiddir. Bismut(V) oksidin duzları *bismutatlar* (məs., $NaBiO_3$) adlanır və onlar qüvvətli oksidləşdiricilərdir.

Bi_2O_3 şirələrin (emalların) və çini boyaqların alınmasında tətbiq olunur. Bismutil-nitrat $BiONO_3 \cdot H_2O$ tibdə büzüşdürücü vasitə kimi istifadə olunur.



Qovuşmuş bismut kristalları.



Bismutun alınması. D.Didro "Ensiklopediya". XVIII əsr. Əsərdə bismutun üç alınma üsulu təsvir edilib. Bütün hallarda əridilmiş metal xüsusi çalalarda toplanırdı.

HƏYAT ELEMENTLƏRİ YARIMQRUPU. O, S, Se, Te, Po

OKSİGEN

Qədim filosoflar belə hesab edirdilər ki, hava dünyanı təşkil edən dörd ünsürdən biridir. Leonardo da Vinçi (1452-1519) yanma proseslərini öyrənərək qeyd etmişdi ki, hava müxtəlif "hissələrdən" (maddələrdən) ibarətdir, lakin yanma zamanı bu hissələrdən ancaq biri sərf olunur. XVI-XVIII əsrlərdə oxşar fikirləri digər alimlər də söyləmişdi. Amma, oksigeni bir bəsit maddə kimi, XVIII əsrin 70-ci illərində bir-birindən xəbərsiz olaraq ingilis alimi Cozef Pristli və onun isveçli həmkarı Karl Şeyele kəşf etdi.

Şeyele 1771-1773-cü illərdə müxtəlif duzlar, məs., kalium şorasını 400-500°C-də közərtməklə "odlu hava" alırdı: $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$.

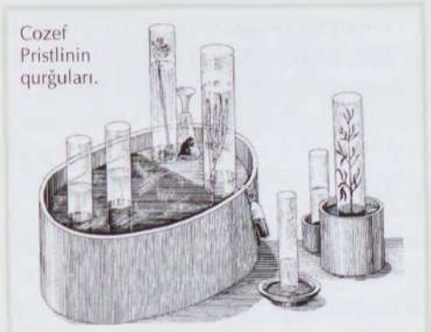
Şeyele aldığı oksigeni "odlu hava" adlandırıb, ilk olaraq onun xassələrini təsvir etdi. Lakin onun "Hava və od haqqında kimyəvi traktat" əsəri 1777-ci ildə işıq üzü gördü. Pristli isə öz təcrübələrinin nəticələrini daha əvvəl, 1774-cü ildə çap etdirmişdi.

Pristli "deflogistonlaşmış hava" adlandırdığı oksigeni civə(II) oksidi qızdırmaqla almışdı: $2HgO = 2Hg + O_2\uparrow$.

Bunun üçün Pristli civə ilə doldurulmuş kristallizatorda içərisində civə(II) oksid olan silindrləri başıaşağı vəziyyətdə yerləşdirdi. Böyük linzaların vasitəsilə alim günəş şüalarını silindrin yuxarı hissəsinə fokusladıqda, əmələ gələn civənin kristallizatora axdığını və silindrin rəngsiz qazla dolduğunu müşahidə etmişdi.

Sonralar Pristli aşkar etdi ki, civə(II) oksid əvəzinə surik istifadə etmək olar:

$$2Pb_3O_4 \xrightarrow{>550°C} 6PbO + O_2\uparrow.$$



Cozef Pristlinin qurğuları.

Oksigen yarımqrupu elementlərinə bəzən xalkogenlər – "filiz doğuran"lar deyilir. Belə ki, əksər metallar təbiətdə oksid və ya sulfid şəklində mövcud olur.



Cozef Pristli.

Pristli və Şeyelenin almış olduqları qaz atmosferində şam, havaya nisbətən daha intensiv yanırdı, közərmiş çöp isə parlaq alovla alışırdı. Lavuazye bu yeni elementi bəsit maddələr siyahısına saldı və ona Oxygenium – "turşu doğuran" adını verdi. Oksigenin kəşfi müxtəlif maddələrin yanma proseslərini düzgün izah etməyə imkan verdi.

Oksigen təbiətdə geniş yayılmışdır. O, sərbəst halda havada həcmcə 21%, yer qabığında müxtəlif birləşmələrin tərkibində isə kütləcə 47%-dir. Onun əsas birləşməsi sudur. Müxtəlif üzvi maddələr (spirtlər, turşular, yağlar, zülallar, karbohidratlar) də oksigen saxlayır. Hesablanmışdır ki,

> Çoxlu istilik ayırmaqla və yüksək sürətlə baş verən istənilən reaksiya yanma adlanır. Çoxlu sayda cisimlər oksigendə və havada yanır. Yanmanın başlanması üçün yanıcı maddə və ya onun bir hissəsi alışma temperaturuna qədər qızdırılmalıdır... yanmanın davam etməsi üçün qızdırmaq lazım deyil, çünki yanmada ayrılan istilik yanıcı maddənin digər hissələrini də qızdırır.
>
> *D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"*



Maye oksigen.

Bəzi maddələrin alışma temperaturları, °C:

Aseton	465
Benzin	350
Ağac	400
Etil spirti	404
Dietil efiri	164



Yanma – insanın müşahidə etdiyi ilk kimyəvi çevirilmədir.



Kükürdün oksigendə yanması.

kütləsi 70 kq olan insan orqanizmində 43 kq oksigen atomları var. Yaşlı adam bir sutkada 100 litr oksigen sərf edir.

Oksigen rəngsiz, iysiz, havadan bir az ağır, suda az həll olan qazdır: 0°C-də 100 ml suda 4,9 ml; 20°C-də isə 3,1 ml oksigen həll olur. -180°C-yə qədər soyutduqda oksigen mavi rəngli mayeyə çevrilir, -219°C-də donur.

Oksigen ən aktiv qeyri-metallardan biridir. Oksigen təsirsiz qazlar, halogenlər (flüor istisna olmaqla), gümüş, qızıl və platindən başqa bütün maddələrlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olur. MnO, CO, NO kimi ibtidai oksidlər oksigenlə reaksiyaya girib daha ali oksidlərə (Mn_3O_4, CO_2, NO_2) çevrilirlər. Bəzi halogenli törəmələr (məs., xloroform $CHCl_3$) istisna olmaqla, bütün üzvi maddələr oksigendə yanır. Ağac, yun, ot, peyin açıq havada saxlandıqda çürüyür – yavaş oksidləşməyə məruz qalır.

Sənayedə oksigen maye havanın qovulmasından alınır. Əvvəlcə, havanı -200°C-dək soyudurlar, sonra isə tədricən temperaturu artırırlar. -196°C-də azot buxarlanır, maye hava isə oksigenlə zənginləşir. Laboratoriyada az miqdarda oksigeni bertole duzu $KClO_3$, hidrogen-peroksid H_2O_2 və ya kalium-permanqanatın $KMnO_4$ parçalanmasından alırlar.

Sonuncu duz aşağıdakı reaksiya üzrə parçalanır:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{230°C} K_2MnO_4+MnO_2+O_2\uparrow$$

Hava və oksigen sənayedə geniş istifadə olunur. Süni maye yanacaqların, sürtkü yağlarının, nitrat və sulfat turşularının alınması oksigensiz mümkün olmazdı. Metallurgiyada oksigenlə filizləri yandırır və ərinmiş metaldakı qatışıqları oksidləşdirirlər. Metalları qaynaq etdikdə və kəsdikdə asetileni oksigendə yandırırlar, bu zaman 3000°C temperatur yaranır. Maye oksigen raket yanacağı kimi istifadə edilir. Bir çox xəstəliklər zamanı xəstələrə oksigenlə zənginləşdirilmiş hava verirlər.

KÜKÜRD

Kükürd insanlara çox qədimlərdən məlum idi. Qədim yunanlar və romalılar kükürdün müxtəlif praktiki tətbiqlərini bilirdilər. Külçə kükürd qırıntısı şər qüvvələri qovmaq üçün istifadə edilirdi (kükürdü yandırıb nəzər dəymiş insanı və ya binanı kükürd tüstüsü ilə əhatə edirdilər).

Əlkimyaçılar belə hesab edirdilər ki, bütün metallar kükürd və civədən ibarətdir. Metalda kükürdün miqdarı azaldıqca, o, daha nəcib hesab olunurdu. XIII-XIV əsrlərdə barıtın və odsaçan silahların meydana gəlməsindən sonra Avropada kükürdə maraq daha da artdı.

Kükürdün əsas ixracatçısı İtaliya idi. Bizim günlərdə kükürd sulfat turşusu istehsalında, kauçukun vulkanlaşdırılmasında və üzvi sintezdə xammaldır. Kükürd tozu tibdə xarici dezinfeksiyaedici maddə kimi tətbiq olunur.

Kükürdün bir neçə allotropik şəkildəyişməsi var. Otaq temperaturunda **rombik kükürd** davamlıdır, o suda həll olmayan sarı rəngli tozdur. Xloroform $CHCl_3$ və ya karbon-disulfiddən CS_2 kristallaşdırdıqda oktaedirik formalı şəffaf kristallar şəklində ayrılır. Rombik kükürd S_8 tac formalı tsiklik molekullarından ibarətdir. 113°C-də əriyib sarı mayeyə çevrilir. Sonrakı qızdırılma zamanı ərintinin özülülüyü artır, çünki molekulyar kükürdün bir hissəsi uzun polimer zəncirlərə çevrilir. 445°C-də kükürd qaynayır. Qaynayan kükürdü nazik axınla soyuq suya axıtsaq, **plastik kükürd** alınır. Plastik kükürd polimer zəncirlərdən ibarət olan rezinəbənzər

maddədir. Ərintini tədricən soyutduqda isə tünd-sarı rəngli iynəvari kristallar – **monoklin kükürd** əmələ gəlir ($t_{ər}$=119°C), monoklin kükürd də S_8 molekullarından ibarətdir. Otaq temperaturunda plastik və monoklin kükürd davamsızdır, öz-özünə rombik kükürd tozuna çevrilirlər. Kükürd qızdırıqda əksər metallar (Fe, Al, Hg) və qeyri-metallarla (H_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2) reaksiyaya girir. Kükürdün havada və ya oksigendə yanması zamanı **kükürd qazı** SO_2 alınır.

Kükürd qazı SO_2 – boğucu, kəskin iyli, rəngsiz qazdır. Suda həll olduqda (0°C-də 1 həcm suda 70 həcm SO_2 həll olur) yalnız məhlulda mövcud olan sulfit turşusu H_2SO_3 əmələ gəlir. Lakin sulfitlər (Na_2SO_3) və hidrosulfitlər ($NaHSO_3$) bərk halda kifayət qədər davamlıdır.



Kükürd istehsalı. Q.Aqrikolanın "Mədən işi və metallurgiya" kitabından qravüra. 1557-ci il nəşri. Kükürd saxlayan filizi uzundimdikli geniş gil küpələrdə qızdırırlar (A). Bu küpələrin dimdiyi xüsusi deşikdən qapaqla örtülü (C) toplayıcıya daxil olur (B). Ərimiş kükürdü qəbuledicidən çömçə ilə çıxarırlar.

ANTİFLOGİSTON VƏ İNADCIL FLOGİSTON ALİMLƏRİNİN MÜBAHİSƏSİ

A.L.Lavuazyenin təcrübələri flogiston nəzəriyyəsindən imtina etməyin başlanğıcını qoydu. Məlum oldu ki, "od materiyası" oksigendir. Kimyaçılarla yanaşı fiziklər də yeni ideyanın təcrübi yoxlanmasına başladılar. Bu fiziklərdən biri Peterburq EA-nın akademiki Vasiliy Vladimiroviç Petrov idi. V.V.Petrovun ən məşhur təcrübəsi 1802-ci ildə 4200 qalvanik elementdən ibarət nəhəng batareya qurması idi. Kimyəvi təcrübələri isə az məlumdur. 1797-ci ildə o, ilk baxışda Lavuazyenin oksigen nəzəriyyəsini inkar edən faktları araşdırmağa başladı. Belə ki, barıt, partlayıcı qızıl $Au(CNO)_3$ və partlayıcı gümüş AgCNO kimi maddələr havasız mühitdə də yanırdı. Petrov bu tip maddələri vakuumda fokuslanmış Günəş şüalarının köməyi ilə yandırırdı. Belə təcrübələrdən sonra Petrov bu qərara gəldi ki, vakuumda yanma uyğun maddələrin tərkibindəki oksigenin hesabına baş verir.

Petrovun işləri – "Yeni fiziki-kimyəvi təcrübələrin və müşahidələrin toplusu" – 1801-ci ildə çap olundu. Kitabın mətnləri elmi traktatların ən yaxşı ənənələrinə əsaslanırdı. Müəllif əldə etdiyi nəticələrə həmişə şübhə ilə yanaşmağa və öz şübhələrini inandırıcı təcrübələr əsasında həll etməyə çalışırdı. O, eyni təcrübələri dəfələrlə təkrar edirdi ki, təsadüfi xatalardan qaçsın. Petrov təcrübənin "xoşagəlməz" nəticələri haqqında susmağı mümkünsüz hesab edirdi və bütün mövcud olan məlumatlardan mütləq istifadə edirdi. O yazırdı: "Mən ölməz Lavuazyenin fiziki-kimyəvi əsərlərini oxuyanda, bəzən antiflagiston nəzəriyyəsini qəbul etməyə hazır olurdum, bəzən isə şübhələrə dalaraq bunu qəbul edib-etməmək haqqında düşünürdüm".

Lakin qarşıya çıxan əsaslı şübhələr üzündən mən antiflagiston düşüncələr sisteminin müxtəlif predmetlərilə məşğul olurdum və tədricən onlar məni elə paradokslara gətirib çıxarırdı ki, hətta ən bilikli müasir fiziklər də bu nəzəriyyəni təsdiq edə biləcək təcrübələr aparılmasını ağıllarına belə gətirmirdilər. Əgər təcrübi fizikanın yorulmaz həvəskarları bəzi çox mühüm təcrübələri mümkün dəqiqliklə təkrar etsəydilər, yəqin ki, bu nəzəriyyənin əsaslarını islah edərdilər... bu yolla da antiflagistonçular və inadkar flagistonçular arasındakı elmi mübahisələr kəsilərdi və ya kifayət qədər azalardı.



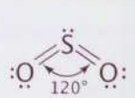
Rombik kükürd.



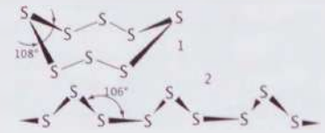
Ərintidən monoklin kükürd kristallaşır.



Plastik kükürd rezin kimi elastikdir.



SO_2 molekulunun quruluşu.



Kükürdün quruluşu: 1 – rombik və monoklin kükürd, S_8; 2 – plastik kükürd S_n.

KİNOVAR



Kinovar adlanan civə-sulfid HgS – çox qədimdən parlaq qırmızı rəng kimi istifadə olunur. Bu minerala təbiətdə nadir hallarda rast gəlindiyindən artıq, orta əsrlərdə onu süni yolla almağa başladılar. Böyük Albertin (XVIII əsr) "Kiçik əlkimya lüğəti" kitabında kinovarın alınması prosesi belə təsvir edilmişdir: "Kükürd və civədən kinovarı belə hazırlayırlar. İki hissə civə və bir hissə kükürd götür. Qarışığı yaxşıca xırdala və dar boğazlı şüşə qaba keçir. Qabın ağzını barmaq qalınlığında gil qatı ilə bağla və onu qurudub üçayaq üzərinə qoy. Qabın hermetik bağlandığını yoxla və onu vam odda yarım gün qızdır. Sonra alovu gücləndirib bütün gün ərzində qarışığı közərt. Qabda qırmızı tüstü göründükdə qızdırmanı dayandır. Soyudub, qabın ağzını aç və onun içərisindəkini çıxar. Bu aydın və xeyirxah kinovardır. Artıq bu iş başa çatmışdır və həqiqət sənin əlindədir".

Kinovar suda və duru turşularda həll olmur. Havada közərtdikdə kükürd qazı və civə buxarı əmələ gətirir.

Kinovar sulfid turşusunun duzu olsa da, ion birləşməsi deyil, bu maddə ...–Hg–S–Hg–S–... uzun zəncirindən ibarətdir və bu zəncir spiral kimi burulmuşdur. Hava daxil olmadan qızdırdıqda 559°C-də kinovar sublimasiya edir (mayeləşmədən qaz fazaya keçir).

Laboratoriya şəraitində SO_2 almaq üçün bərk natrium-sulfitə qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər:

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Sənayedə SO_2 almaq üçün sulfidli filizləri, məs., piriti yandırırlar: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$. Bu məqsədlə təbii kükürdü də yandırmaq olar. Kükürd qazı sulfat turşusu istehsalında aralıq məhsuldur. Natrium-hidrosulfit və ya kalsium-hidrosulfitlə birlikdə kükürd qazı oduncaqdan sellülozanın ayrılmasında da istifadə olunur. Kənd təsərrüfatı ziyanvericilərini məhv etmək üçün bu qazla ağacları və kolları tüstüyə verirlər.

Sulfat anhidridi SO_3 otaq temperaturunda rəngsiz, asanuçucu mayedir. Bu maye zaman keçdikcə asbestəbənzər şəffaf kristallik modifikasiyaya keçir. Lifvari sulfat anhidridi yalnız təhlükəsiz qabda davamlıdır. Ağzı açıq qabda o, havadan su buxarlarını udaraq özülü mayeyə – oleuma çevrilir (*lat.* "oleum" – "yağ" deməkdir). Oleum şərti olaraq SO_3-ün sulfat turşusunda məhlulu kimi qəbul edilir, əslində isə oleum müxtəlif pirosulfat turşularının qarışığıdır: $H_2S_2O_7$, $H_2S_3O_{10}$ və s.

SO_3 su ilə çox şiddətli qarşılıqlı təsirdə olur, bu zaman o qədər bol istilik ayrılır ki, sulfat turşusunun kiçik damcıları buxar halına keçir. Sulfat anhidridi ilə çox ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Sulfat turşusu H_2SO_4 – su ilə istənilən nisbətdə qarışan, ağır yağabənzər mayedir. 10°C-də bu turşu bərkiyərək şüşəyəbənzər kütləyə çevrilir. 100%-li sulfat turşusunu qızdırdıqda, o, qatılığı 98%-ə çatana qədər asanlıqla sulfat anhidridini itirir. Məhz bu turşu (98%-li) adətən qatı sulfat turşusu adlandırılır və laboratoriyada istifadə edilir (t_{qay}=338°C).

Yadda saxlayın, qatı sulfat turşusunu suyun üzərinə nazik axınla və fasiləsiz qarışdırmaqla süzmək lazımdır. **Suyu turşu üzərinə süzmək olmaz!** Güclü qızma nəticəsində su qaynayır və qaynar məhlul damlaları qabdan sıçrayıb sifətə düşə bilər.

Duru sulfat turşusu mineral turşuların bütün xassələrinə malikdir: əsası oksidlər, əsaslar və hidrogen ayırmaqla bütün aktiv metallarla qarşılıqlı təsirdə olur.

Sulfat turşusu qüvvətli turşudur, suda məhlulda onun molekulları mövcud olmur. Bu molekullar hidrogen (H^+) və hidrosulfat (HSO_4^-) ionlarına parçalanır. Hidrosulfat ionları isə çox güclü durulaşma zamanı dissosiasiya edirlər.



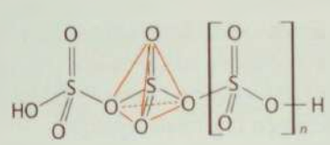


Kükürd qazı qüvvətli ağardıcıdır: SO_2 ilə doldurulmuş kolbaya qırmızı qızılgülü saldıqda, o öz rəngini itirir.

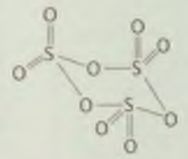
Qatı sulfat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir. O, qızıl, platin, osmium və indium istisna olmaqla, bütün metallarla reaksiyaya girir. Bu zaman metalın aktivliyindən asılı olaraq qatı sulfat turşusu hidrogen-sulfidə, kükürdə və ya sulfit anhidridinə qədər reduksiya oluna bilər. Məs., aktiv olmayan mis metalı ilə qarşılıqlı təsir belə baş verir:

ASBESTƏBƏNZƏR SO_3

Asbestəbənzər SO_3 ($t_{ər}$=32°C) uzun HO–$(S(O)_2$–O–$)_n$–OH zəncirlərindən ibarət olan kristal polisulfat turşusudur. Lakin, faktiki olaraq, o təmiz sulfat anhidrididir, belə ki, zəncirdə *n*-in qiyməti 10^5 olur və yüz min kükürd atomuna iki hidrogen atomu düşür. Otaq temperaturunda maye halda olan sulfat anhidridi ($t_{ər}$=17°C) tsiklik molekullardan $(SO_3)_3$ ibarətdir.



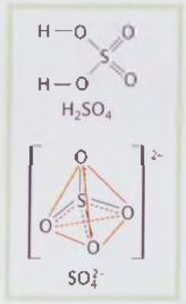
Sulfat anhidridinin asbestəbənzər modifikasiyasının quruluşu.



$(SO_3)_3$-ün quruluşu.



SO_3-ün asbestəbənzər modifikasiyası.





Macar kimyaçıları məktəbinin yaradıcısı, Budapeşt Universitetinin professoru Karoy fon Tan (1834-1908). Macarıstanda 1954-cü ildə buraxılan poçt markasında ölüm tarixi səhv göstərilib) 1867-ci ildə rəngsiz, sidik cövhəri, funqisidlər və herbisidlərin, kauçukun vulkanlaşmasını sürətləndirən maddələrin istehsalında istifadə olunan karbon-kükürd oksidi COS qazını ilk dəfə olaraq almışdır: CO+S→COS.

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

50-70%-li tünd sulfat turşusu dəmiri asanlıqla oksidləşdirir:

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + + 6H_2O.$$

Soyuqda oleum dəmir və alüminiumla qarşılıqlı təsirdə olmur. Qatı sulfat turşusu əksər üzvi maddələri (şəkər, kağız, pambıq) kömürləşdirir. Sulfat turşusu damlası təsadüfən dəriyə düşərsə, yanıq yerini əvvəlcə su şırnağı ilə yuyub, sonra zəif soda məhlulu ilə işləmək lazımdır.

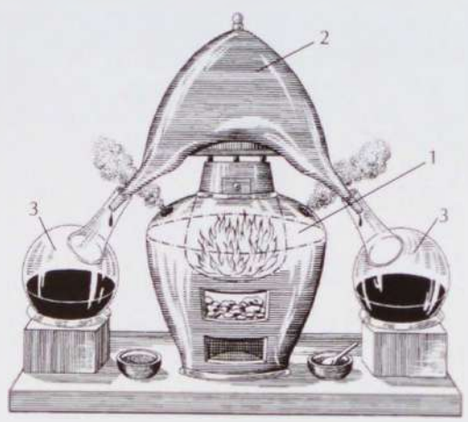
Sulfat turşusu haqqında ilk məlumatlara ərəb və Avropa əlkimyaçılarının yazılarında rast gəlinir. Onu almaq üçün dəmir kuporosunu (vitirol və ya hidratlaşmış dəmir(II) sulfat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) havada közərdirdilər:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3\uparrow + SO_2\uparrow.$$

Bəzən də kükürdün şora ilə qarışığını közərdirdilər:

$$6KNO_3+5S=3K_2SO_4+2SO_3\uparrow+3N_2\uparrow.$$

Alınmış sulfat anhidridi buxarlarını kondensləşdirirdilər və o, havadan nəm



Kükürdün şora iştirakında yandırılması üsulu ilə sulfat turşusu istehsalı qurğusu. XVIII əsrin ortaları. Əvvəlcədən hazırlanmış kükürd və şora qarışığı kömürlə qızan sobaya (1) doldurulur. Əmələ gələn qazlar şüşə örtüyə toxunduqda (2), oradakı su buxarları ilə reaksiyaya daxil olurlar. Bu zaman əmələ gələn oleumu kolbalarla (3) toplayırlar.

udaraq oleuma çevrilirdi. Alınma üsulundan asılı olaraq H_2SO_4-ü kuporos yağı (oleum vitrioli) və ya sulfat yağı (oleum sulfuris) adlandırırdılar. 1595-ci ildə əlkimyaçı Andreas Libaviy (1550-1616) hər iki maddənin eyniliyini sübut etdi.

Uzun müddət kuporos yağı geniş tətbiq sahəsi tapmamışdı. XVIII əsrdə indiqodan göy rəngli boyaq – indiqokarmin istehsalı ilə əlaqədar olaraq oleuma kəskin maraq artdı. 1736-cı ildə London yaxınlığında sulfat turşusu istehsal edən ilk zavod tikildi. İstehsal dibinə su tökülmüş qurğuşun kameralarda aparılırdı. Kameranın dibində lazımi qatılıqlı sulfat turşusu alınana qədər ərimiş şora və kükürd qarışığının yandırılması təkrarlanırdı. Bu zaman aşağıdakı çevrilmələr baş verirdi:

$$S + O_2 = SO_2$$

$$2KNO_3 + S = K_2SO_4 + 2NO$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

XIX əsrdə sulfat turşusu istehsalını təkmilləşdirdilər: şora əvəzinə nitrat turşusu istifadə olunmağa başladı (o, kamerada parçalanıb NO_2 əmələ gətirirdi). Nitroz ($NO+NO_2$) qazlarını sistemə qaytarmaq üçün xüsusi qüllələr tikildi və bütün prosesi – *qülləli proses* adlandırdılar. Qülləli metodla işləyən zavodlar indi də mövcuddur.

Müasir dövrdə sulfat turşusu istehsalı üçün əsasən 1831-ci ildə yaradılmış *kontakt üsulu* istifadə olunur. Bu üsulda SO_2-nin SO_3-ə oksidləşməsi ($2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$) vanadium(V) oksid V_2O_5 katalizatoru üzərində aparılır.

Sulfat anhidridi xüsusi qurğularda qatı sulfat turşusu ilə tutulur. Əmələ gələn oleumu dəmir bankalarda saxlayır və

ehtiyac yarandıqda sulfat turşusuna çevirirlər.

Sulfat turşusu iki sıra duzlar – sulfatlar (K_2SO_4) və hidrosulfatlar ($KHSO_4$) əmələ gətirir. Əksər metal sulfatları məhluldan hidratlar şəklində (məs., $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) kristallaşır. Hidratlaşmış mis(II) sulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), dəmir(II) sulfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) və sink-sulfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) kuporoslar adlanır.

Sulfat turşusu və onun duzları turşularda həll olmayan barium-sulfat çöküntüsü şəklində təyin olunur. Bu reaksiyanı aparmaq üçün turşulaşdırılmış barium-xlorid və ya barium-nitrat duzundan istifadə edilir: $BaCl_2+K_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2KCl$.

Sulfat turşusu kimya sənayesinin əsas məhsuludur. Bundan nitrat turşusu, mineral gübrələr, yuyucu vasitələr, boyaqlar, dietil və etilasetat efirlərinin alınmasında istifadə olunur. Sulfat turşusu, həmçinin, neft məhsullarının təmizlənməsində, filizlərin emalında, metal səthlərinin aşındırılması və təmizlənməsində geniş tətbiq olunur. Laboratoriya praktikasında qatı sulfat turşusu quruducu kimi işlədilir. Qurğuşun akkumulyatorlar 30-40%-li sulfat turşusu ilə doldurulur.



Pirit mineralı FeS_2 zəif H_2S_2 turşusunun duzudur. Dəmir-disulfidin quruluşu hidrogen-peroksidə H_2O_2 oxşayır.

SELEN

Selen 1817-ci ildə İ.Y.Bertselius tərəfindən sulfat turşusu istehsalının tullantılarında kəşf olunmuşdur. Selen sözü yunan dilində "Ay" deməkdir.

Selen bir neçə allotropik formada mövcud olur. Bunlardan ən davamlısı boz selen – metal parıltılı, yarımkeçirici xassəli bərk maddədir ($t_{ər}$=217°C, t_{qay}=685°C). Havada yanaraq selen(IV) oksid əmələ gətirir. SeO_2 – suda yaxşı həll olan ağ tozdur, onun məhlulu zəif selenit H_2SeO_3 turşusudur.

Əksər xassələrinə görə sulfat turşusuna oxşayan selenat H_2SeO_4 turşusu da mövcuddur. Lakin selenat turşusu daha qüvvətli oksidləşdiricidir, hətta qızılı həll edir:

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + + 3H_2SeO_3 + 3H_2O.$$

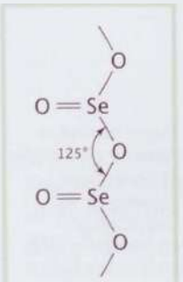
Selenat turşusu üzvi maddələri nəinki kömürləşdirir, hətta alışdırır (kömür H_2SeO_4-də parlaq alovla yanır).

Selen kseroks qurğularında, diod və fotorezistor kimi yarımkeçirici cihazlarda istifadə olunur.

İnsan orqanizmində təxminən 14 mq selen vardır. Selen çox mühüm mikroelementdir. O, kükürd saxlayan zülalla-



Boz selen.



Kükürd(IV) oksiddən SO_2 fərqli olaraq, selen(IV) oksid SeO_2 $t_{ər}$=337°C polimer quruluşludur.

POLONİUM

Dövri sistemin altıncı qrup elementlərinin sonuncusu poloniumdur (*lat.* "Polonia" – "Polşa" deməkdir). Bu elementi 1898-ci ildə Mariya Sklodovskaya Küri uran filizində kəşf etmişdir və vətəninin şərəfinə onu polonium adlandırmışdır.

Polonium boz-gümüşü, yumşaq metaldır ($t_{ər}$=254°C, t_{qay}=962°C). Onun bütün izotopları radioaktivdir, ən uzun ömürlü izotopu yarımparçalanma periodu 102 il olan ^{209}Po-dur.

Polonium aktiv metaldır: o, xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olub hidrogen ayırır: $Po + 2HCl = PoCl_2 + H_2\uparrow$. Bu reaksiya nəticəsində əmələ gələn qırmızı rəngli polonium(II) xlorid məhlulu asanlıqla oksidləşərək polonium(IV) xloridə (sarı məhlul) çevrilir. ^{210}Po izotopu kosmik aparatların atom batareyalarında enerji mənbəyi kimi istifadə olunur.

rın sintezini stimullaşdırır, fermentlərin tərkibinə daxil olur və qanın hemoqlobinin peroksidlərlə oksidləşməsinin qarşısını alır.

İnsan orqanizmində selen çatışmadıqda onun immun sistemi zəifləyir (selen ən çox ət və kəsmikdə 0,2-0,3 mq/kq olur). Lakin bu elementin artığı da ziyanlıdır: o, zəhərlənmə yaradır və zəhərlənmənin əlamətlərindən biri saçların tökülməsidir.

TELLUR

Tellur – yarımkeçirici xassəli, bozgümüşü rəngli, metal parıltılı maddədir ($t_{ər}$=450°C, t_{qay}=990°C). Tellur selendən 40 il əvvəl qızılsaxtayan filizlərdən ayrılmış və "Anamız torpağın" şərəfinə adlandırılmışdır (*lat.* "tellus" – "torpaq", "planet" deməkdir). Tellur da, selen kimi ən çox sulfid filizlərində olur. Hər iki elementi sulfat turşusu istehsalı tullantılarından və misin elektrolitik təmizlənməsi məhsullarından ayırırlar.

Sənayedə istehsal olunan tellurun əsas kütləsi metal telluridlərin – CdTe, PbTe, HgTe alınmasına sərf olunur. Bütün bu maddələr fotoelementlərdə və günəş batareyalarında tətbiq edilən yarımkeçiricilərdir.

KİMYƏVİ TƏCAVÜZKARLAR. F, Cl, Br, I, At

Dövri sistemin VII qrupunun əsas yarımqrup elementləri – flüor, xlor, brom, yod və astat halogenlər adlanır. Yunan dilində halogen "duz doğuran" deməkdir. Belə ki, halogenlərin metallarla qarşılıqlı təsir məhsulları duzlardır.



Dəniz suyundan duzların çıxarılması. Q.Aqrikolanın "Mədən işi və metallurgiya" kitabından qravüra. 1557-ci il nəşri. Dəniz sahilində bir-birilə və dənizlə əlaqəsi olan bir neçə su hovuzu qazılır. Günəşin istiliyi hesabına su buxarlanır, hovuzlarda duz kristallaşır. Bu duzları taxta kürəklərlə yığıb çəlləklərə doldururlar.

HƏR ŞEY XÖRƏK DUZUNDAN BAŞLANDI

Romada duz mədənlərinə gedən yollardan biri duz yolu – Via Salaria (*lat.* "sal" – "duz" deməkdir) adlanırdı. Bu qədim ad bu gün də işlədilir. Hər kəsə uşaqlıqdan məlum olan xörək duzu bu şərəfə necə nail olmuşdu?

İndi hamının asanlıqla əldə etdiyi xörək duzu qədimdə qızıl qiymətinə idi: Roma legionerlərinin məvacibini çox zaman pulla deyil, duzla ödəyirdilər. Maraqlıdır ki, ingilis sözü olan "salary" – "məvacib", *lat.* "sal" – "duz" sözündən törəyib.

Qədim Romada xörək duzunu Tibr çayının mənsəbində yerləşən duzlu göllərdən yığırdılar. Sonralar xörək duzunu dəniz suyundan almağa başladılar. Bunun üçün dəniz qabardıqda basdığı sahələri xüsusi olaraq çəpərə alırdılar. İstidən su buxarlandıqca birinci olaraq xörək duzu kristallaşırdı, bu duzu toplayıb yerdə qalan müxtəlif duzlar qarışığını – şor suyu yenidən dənizə axıdırdılar.

Xlorid turşusunu HCl orta əsrlərdə xlor spirti (*lat.* "spiritus salis") adlandırırdılar. İlk olaraq XV əsr alman əlkimyaçısı Vasiliy Valentin öz əsərlərində bu turşunu təsvir etmişdir. Vasiliy Valentin xörək duzu, zəy və kuporos qarışığının qovulması üsulu ilə xlor spirtinin (HCl) alınmasını tədqiq etmişdi. Əlkimyaçılar xlor spirtinin metallara və metal oksidlərinə təsirini öyrənsələr də, bu maddənin tərkibi uzun müddət sirr olaraq qalırdı.

HALOGENLƏRİ NECƏ KƏŞF ETDİLƏR?

Lavuazyenin turşu nəzəriyyəsinə görə turşuların məxsusi xassələri, onların tərkibindəki hidrogenlə deyil, oksigenlə izah olunurdu. Lavuazye belə fərz edirdi ki, xlorid turşusunda oksigenlə yanaşı, yeni element var və o bu elementi muri (*lat.* "muria" – "şor su" deməkdir) adlandırdı. Bu gün məlumdur ki, bu element xlordur.

Xlor sözü *yun.* "xloros" – "sarıyaşıl" deməkdir. İlk dəfə olaraq 1774-cü ildə K.V.Şeyele mineral pirolyüzitə xlorid turşusu ilə təsir etməklə sərbəst xlor almışdı:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O.$$

Lakin, hələ uzun müddət xloru "oksidləşmiş xlorid turşusu" hesab edirdilər, çünki bu qaz qələvilərlə turşu oksidləri kimi qarşılıqlı təsirdə olub duz əmələ gətirirdi. Alimlər uzun illər boyunca "muri oksidini" almağa cəhd etdilər, lakin



Xlor, brom və yod şüşə qablarda.

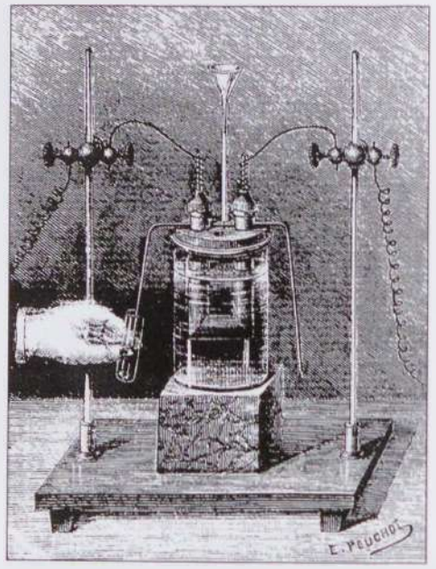
bütün cəhdlər uğursuz oldu. Nəhayət, 1810-cu ildə Q.Devi xlorun bəsit maddə olması ideyasını irəli sürdü və ona "xlorin" (Chlorine) adı verdi. Bu söz ingilis dilində indi də işlənir. "Xlor" sözünü 1812-ci ildə J.L.Gey-Lüssak təklif etdi. Elə həmin ildə xlorid turşusunun formulu müəyyən edildi və turşuların oksigen nəzəriyyəsini hidrogen nəzəriyyəsi əvəz etdi. Hidrogen nəzəriyyəsinə görə istənilən turşunun tərkibində hidrogen atomları vardır.

Əridici şpat və ya flüorit CaF_2 qədim dövrlərdən flüs kimi istifadə olunurdu. Flüsün filizlərə əlavə edilməsi onların ərimə temperaturunu aşağı salırdı. Əridici şpata qatı sulfat turşusu ilə təsir etdikdə flüorid turşusu HF saxlayan məhlul alınır. Artıq XVII əsrdə şüşə qablar üzərində



Flüorit (əridici şpat).

Zəylər bir və üçvalentli metalların ikiqat, hidratlaşmış sulfatlarıdır. Zəylərin ümumi formulu $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kimidir. (M^I = Na, K, Rb, Cs, Te; M^{III} = Al, Cr, Fe, Co, Mn, V, Ti, İn, Ga). Zəylər $[M^I(H_2O)_6]^+[M^{III}(H_2O)_6]^{3+}(SO_4^{2-})_2$ ionlarından ibarətdir.



Flüor almaq üçün Muasson qurğusu. Platin elektrodlar HF+KF qarışığının metil-xloriddə (t_{qay} = -24,2°C) məhluluna salınmışdır. Anodda toplanmış flüor sınaq şüşəsinə yığılır.

naxış açmaq üçün bu turşu istifadə olunurdu. Təmiz halda bu turşunu 1771-ci ildə Şeyele ayırmış, fransız alimi Andre Mari Amper isə 1810-cu ildə onun tərkibini müəyyən etmişdir. Amper flüorid turşusundakı elementi flüor (*yun.* "ftoros" – "ölüm" deməkdir) adlandırmağı təklif etmişdi.

Anri Muasson.



Flüoru sərbəst halda ayırmaq bir çox kimyaçılar nəslinin ən müqəddəs arzusu idi. İlk cəhdi Devi etdi, ancaq flüorid turşusunun elektrolizi nəticəsiz oldu. Vaxtsız ölüm alimə başladığı tədqiqatı davam etdirməyə imkan vermədi. Devidən sonra həyatlarını sərbəst flüorun ayrılmasına həsr etmiş kimyaçılar çox vaxt nəticəni almaq əvəzinə zəhərlənirdilər. Onlar çox zaman dərk etmirdilər ki, flüor ən qüvvətli oksidləşdiricidir. Fransız Fremi (1814-1894) 1855-ci ildə əridilmiş flüoritin elektrolizi zamanı flüor qabarcıqlarının ayrılmasını müşahidə etdi, lakin onu toplaya bilmədi. Bu işi ilk olaraq 1886-cı ildə digər fransız kimyaçısı Anri Muasson (1852-1907) yerinə yetirdi. Muasson U-şəkilli platin elektrolizer istifadə etmişdi. O, elektrolizeri susuz HF+KF qarışığı ilə doldurub, ora -24,2°C-də qaynayan metil xlorid əlavə etmiş və elektroliz prosesini -25°C-də aparmışdı. Anodda ayrılan sərbəst flüoru mis boruya toplamışdı. 1887-ci ildə Muasson maye flüoru da ayırdı və ölümündən bir az əvvəl, bu işlərinə görə Nobel mükafatı ilə təltif olundu. Brom 1826-cı ildə fransız kimyaçısı Antuan Jerom Balar (1802-1876) tərəfindən kəşf olundu. Bu onun ilk işi idi və Balar yeni element kəşf etdi. Dəniz suyunun buxarlanmasından sonra alınan şor sudan xlor qazı keçirdikdə o müşahidə etdi ki, məhlul qonur rəngə boyanır. Müasir kimyaçılar bu məsələni çox asanlıqla izah edə bilirlər: xlor dəniz suyundakı bromid duzlarından bromu sıxışdırıb çıxarır: $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$.

Taleyin hökmü ilə məşhur alman alimi Libix Balardan bir neçə il əvvəl, faktiki olaraq, bromun suda məhlulunu almışdı. Lakin o bu məhlulu xlorla yodun qarışığı kimi qəbul etmişdi. Sonralar, özünə əminlikdən təəssüf hissi keçirən Libix yazırdı: "Balar bromu kəşf etmədi, brom Baları kəşf etdi".

Paris Elmlər Akademiyasında yaradılan komissiya xoşagəlməz iyinə görə bu elementi brom adlandırmağı təklif etdi. *Yun.* "bromos" – "üfunətli" deməkdir.

Sonralar turş rassolu (qatılaşmış və xörək duzu çıxarılmış şor dəniz suyu) pirolyüzitlə birgə qaynatmaqla brom almağa başladılar:

$$MnO_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Br_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

1811-ci ildə fransız kimyaçısı Bernar Kurtua (1777-1836) dəniz yosunlarının külündən sərbəst yod ayırdı (*yun.* "uodes" – "bənövşəyi" deməkdir. Yod buxarları bənövşəyi rəngdə olur).

Ən ağır halogenin mövcudluğunu D.İ.Mendeleyev əvvəlcədən söyləyib, ona ekayod adı vermişdi. Lakin, bu element yalnız 1940-cı ildə Kaliforniya universitetinin bir qrup alimi tərəfindən kəşf olundu.

Onlar α-hissəciklərlə bismut nüvəsini bombalamaqla bu yeni elementi – astatı almışdılar. Astatın bütün izotopları radioaktivdir. Ən davamlı izotopun yarımparçalanma müddəti 8,1 saatdır. Yunan dilində "astatoe" – "davamsız" deməkdir.

HALOGENLƏRİN "ŞİDDƏTLİ" KİMYASI

Halogenlər tipik qeyri-metallardır. Onlar xarici energetik səviyyələrinin tamamlanması üçün çatışmayan bir elektronu asanlıqla birləşdirərək, -1 oksidləşmə dərəcəsinə malik davamlı birləşmələr əmələ gətirirlər.

Halogenlər əksər metallar (natrium, dəmir, qızıl) və qeyri-metallarla (hidrogen, kükürd, fosfor) ilə aktiv qarşılıqlı təsirdə olur. Bir halogenin digər halogeni halogenidlərin suda məhlulundan sıxışdırıb çıxarmasına əsasən onların oksidləşdiricilik qabiliyyətlərini müqayisə etmək olar. Belə bir qanunauyğunluq müşahidə olunur: daha kiçik sıra nömrəsinə malik halogen daha böyük sıra nömrəsinə malik halogeni onun duzlarından sıxışdırıb çıxarır. Məs., brom yodu yodidlərdən sıxışdırıb çıxarır: $Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$, lakin xloridlərlə qarşılıqlı təsirdə olmur.

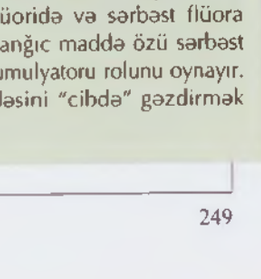
Halogenlər üçün valent elektronların itirilməsi, yəni (+1-dən +7-yə qədər) müsbət oksidləşmə dərəcələri xarakterikdir. Ən yüksək elektromənfi element olan flüor yalnız -1 və ya 0 oksidləşmə dərəcələri göstərir.

Təbiətdə halogenlər yalnız duzlar şəklində mövcuddur. Flüor-flüorit CaF_2 və flüorapatitin $Ca_5(PO_4)_3F$; xlor – qalit NaCl, silvin KCl və silvintin KCl · NaCl tərkibində olur. Brom və yod bromid və yodidlər şəklində dəniz və buruq sularında tapılır. Dəniz yosunları öz hüceyrələrində çoxlu miqdarda yod toplayır. Məs., dəniz kələmində 1%-dək, dəniz süngərində isə 8,5%-dək yod olur. Yer qabığında brom $3 \cdot 10^{-5}$ % (atomların sayına görə), yod isə $4 \cdot 10^{-6}$%-dir. Flüor və xlorun miqdarı təxminən eynidir – 0,02%.

Sərbəst halda halogenlər qeyri-polyar kovalent rabitəyə malik ikiatomlu molekullardan ibarətdir. Temperaturu artırdıqda və ya ultrabənövşəyi şüaların təsirindən molekulların bir hissəsi atomlara parçalanır və qoşalaşmamış elektrona malik sərbəst radikallar əmələ gəlir. Bu hissəciklər böyük kimyəvi aktivliyə malik olur və molekullara nisbətən, asan reaksiyaya girirlər.

Halogenlərin atomlara dissosiasiya dərəcəsinin 1%-ə bərabər olduğu temperatur (°C-ilə):

F_2	540
Cl_2	1000
Br_2	775
I_2	575



Flüorla doldurulmuş beşmetrlik borudan işığa baxış.

> Flüor hidrogenə qarşı o qədər hərisdir ki, suyu adi temperaturda parçalayır... Flüor suyu oksigenə ayırmaqla (ozon şəklində) $3F_2 + 3H_2O = 6HF + O_3$ parçalayır. Ona görə də flüoru adi alınma üsulları ilə sərbəst şəkildə almaq cəhdləri uzun müddət əbəs yerə olmuşdur.
>
> *D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"*

FLÜOR "CİBDƏ"

Uzun müddət belə hesab edirdilər ki, flüor çox qüvvətli oksidləşdirici olduğundan, onu sırf kimyəvi yolla almaq mümkün deyil. İndi isə alimlərə sərbəst flüor almağın bir neçə reaksiyası məlumdur. Söhbət bəzi mürəkkəb flüoridlərin parçalanmasından gedir. 1987-ci ildə dərc olunmuş məqalədə göstərilir ki, $4SbF_5+2K_2MnF_6=4KSbF_6+2MnF_3+F_2\uparrow$ reaksiyası üzrə sərbəst flüor almaq mümkündür. Bu reaksiya faktiki olaraq manqan(IV) flüoridin manqan(III) flüoridə və sərbəst flüora parçalanmasından ibarətdir. Doğrudur, başlanğıc maddə özü sərbəst flüordan alınır, lakin o flüor qazının bərk akkumulyatoru rolunu oynayır. Flüor qazından fərqli olaraq K_2MnF_6 maddəsini "cibdə" gəzdirmək olar.

QALLIN ŞAH ƏSƏRİ



Emil Qall tərəfindən çoxqat aşılanmış şüşə vaza.

XIX-XX əsrlərdə Avropa ölkələrində flüorid turşusu ilə şüşə üzərində naxış vurma sənəti geniş yayılmışdı. Hələ XVII əsrdən məlum olan bu sənətdə fransız ustası Emil Qall (1846-1904) xüsusilə məşhur idi. Qall qeyri-şəffaf şüşə vazalara çoxqatlı naxışlar vururdu. O, çəkilmiş rəsm əsasında şüşənin bir, iki və üçüncü qatını ehtiyatla aşındırırdı.

Flüor – narıncı çalarlı parlaq-sarı rəngli qazdır ($t_{ər} = 220°C$, $t_{qay} = -188°C$).

Flüor yüksək reaksiya qabiliyyətli olduğundan, onun rəngi çox mübahisələr törədib. İlk dəfə Muasson, şəffaf qabda kifayət qədər flüor alaraq, bu mübahisələrə son qoydu.

Flüor ağır təsirsiz qazlar (Kr, Xe, Rn) da daxil olmaqla bütün bəsit maddələrlə reaksiyaya girir.

Sərbəst flüor atmosferində hətta qum və su da alışıb yanır: $SiO_2+2F_2=SiF_4+O_2$; $2H_2O+2F_2=4HF+O_2$.

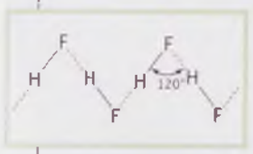
Bu zaman reaksiya məhsulları arasında oksigenlə yanaşı oksigen flüoridləri və ozon (OF_2; O_2F_2 və O_3) müşahidə olunur. İnsan orqanizmində flüor, flüorapatit şəklində, daha çox sümüklərdə və diş emalında olur. Diş emalını möhkəmləndirmək üçün, xüsusi flüorsaxlayan diş məcunlarından istifadə etmək məsləhət görülür. Bu məqsədlə bəzən içməli suya 1 mq/l qatılığa qədər flüorid ionu əlavə olunur. Lakin, yadda saxlayın ki, flüoridlərin böyük qatılığı zəhərlidir.

Zəif flüorid turşusu hidrogen-flüorid qazının suda məhluludur. Flüorid turşusu məhlulunda HF molekulları bir-birilə çox möhkəm hidrogen rabitələrilə birləşmişdir, ona görə də çox zaman bu turşunu $(HF)_n$ formulu ilə göstərirlər. Həm hidrogen-flüorid qazı, həm də flüorid turşusu şüşəni yeyib-dağıtdığı üçün:

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 40HF = 2NaF + CaF_2 + 6H_2SiF_6 + 14H_2O$$

onları polietilen, qurğuşun və ya parafinlənmiş qablarda saxlayırlar.

Flüorid turşusu məhlulunda F^- ionu HF molekulu ilə reaksiyaya girib HF_2^- hidroflüorid ionuna çevrilir. Ona görə də HF-in dissosiasiyası belə yazılır: $2HF = H^+ + HF_2^-$.



HF molekulları assosiatlar əmələ gətirir.

Xlor bəsit maddəsi Cl_2 – sarı-yaşıl, zəhərli qazdır ($t_{ər} = -101°C$; $t_{qay} = -34°C$). Xüsusi boğucu iyə malikdir. 1914-1918-ci illərdə Birinci dünya müharibəsi zamanı ondan hərbi zəhərləyici maddə kimi istifadə etmişlər. Xlor qazı havadan 2,5 dəfə ağır olduğundan yer səthinə yayılır və qaz buludu kimi küləklə uzaq məsafələrə aparılır. Havada xlor qazının miqdarı 0,9 ml/l olduqda insan 5 dəqiqə ərzində ölür. Az miqdarda xlor qazı (0,003 ml/l) nəfəs yollarının selikli qişasını qıcıqlandırır və öskürəyə səbəb olur.

Xlor azot, kömür və təsirsiz qazlar ilə bilavasitə qarşılıqlı təsirdə olmur. Na, Fe, P, S kimi bəsit və bəzi mürəkkəb maddələrlə reaksiyada xlorun yüksək oksidləşdiricilik qabiliyyəti üzə çıxır. Xlor qazı sulfit turşusu və natrium-tiosulfat duzu məhlulu ilə udulur:

$$H_2O + H_2SO_3 + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl;$$

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl.$$

Bu reaksiyalar vasitəsilə xlorun artığını neytrallaşdırırlar.

Xlorun suda məhlulu (20°C-də 1 həcm suda 2,5 həcm xlor qazı həll olur) xlorlu su adlanır. Bu məhlulda xlor molekullarının bir hissəsi su ilə dönən qarşılıqlı təsirdə olub: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$ xlorid və hipoxlorit turşuları qarışığı əmələ gətirir. Hipoxlorit turşusu işığın təsirindən parçalanıb atomar oksigen əmələ gətirir:

$$HClO \xrightarrow{h\nu} HCl + [O].$$

Oksigen atomları saniyənin yüzdə bir müddətində bir-birilə birləşir və oksigen qazı şəklində ayrılır. Le-Şatelye prinsipinə görə yuxarıdakı reaksiyada tarazlıq sağa yönəlir və reaksiya baş verdikcə məhlulda xlorid turşusu toplanır. Başqa sözlə, işıqda xlorlu su öz-özünə turşulaşır.

Xlor qələvilərlə asan qarşılıqlı təsirdə olur. Bu qazı buzla soyudulmuş kalium-hidroksid məhlulundan buraxdıqda kalium-hipoxlorit duzu əmələ gəlir:

$$KOH + Cl_2 \xrightarrow{0°C} KCl + KClO + H_2O.$$

1785-1786-cı illərdə Klod Lui Bertolle göstərdi ki, bu məhlul ağardıcı xassəyə malikdir. 1792-ci ildə Paris yaxınlığındakı Javel qəsəbəsində bu ağardıcının istehsalı başlandı və ona Javel suyu adı verildi. 1822-ci ildə fransalı əczaçı A.X.Labarrak təklif etdi ki, baha kalium-hidroksid daha ucuz natrium-hidroksidlə əvəz olunsun. Nəticədə Labarrak suyu adlanan məhlul almağa başladılar.

Qaynar məhlulda hipoxlorit ani olaraq xlorat duzuna çevrilir, ona görə də xlorun qələvinin qaynar məhlulu ilə reaksiyası başqa cür gedir:

$$6KOH + 3Cl_2 \xrightarrow{50°C} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

0°C-də xlor qazı əhəng südü ilə udulduqda xlorlu əhəng alınır $[Ca(OCl)Cl \cdot nH_2O]$. Bu maddə natrium-hipoxloritlə birgə bəzi ağardıcı və yuyucu vasitələrin tərkibinə daxildir. Kalium-xlorat (bertole duzu $KClO_3$) pirotexnikada və kibrit istehsalında tətbiq olunur. Qızdırılma zamanı bu duz xlorid və perxlarat duzlarına disproporsiyalaşır:

$$4\overset{+5}{K}\overset{+5}{Cl}O_3 \xrightarrow{400°C} 3\overset{+7}{K}\overset{+7}{Cl}O_4 + \overset{-1}{K}Cl.$$

Kalium-perxlorat daha yüksək temperaturda oksigen ayırmaqla parçalanır:

$$KClO_4 \xrightarrow{580°C} KCl + 2O_2.$$



$KClO_3$ – bertole duzu.

$HClO_2$ – xlorit turşusu davamsız birləşmədir. $HClO–HClO_2–HClO_3–HClO_4$ sırasında turşuların qüvvətliliyi artır, oksidləşdirici xassələri isə zəifləyir.

PERXLORAT TURŞUSU

Perxlorat turşusu $HClO_4$ bütün məlum turşulardan ən qüvvətlisidir. Gözləmək olardı ki, onun oksidləşdiricilik qabiliyyəti də ən yüksək olsun: çünki, perxlorat turşusunda xlorun oksidləşmə dərəcəsi +7-dir. Lakin nitrat və qatı sulfat turşularına nisbətən perxlorat turşusunun oksidləşdiricilik qabiliyyəti azdır.

Belə ki, qatı perxlorat turşusu kalium-yodidi KI reduksiya etmir və maqnezium metalı ilə reaksiyaya girdikdə hidrogen qazı ayrılır!

$$Mg + 2H\overset{+7}{Cl}O_4 = Mg(\overset{+7}{Cl}O_4)_2 + H_2\uparrow.$$





Alüminiumun yodla reaksiyası çox maraqlıdır. Çini kasada bir qədər yod və alüminium tozlarını qarışdıraq. Reaksiyanın getməsi hiss olunmur. Uzun pipet vasitəsilə bu qarışığa bir neçə damcı su əlavə edək. Şiddətli reaksiya baş verir, bu reaksiya alov və bənövşəyi yod buxarlarının ayrılması ilə müşayiət olunur. $Al+I_2$ reaksiyasında su təkanverici rol oynayır.

Dəniz bitki və heyvanlarının orqanizmində 1600-dən artıq brom birləşmələri vardır. Bu birləşmələr ən sadə halda bromform (bəzi süngərlərin kütləsinin 80%-i) ilə başlayır. Daha mürəkkəb birləşmələr – brom saxlayan aminturşular, peptidlər və alkaloidlərdir. Bu brom birləşmələrinin əksəriyyəti zəhərlidir və çox kəskin iyə malikdir. Dəniz canlıları öz düşmənlərindən bu maddələrlə müdafiə olunur.

MnO_2 katalizatoru iştirakında bertole duzu daha aşağı temperaturda xlorid duzu və oksigenə parçalanır:

$$2KClO_3 \xrightarrow[100°C]{MnO_2} 2KCl+3O_2.$$

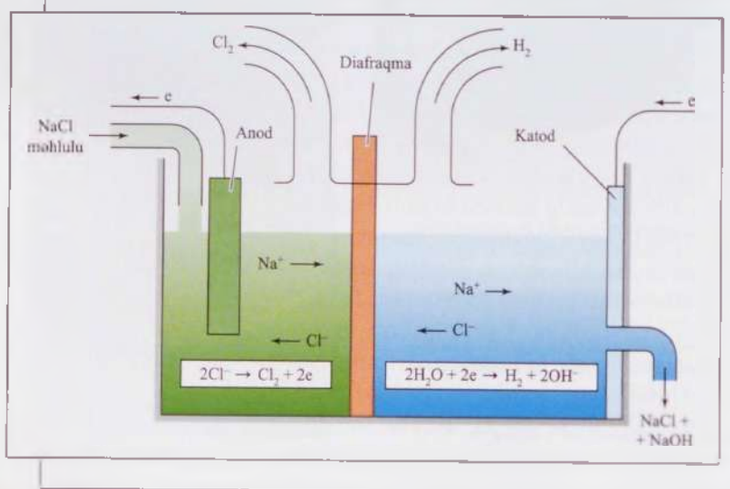
Xlor xlorid turşusu, xlorlu əhəng, brom, dərman maddələri və xlor üzvi maddələrinin istehsalında istifadə olunur. Xlor, həmçinin, parçaların ağardılması və içməli suyun zərərsizləşdirilməsində geniş istifadə edilir.

Hidrogen-xlorid HCl – xarakterik kəskin iyli, rəngsiz qazdır ($t_{ər}$= –144°C, t_{qay}= –85°C). Sənayedə, onu hidrogen qazının xlor atmosferində yandırılmasından alırlar. Lakin, hidrogen və xlor qarışığı üzərinə parlaq işıq düşərsə, partlayış baş verir. Laboratoriyada hidrogen-xloridi almaq üçün, əlkimyaçıların hazırlamış olduqları metodikaya görə, bərk xörək duzuna qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər:

$$NaCl + H_2SO_4(qatı) \xrightarrow{150°C} \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Natrium-xloridin suda məhlulunun elektrolizi. Yarımkeçirici diafraqma anod və katod fazalarındakı məhlulların qarışmasına imkan vermir.

550°C-dən yüksək temperaturda reaksiyanın bərk məhsulu $NaHSO_4$ natrium-xloridin artığı ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



$$NaCl+NaHSO_4 \xrightarrow{>550°C} Na_2SO_4+HCl\uparrow.$$

Hidrogen-xlorid suda çox yaxşı həll olur, bu zaman xlorid turşusu əmələ gəlir. 0°C-də 1 həcm suda 507 həcm HCl həll olur, bu isə 45%-li turşuya uyğundur. Lakin otaq temperaturunda HCl qazının həll olması azdır, ona görə də, adətən, 36%-li xlorid turşusu istifadə olunur.

Xlorid turşusu qüvvətli mineral turşuların bütün xassələrinə malikdir. Bununla yanaşı, o, qüvvətli oksidləşdiricilər ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, laboratoriya şəraitində xlor qazı əmələ gətirir. Bu turşu metal səthlərinin aşındırılmasında, bu səthlərin korroziya məhsullarından təmizlənməsində və oduncağın hidrolizində istifadə olunur.

Brom bəsit maddəsi Br_2 – tünd-qırmızı rəngli, asan uçucu mayedir ($t_{ər}$= –7°C, t_{qay}= –59°C). 20°C-də 100 ml suda 3,6 q Br_2 həll olur. Üzvi həlledicilərdə daha yaxşı həll olur. Brom buxarları güclü zəhərdir, onun yaraları gec sağalan və ağrılı olur. Əgər brom və ya bromlu su dəriyə düşübsə, yanıq yerini çoxlu su ilə yumaq, sonra isə soda məhlulu ilə işləmək lazımdır. Soda bromu neytrallaşdırır:

$$6NaHCO_3 + 3Br_2 = NaBrO_3 + 5NaBr + 6CO_2 + 3H_2O.$$

Brom bromidlər saxlayan dəniz suyundan alınır. Bunun üçün dəniz suyunu xlorla işləyib, ayrılan bromu hava ilə qovurlar.

Brom birləşmələri fotoqrafiyada və tibdə geniş tətbiq olunur. Belə ki, AgBr işığa həssas maddədir, o işıqda gümüş və broma parçalanır. KBr və bromkamfora sakitləşdirici vasitələrdir.

Yod ($t_{ər}$=114°C, t_{qay}=185°C) hər kəsə uşaqlıqdan tanışdır, onun 5%-li su-spirt



məhlulu yaraların dezinfeksiyasında istifadə olunur. Təmiz yod boz rəngli metal parıltılı kristallar olub, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. Azca qızdırdıqda, kristallik yod qovulur və bu zaman bənövşəyi rəngli buxarlar müşahidə olunur. Bu buxarları soyutduqda qabın divarlarında yenidən kristallar meydana çıxır.

Yod suda nisbətən pis həll olur. Lakin suya kalium-yodid və ya natrium-yodid əlavə etdikdə, yodun həllolması artır. Belə ki, yod molekulları yodid ionla I^- qarşılıqlı təsirdə olub, triyodid ionlarına I_3^- çevrilir: $I_2 + I^- = I_3^-$. Yodid ionlarının bu xassəsi əczaçılar tərəfindən istifadə edilir. Onlar yod tinkturasını hazırlamaq üçün yodun 10%-li spirtdə məhlulu ilə 4%-li kalium-yodid məhlulunu bərabər həcmdə qarışdırırlar.

Yod molekulu, hətta zədələnməmiş dəridən də orqanizmə keçə bilir. Ona görə də yod tinkturası dərialtı soyuqdəymələrin müalicəsində istifadə edilir.

Nişasta iştirakında göy rəngin yaranması yod üçün keyfiyyət reaksiyasıdır. Əgər yod tinkturasından bir damcı kəsilmiş kartof və ya un üzərinə əlavə etsək, göy rəng müşahidə olunur.

Yodu ayırmaq üçün buruq suyu və ya dəniz yosunlarının külünü xlorla işləyirlər. Ayrılmış yod kömürlə adsorbsiya olunur və su buxarı ilə qovulur.

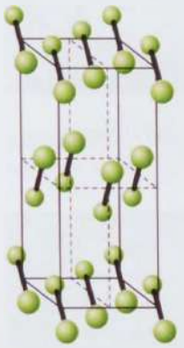
İnsan orqanizmində, adətən, 12-20 mq yod olur və o, əsasən qalxanabənzər vəzilərdə yerləşir. Yod çatışmadıqda uşaq və böyüklərdə bazedov – zob xəstəliyi müşahidə olunur. Bu xəstəliyin qarşısını almaq üçün hava və torpağında yod çatışmayan yerlərdə yodlaşdırılmış duz satılır. Bunun üçün adi duza kalium-yodid və ya kalium-yodat KIO_3 əlavə edilir.

Halogenlər bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olub halogenlərarası birləşmələr əmələ gətirə bilir. Belə ki, kristallik yod üzərindən xlor qazı buraxdıqda narıncı rəngli yod-trixlorid ICl_3 kristalları əmələ gəlir. Xlor-triflüorid ClF_3 flüoru əvəz edən flüorlaşdırıcı agent kimi istifadə olunur.

◄ Nişasta məhlulu (solda) yodlu su (ortada) ilə göy rəng verir.



Yod kristalları.



Yodun kristallik quruluşu.

KİMYƏVİ ARİSTOKRATLAR. He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

ONLARIN KƏŞFİ

Nəcib qazların kəşfi tarixi çox dramatikdir və yaxşı kimyəvi detektiv üçün material ola bilər. Nəcib qazların kəşfi çox bayağı başlandı. İngilis fiziki Con Uilyam Reley heç bir kəşf etməyə hazırlaşmırdı. Təcrübəli eksperimentator 1888-ci ildə o dövr üçün ən yüksək dəqiqliklə – yüzdə bir faizlə, müxtəlif qazların sıxlığını və molekul kütləsini təyin etmək istəyirdi. Lakin, bütün təcrübələrdə, havadan ayrılmış azot, ammonium-nitritin parçalanmasından alınan azota nisbətən ağır çıxırdı.

1 litr hava azotunun kütləsi 1,2572 q, 1 litr "kimyəvi" azotun kütləsi isə 1,2505 q alınırdı. Fərq böyük olmasa da,

80°C-yə qədər qızdırdıqda ammonium-nitrit parçalanır, bu zaman sərbəst azot əmələ gəlir:

NH_4NO_2 = $= N_2 + 2H_2O$.



Təsirsiz qazlarla doldurulmuş şüşə boruların işıldaması. Helium – sarı, neon – qırmızı, arqon – mavi, kripton – yaşıl rəng verir.



Con Uilyam Reley.



Uilyam Ramzay.

təcrübi xata sərhədindən kənara çıxırdı və dəyişməz olaraq təkrarlanırdı. Reley bu paradoksu izah edə bilmədi.

1894-cü ilin aprelində Reley "Nature" ("Təbiət") elmi jurnalı vasitəsilə alimlərə müraciət etdi ki, bu problemin həllində ona kömək etsinlər. Yalnız London universitetinin kimya kafedrasının müdiri Uilyam Ramzay (1852-1916) ona hay verdi. Ramzay qeyri-adi ideya irəli sürdü: yəqin ki, havadan ayrılmış azotda digər, daha ağır qazın qatışığı var. Belə fikirləşmək böyük cəsarət tələb edirdi – o dövrə qədər havanın tərkibini yüzlərlə tədqiqatçı öyrənmişdi.

Reley və Ramzay H.Kavendişin laboratoriya qeydlərini analiz etdikdə, onun 1785-ci ildə aparmış olduğu, artıq yaddan çıxmış təcrübəylə rastlaşdılar. Kavendiş oksigenlə zənginləşdirilmiş havanı elektrik qövsündən keçirməklə azot(IV) oksidə çevirir, sonra isə bu qazı (NO_2) qələvi məhlulu ilə uddururdu. Son nəticədə, havanın həcminin bir faizi heç bir reaksiyaya girməyib, dəyişməz olaraq qalırdı. Bu artıq dəqiq istiqamət idi. Ramzay oksigeni mislə mis(II) oksid şəklində, azotu isə maqneziumla maqnezium-nitrid şəklində ayırmaqla təcrübənin formasını dəyişdirdi. Bu halda da havanın ilkin həcminin təxminən bir faizi "qalıq" qaldı. Lakin yeni qazın "şəxsiyyətini" müəyyənləşdirmək mümkün olmadı.

Bu ("qalıq") qaz özünü paradoksal şəkildə aparırdı: o xlorla, metallarla, turşularla və qələvilərlə reaksiyaya girmirdi, yəni mütləq kimyəvi inert idi. Ramzay qəlildən elan etdi ki, bu qaz biratomludur; o dövrdə isə biratomlu qazlar məlum deyildi.

1894-cü il avqustun 12-də İngiltərə elm hamiləri assosiasiyasında Reley, yeni qaz haqqında məruzə etdi. Sonralar bu yeni element arqon adlandırıldı (*yun.* "arqoc" – "tənbəl", "laqeyd" deməkdir).

Bu məlumata Mendeleyev də daxil olmaqla, bir çox kimyaçılar inanmadılar. Belə güman edilirdi ki, arqonun kəşfi elementlərin dövri sistem "binasını" çökdürə bilər. Arqonun atom kütləsi (39,9) onu kaliumla (39,1) kalsium (40,1) arasında yerləşdirməyi tələb edirdi. Lakin dövri cədvəlin bu hissəsində boş xana yox idi. Dövri sistemin tərəfdarları olan kəşf müəllifləri də xüsusi sevinc hissi keçirmirdilər.

Arqonun dövri cədvəldə analoqu yox idi və heç bir kimyəvi xassəsi olmayan elementi harada yerləşdirmək məsələsi açıq qalmışdı.

Bu sualın cavabı tezliklə tapılmadı. Əvvəlcə 1868-ci ildə edilmiş kəşfi xatırladılar. Həmin ildə iki astronom – fransız Pyer Jül Sezar Jansen və ingilis Cozef Norman Loker spektroskop vasitəsilə Günəş spektrində yeni element aşkar etmişdilər. Lakin onların bu kəşfi 27 ildən sonra, helium ("helios" – "günəş") yerdə tapıldıqdan sonra, yəni 1895-ci ildə hamı tərəfindən qəbul edildi.

Belə ki, 1895-ci ildə Ramzay çox nadir kleveit mineralını $nUO_3 \cdot mUO_2 \cdot xPbO$ sulfat turşusu ilə işlədikdə yeni qaz aşkar etdi. Spektral analiz göstərdi ki, bu "yer" heliumudur. Sonralar məlum oldu ki, uranın radioaktiv parçalanması nəticəsində kleveit mineralında, fasiləsiz olaraq helium əmələ gəlir.

Artıq iki elementin – helium və arqonun dövri sistemdə yeri yox idi. Mendeleyev və Ramzay uzun sürən diskussiyalardan sonra bu qərara gəldilər ki, inert qazlar üçün xüsusi "sıfırıncı" qrup yaratsınlar, bu qrupu isə halogenlər və qələvi metallar arasında yerləşdirsinlər.

Digər nəcib qazları tapmaq ümidi ilə Ramzay, yenidən havanı öyrənməyə başladı. 1898-ci ildə "kənarlaşdırma metodu" ilə növbəti inert qaz tapıldı. Bunun üçün əvvəlcə oksigen, azot və havanın digər ağır komponentləri maye-ləşdirilib ayrıldı. Yerdə qalan qazı elektrik qövsündən keçirdikdə parlaq narıncı-qırmızı rəng müşahidə olundu. Bu yeni elementə neon adı verildi (*yun.* "neon" – "yeni" deməkdir).

Elə həmin ildə Ramzay, maye havadan oksigen, azot və arqonu ayırdıqdan sonra, yerdə qalan qazlar qarışığında spektral metodla daha iki nəcib qaz kəşf etdi. Bunlar kripton ("gizli", "sirli") və ksenon ("qeyri-adi", "yad") idi. Beləliklə, 1898-ci ilin yayında artıq beş təsirsiz qaz məlum idi.

Təsirsiz qazlar sahəsində tədqiqatlarına görə Reley və Ramzay Nobel mükafatı ilə təltif olundular.

Beş element kəşf etmiş Ramzayı, fantastik dərəcədə "əli gətirmiş" qızıl-axtaranla müqayisə etmək olar, o, "qızıl damara" düşmüşdü. Lakin bu böyük alim, zərgər dəqiqliyilə işləyərək, çox böyük zəhmət çəkmişdi. O, iki ildə 100 ton havanı emal etmiş və yalnız 300 ml ksenon qazı almışdı.

Hələ 1899-cu ildə gənc ingilis fiziki Ernest Rezerford müşahidə etmişdi ki, toriumun radioaktiv parçalanması zamanı naməlum qaz alınır. Bu "nəcib qazlar ailəsinin" son nümayəndəsi idi. Bu elementə radon adı verildi ("radon" birbaşa əmələ gəldiyi torium izotopunun qədim adına (toron) uyğun adlandırılıb – "toronun sələfi").

Qeyd etmək lazımdır ki, 1 m^3 (1000 *l*) havada 9,3 *l* Ar; 18 ml Ne; 4,6 ml He; 1,1 ml Kr; 0,086 ml Xe və yalnız $6 \cdot 10^{-16}$ ml radioaktiv radon yerləşir. Əgər havadakı molekullar görünən olsaydı və 1 saniyədə gözlərimiz önündən 1 molekul keçsəydi, arqon molekulu hər iki dəqiqədən bir, kripton 10 gündə bir dəfə, ksenon 4 ayda bir dəfə müşahidə olunardı. Radon molekulunu görmək üçün isə 50 trilyon il(!) gözləmək lazım gələrdi. Ancaq, atmosferdə nəcib qazların mütləq miqdarı çox böyükdür. Yalnız ksenon 430 milyon tondur.

$^{232}_{90}Th$ -nin radioaktiv parçalanması zamanı $^{232}_{86}Rn$ izotopu alınır ($T_{1/2}$=55,6 saniyə), bu izotop əvvəllər toron (Tn) adlanırdı.



Günəşin tam tutulması zamanı Günəş tacı.

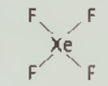
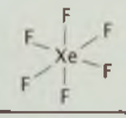
Arqon kimyəvi cəhətdən fəaliyyətsizliyinə və dəyişməzliyinə görə fərqlənir, bu cəhətdən təqdirəlayiq maddədir... Helium (He), neon (Ne), arqon Ar, kripton (Kr) və ksenon (Xe) – xüsusi qrup arqon elementlərini əmələ gətirməyə ixtiyarımız var. Ona görə ki, onlar yalnız azotla birgə havada olduğuna görə yox, həm də öz aralarında tam oxşardırlar – öz inertliyinə və bizə məlum olan üsullarla birləşməyə daxil olmadıqlarına, həm də digər daha xarakter element qrupları ilə tam oxşardırlar (hətta atom kütlələrinə görə). Dövri sistem qurulanda (1869-cu il) nəinki arqon və onun analoqları məlum deyildi, həm də onların mövcud olmaları haqqında da heç bir güman etməyə əsas yox idi. İndi onların tam qrupu: He, Ne, Ar, Kr və Xe məlum idi və onlarda qələvi metal və ya haloidlər qrupundakı kimi ümumiliyin olduğu anda bu elementlərin də öz aralarında yaxın olmasını qəbul etmək lazım idi. Bu elə dövri qanunun nəzəri cəhətdən yoxlanılması idi... Bu elementlər atom kütlələrinə görə qaloidlər və qələvi metallar arasında dəqiq yer tuturdular. Bu elementlərdən xüsusi sıfır qrupu yaratmaq lazımdır.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

BİR SƏHİFƏLİK KSENON KİMYASI

Ksenon flüoridin kəşfindən sonra bu elementin oksidləri, turşuları və duzları da alınmışdır. Lakin flüoridlər daha davamlı birləşmələr olduğundan, onların xassələri hərtərəfli öyrənildi.

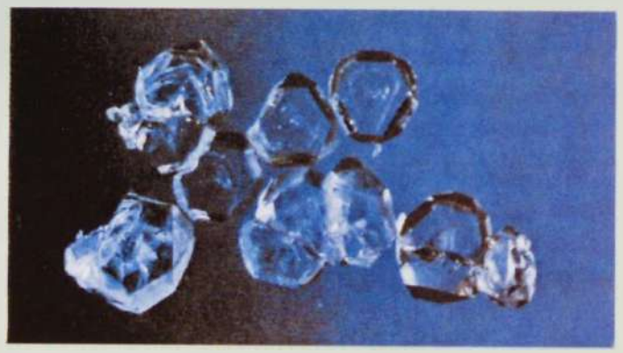
Ksenonun üç flüoridi məlumdur: XeF_2, XeF_4, XeF_6. Hər üç flüorid molekulyar quruluşlu, asan əriyən, xarakterik iyli, rəngsiz kristallik maddədir.

Birləşmə	$t_{ərr}$, °C	Molekul quruluşu
XeF_2	140	F—Xe—F
XeF_4	114	
XeF_6	48	

Ksenon flüoridləri enerjili oksidləşdiricilərdir. Məs., ksenon(II) flüorid suyu aktiv surətdə oksidləşdirir: $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe^0 + O_2^0 + 4HF$, xlorid ionunu Cl^- sərbəst xlora, Mn^{2+} kationunu isə permanqanat anionuna MnO_4^- çevirir.

Ksenon-heksaflüoridin hidrolizi zamanı davamsız ksenon(VI) oksid əmələ gəlir: $XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$. Ksenon turşusunun H_2XeO_4 anhidridi olan bu oksid rəngsiz, bərk və partlayıcıdır. Öz təcrübələrində təsirsiz qazların birləşmələrinin partlamasını müşahidə etmiş tədqiqatçılar belə hesab edirlər ki, XeO_3-ün detonasiya həssaslığı azot-yodidlə müqayisə oluna bilər, partlayışının gücü isə trinitrotoluol tərtibindədir. Partlayış zamanı "kəskin" səs eşidilir. 25 mq XeO_3 partladıqdan sonra yarım saat müddətində qulaqda uğultu olur.

Ksenonun ali oksidi də XeO_4 alınmışdır. Adi şəraitdə bu qaz öz-özünə parçalanır, bu zaman Xe, O_2 və XeO_3 əmələ gəlir. Bərk halda XeO_4 – 40°C-də partlayır.



XeF_4 kristalları.

ELEKTRON QURULUŞU

Nəcib qazlar kəşf olunduqdan və "sıfırıncı qrup" yaradıldıqdan sonra elementlərin dövri sistemi tamamlanmış formaya düşdü.

Atomların elektron quruluşları haqqında təsəvvürlər inkişaf etdikcə məlum oldu ki, nəcib qazlar tamamlanmış *s*- və *p*- yarımsəviyyələrə malikdir. Heliumun yeganə energetik səviyyəsində 2 elektron ($1s^2$) yerləşir. Bu qrupun digər nümayəndələri, xarici energetik səviyyədə 8 elektron (ns^2np^6, burada n – dövrün nömrəsidir) saxlayan *p*-elementləridir. Buna görə də, elektron quruluşlarına əsasən neon və daha ağır nəcib qazları VIII qrupun əsas yarımqrupunda yerləşdirmək lazım gəlirdi. Helium *s*-elementi olduğundan, onu şərti olaraq II A qrupuna yerləşdirmək olardı. Lakin, heliumun II A qrupunda yerləşən maqnezium, berillium kimi elementlərlə heç bir oxşarlığı olmadığından, onu digər nəcib qazlarla bərabər VIII A qrupunda yerləşdirdilər.

Helium, neon və arqon atomlarında bütün elektronlar nüvə ilə çox davamlı əlaqədə olduğundan, bu elementlər kimyəvi reaksiyaya daxil olmurlar. Kripton, ksenon və radonun *p*-orbitalının enerjisi onlara imkan verir ki, daha elektromənfi elementlər olan flüor və oksigenlə kimyəvi rabitə yaratdıqda, onlar *p*-elektronlarının donoru kimi çıxış etsinlər. Bu səbəbdən, alimlər "inert" adından imtina edib, bu qrup (VIII A) elementlərini nəcib qazlar adlandırırlar.

KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

Uzun müddət belə hesab edirdilər ki, inert qazlar kimyəvi reaksiyaya daxil olmurlar. Lakin 1962-ci ildə kanadalı kimyaçı Nil Bartlet ksenonu güclü oksidləşdirici olan platin-heksaflüoridlə birgə qızdırdıqda $XePtF_6$ tərkibli, sarı rəngli kristallik maddə aldı.



Bartlet öz nəticələrini çap etdirdikdən sonra 1 il ərzində ksenonun üç flüoridi – XeF_2, XeF_4, XeF_6 – sintez olundu, onların quruluşları və kimyəvi xassələri tədqiq edildi.

XX əsrin sonlarında sintez olunmuş ksenon birləşmələrinin sayı 200-dən, kripton birləşmələrinin say isə 20-dən artıq idi. Kriptonun birləşmələri arasında KrF_2, KrF_4 və kripton turşusunun H_2KrO_4 duzları var idi. Radondan daha böyük kimyəvi aktivlik gözlənirdi, lakin radioaktivliyi səbəbindən, onun yalnız bir neçə birləşməsi sintez olunmuşdur. Arqona gəldikdə isə onun yalnız "qoşulmuş" birləşmələri, məs., klatratı $Ar \cdot 6H_2O$ (arqon hidratı) məlumdur. Bu birləşmədə arqon kimyəvi rabitə yaratmır, o yalnız buzun kristal qəfəsinə daxil olur (qoşulur).

Helium və neona gəldikdə isə, onlar yəqin ki, ömürlük olaraq "nəcib" qalacaqlar.

FİZİKİ XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQİ

VIII A qrupunun bütün elementləri biratomlu qazlardır, onları çox aşağı temperaturlarda maye və bərk hala keçirmək olar.

Maraqlıdır ki, bu qazların qaynama və ərimə temperaturları, yalnız bir neçə dərəcə fərqlidir. Bu onunla izah olunur ki, həm maye, həm də bərk halda molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələri çox zəifdir.

Nəcib qazlar arasında helium ən aşağı qaynama və ərimə temperaturuna malikdir. Onu, yalnız $25 \cdot 10^5$ Pa təzyiq altında bərk hala keçirmək mümkün olur.

Maye heliumu ilk dəfə 1908-ci ildə Hollandiya fiziki Xeyke Kamerlinq-Onnes almış və bu işinə görə 1913-cü ildə Nobel mükafatı ilə təltif olunmuşdur.

1938-ci ildə görkəmli sovet fiziki Pyotr Leonidoviç Kapitsa (1894-1984) müəyyən etdi ki, 2,17 K (–271°C)-dən aşağı temperaturda maye helium özülülüyə malik deyil – ifrat axıcıdır. Bu halda maye heliumun istilik keçirməsi 4 K (–269°C) temperatura nisbətən milyon dəfə çoxdur. Bu hadisənin kəşfi və tədqiqinə görə Kapitsa 1978-ci ildə Nobel mükafatı ilə təltif olundu. İfrat-axıcılığın nəzəri əsaslarını yaratmış Lev Davidoviç Landau isə, Nobel mükafatını 1962-ci ildə almışdı. Heliumun ifrat axıcılığı imkan verir ki, o gələcəkdə ifrat-keçirici elektromaqnitlərin yaradılmasında istifadə olunsun.

Heliumu havadan deyil, təbii qazdan alırlar, çünki təbii qazda heliumun miqdarı bir neçə faizə çatır, bu isə onun havadakı miqdarından 1000 dəfə çoxdur.

Digər nəcib qazları maye havanın aşağı temperaturlu fraksiyalı distilləsin-

◄ XeF_2 kristalları. Bu maddəni ksenon və flüor qarışığını 400°C qızdırmaqla alırlar. Ksenon-diflüoridi teflon konteynerlərdə saxlayırlar.



Nil Bartlet.

◄ X.Kamerlinq-Onnes (1853-1926).

▼ P.L.Kapitsa.





Fiziki xassələr	Nəcib qazlar					
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ərimə temperaturu, °C	–271	–249	–189	–157	–112	–71
Qaynama temperaturu, °C	–269	–246	–186	–153	–108	–62
Suda, 0°C-də həllolması, sm^3/l	10	14	52	99	203	510
Elektrik qövsündə işıqlanması	sarı	qırmızı	mavi	yaşıl	bənövşəyi	ağ



Heliumla doldurulmuş "KAN-40" aerostatı.

dən alırlar. Ksenon reaktorlarda nüvə yanacağının parçalanmasından alınır.

Helium yanıcı olmadığı və az sıxlığa malik olduğu üçün (onun sıxlığı havadan 7 dəfə azdır), onunla meteozondları, aerostatları, dirijablları və digər hava şarlarını doldururlar.

Arqon metallurgiya proseslərində inert atmosfer yaradılmasında, kimya istehsalında və elektrik qaynaq işlərində istifadə olunur. Kripton və ksenonu közərmə lampalarında və yüksək gücə malik işıq mənbələrinin istehsalında tətbiq edirlər. Neonla doldurulmuş qazboşalma lampaları əvvəllər reklam işlərində istifadə edilirdi, indi isə onlar lüminessent lampalarla əvəz edilmişdir.

Ümumiyyətlə, nəcib qazların sənaye əhəmiyyəti, onların elmi əhəmiyyətindən, şübhəsiz ki, geri qalır. Nəcib qazlar dövri qanunun inkişafında və kimyəvi rabitənin fundamental nəzəriyyəsinin yaradılmasında əvəzsiz rol oynamışlar.

KİMYƏVİ DAVAMLILAR. Ti, Zr, Hf

TİTAN

XX əsrin əvvəllərində heç kəs bilmirdi ki, az tanınan titan metalı 30-50 ildən sonra müasir texnikada istifadə olunan ərintilərin və konstruksiya materiallarının ən mühüm tərkib hissəsi olacaqdır.

Martin Henrix Klaprot (1743-1817).



Gəlin tələsməyib, hər şeyi əvvəldən başlayaraq. Baxmayaraq ki, rutil TiO_2 və ilmenit $FeTiO_3$ kimi titan mineralları təbiətdə geniş yayılmışdır, metalın özü uzun müddət "kölgədə" qalmış və onun birləşmələri xüsusi olaraq tədqiq olunmamışdır. İlk dəfə 1795-ci ildə məşhur alman kimyaçısı Martin Klaprot rutil mineralından titan ayırmışdı. Yeni kəşf edilmiş element, Uranın (Səma) və Qeyin (Torpaq) Zevs tərəfindən qaranlıqlar səltənətinə məhkum edilmiş oğlanları – titanların şərəfinə titan adlandırıldı. 1910-cu ildə Amerika tədqiqatçısı Maykl Xanter titan(VI) xloridi metallik natriumla reduksiya etməklə 99% təmizlik dərəcəsinə malik olan titan metalı aldı:

$$TiCl_4 + 4Na \xrightarrow{850°C} Ti + 4NaCl.$$

Alınan metalın xassələrini araşdırdıqdan sonra Xanter belə bir nəticəyə gəldi ki, titanın böyük gələcəyi yoxdur – o, həddən artıq kövrək idi və mexaniki emal olunmurdu. Aradan 15 il keçdi və iki Hollandiya kimyaçısı A. van Arkel və İ. de Bur çətinəriyən metalları yüksək təmizlik dərəcəsində almağa imkan verən yeni üsul kəşf etdilər. Onlar titanı az miqdarda yodla xüsusi qurğuda qızdırdılar. əmələ gələn titan-tetrayodidi TiI_4 vakuumda termiki parçalanmaya uğratdılar

və tezliklə yüksək təmiz titan və sərbəst yod aldılar. Azad olmuş yod titanın yeni porsiyası ilə reaksiyaya girir və bütün proses dövri olaraq təkrarlanırdı. Bu üsulla alınan metal cəmi 0,05% qatışıq saxlayırdı və onun xassələri Xanterin təsvir etdiyi xassələrdən kəskin fərqlənirdi.

Məlum oldu ki, təmiz titan qeyri-adi dərəcədə plastikdir və ondan çox nazik folqa hazırlamaq mümkündür. Sıxlığı dəmirdən iki dəfə az olsa da, özü dəmirdən möhkəm idi; korroziyaya davamlılığı isə müstəsna dərəcədə yüksək idi, bu metalı dəniz suyunda saxlamaq olardı. Nəhayət, titan çətinəriyən ($t_{ər}$=1668°C) idi. Bütün bu gözəl mexaniki xassələrinə görə, titan əvəzolunmaz konstruksiya materialı oldu. Müasir dövrdə gəmiqayırma, aviasiya, kosmos və nüvə texnikasında istifadə edilən əksər ərintilərin əsasını titan metalı təşkil edir.

Yer qabığında titanın yayılması çox böyük (0,63 atom faizi) olsa da, onun istehsalı baha başa gəlir. Heç bir şübhə yoxdur ki, titan yalnız indiki dövrün deyil, həm də gələcəyin metalıdır.



"Yodid rafinə" metodu ilə təmizlənmiş titan metalı.

TİTAN TƏBİƏTDƏ

Titan yer qabığında ən geniş yayılmış 10 element sırasına daxildir; torpaqda və dağ süxurlarında adətən 0,5-1,5% titan olur. Bəzi ərazilər titanla daha zəngindir. Belə ki, "Napoleonun söndüyü" Müqəddəs Yelena adasında titanın miqdarı 2,5 faizə çatır. Titanla ən zəngin torpaqlar Sakit okeanda yerləşən Qərbi Samoa adalarıdır – bu iki adada titanın miqdarı 12%-ə çatır. Bu region sənayecə inkişaf etmiş ölkələrə yaxın olsaydı, yəqin ki, titan metalı daha tez kəşf olunardı.

Digər çoxtapılan metallarla müqayisədə titan daha bahadır, belə ki, oksigenlə müstəsna dərəcədə möhkəm birləşmiş titanı filizdən ayırmaq çox çətindir.

Digər geniş yayılmış elementlər kimi, titan canlı orqanizmlərdə də mövcuddur. Yaşlı adamın dalağında, böyrəküstü və qalxanabənzər vəzilərində 20 mq Ti olur. Orqanizmdə titanın rolu hələ aydınlaşdırılmayıb. Tibbi ədəbiyyatda belə bir hadisə qeyd olunur ki, bir adam bilmədən, təxminən 0,5 kq TiO_2 yeyib və bu zaman heç bir kənaraçıxma müşahidə olunmayıb. Titan(IV) oksidin bu miqdarı ilə bir banka belil rəngi hazırlamaq olar.

TİTANDAN "QIZIL ÖRTÜK"

Müasir elm və texnika ifratdərin vakuumsuz keçinə bilmir. Bu zaman havanın əsas komponentlərilə möhkəm birləşən titan köməyə gəlir. Kamerada yerləşdirilmiş titan havada olan oksigen və azotla reaksiyaya girib, onları oksid TiO_2 və nitrid TiN_x (burada $0,58<x<1,00$) şəklində birləşdirir, son nəticədə ifratdərin vakuum əmələ gəlir.

Yüksək keyfiyyətli polad istehsalı zamanı azotu və oksigeni kənarlaşdırmaq üçün titanın bu xassəsindən istifadə olunur.

Ən möhkəm kimyəvi birləşmələrdən biri olan titan-nitriddən hazırlanmış incə "örtüklərin" istifadəsi daha perspektiv hesab olunur. Lazer texnologiyası vasitəsilə, aşılanmaya davamlı



Moskva. Xilaskar Məsih kilsəsi.

və möhkəm səth almaq üçün, maraqlı cismin üzərinə 2-3 mkm qalınlıqlı titan-nitrid örtüyü çəkilir. Belə örtüyə malik alətlər – burğu və frezlər daha uzunömürlü olur və əmək məhsuldarlığını yüksəldir. Bu alətlər "qızıl suyuna salınmış" kimi görünür, belə ki, titan-nitridin rəngi qızılın rənginə oxşayır.

Müasir dövrdə titan-nitridi diş qapaqlarının və "qızılı" günbəzlərin hazırlanmasında daha geniş istifadə olunur. Məs., Moskvada Xilaskar Məsih kilsəsinin günbəzi tamamilə titan-nitridlə örtülmüşdür və bu günbəz bir az kənarda yerləşən Kreml qüllələrinə nisbətən bir az qırmızıtəhərdir. Kreml qüllələri isə "qızıl suyu" ilə rənglənib.



Yodid rafinə metodu ilə titan təmizləyən qurğunun sxemi.

TİTAN KİMYASI

Titanın səthində onu oksidləşmədən qoruyan davamlı oksid təbəqəsinin olmasına baxmayaraq, bu metal flüorid və qatı xlorid turşusunda asanlıqla həll olur: $Ti + 6HF = H_2TiF_6 + 2H_2$; $2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2$.

Titanın kimyəvi xassələri yüksək temperaturlarda, təəccüblü dərəcədə dəyişir. 800-1000°C qızdırılmış titan halogenlər, oksigen, bor, kükürd, karbon, hətta azotla qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman bərk, kövrək birləşmələr alınır, bu birləşmələrin qatışığı titan metalının mexaniki xassələrini pisləşdirir.

Birləşmələrində titan, adətən, +2 və +3 oksidləşmə dərəcələri göstərir. Ağ rəngli, çətinəriyən ($t_{ər}$=1870°C) titan(IV) oksid TiO_2 titanı oksigendə yandırdıqda əmələ gəlir. Yüksək temperaturda közərdilmiş TiO_2 kimyəvi inert olur və titan belili rənginin hazırlanmasında istifadə edilir. Təzə çökdürülmüş TiO_2 amfoter oksiddir, o qatı qələvi məhlulunda və qüvvətli turşularda həll olur. Bu zaman titanat və titanil TiO^{2+} duzları əmələ gəlir.

$$TiO_2 \cdot nH_2O + 2NaOH = Na_2TiO_3 \cdot nH_2O + H_2O$$

$$TiO_2 \cdot nH_2O + H_2SO_4 = TiOSO_4 + (n+1)H_2O.$$

TiO_2-ni qələvi və ya qələvi-torpaq metallarının oksidi, peroksidi və ya karbonatı ilə birgə əritdikdə susuz titanatlar əmələ gəlir:

$$TiO_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{1000°C} K_2TiO_3 + CO_2$$

$$2TiO_2 + 2BaO_2 \xrightarrow{1000°C} 2BaTiO_3 + O_2.$$

Barium-titanat $BaTiO_3$ ($t_{ər}$=1705°C) pyezoelektrik xassəli maddə kimi texnikada istifadə edilir. Titan istehsalının I mərhələsində rutil TiO_2 mineralı, xlor axınında kömürlə birlikdə qızdırılır:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{950°C} TiCl_4 + 2CO.$$

Titan tetraxlorid $TiCl_4$ – suda asan hidroliz edən, rəngsiz, uçucu mayedir ($t_{ər}$= -24°C; t_{qay}=136°C). $TiCl_4$-dən təmiz titan almaq üçün, onu arqon atmosferində natrium və ya maqneziumla qızdırırlar.



Titan(IV) birləşmələrini sinklə reduksiya etdikdə bənövşəyi rəngli üçvalentli titan duzları məhlulu əmələ gəlir: $2TiOSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O$. Bu məhlula qələvi ilə təsir etdikdə hidroksid (sağda) $Ti(OH)_3$ çökür.

TİTAN VƏ KORROZİYA

Titanın kimyəvi davamlılığı çox vaxt nəcib metallardan yüksək olur. Xlorlu su, qatı nitrat və sulfat turşularının qarışığı, hətta çar arağı titana təsir etmir (qızıl isə bu mayelərdə həll olur). Bu onunla izah olunur ki, adi şəraitdə titanın səthində möhkəm qoruyucu oksid təbəqəsi yaranır; oksidləşdiricilərin təsirindən isə bu təbəqə daha qalın və daha davamlı olur.

Titan korroziyaya qarşı müstəsna dərəcədə davamlıdır. Əgər dəniz suyuna 1 mm qalınlıqlı alüminium, monel (pul kəsmək üçün istifadə edilən mis-nikel ərintisi), paslanmayan polad və titan lövhələr daxil etsək, onların taleyi müxtəlif olur. Alüminium lövhə bir neçə gündən sonra boz ləkələrlə örtülür (nöqtəvi korroziya) və 5 aydan sonra tamam dağılır. Monel lövhə aqressiv dəniz suyunun təsirindən tünd-yaşıl rəng alır və təxminən bir ildən sonra dağılır. Polad lövhə tədricən pas ləkələri ilə örtülərək dörd ildən sonra tamam dağılır. Qeyd etmək lazımdır ki, dəniz yosunları və balıqqulağılar poladın korroziyasını sürətləndirir. Titan lövhə isə, hətta, 1000 ildən (!) sonra da toxunulmaz qalır: yalnız 0,02 mm qalınlığında səth korroziyaya uğramış olur. Korroziyaya davamlılığına görə titan platindən geri qalmır.

Lakin, titanın da "Axilles dabanı" var – o, flüorlu birləşmələrdən çox "qorxur". Flüorid turşusunda titan metalı, maqnezium metalı xlorid turşusunda həll olduğu kimi çox sürətlə həll olur.

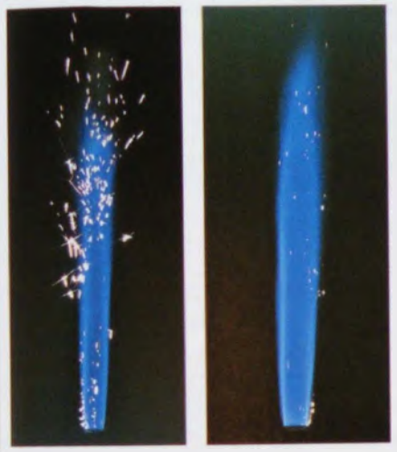
Titanın belə istehsalı, onun rutil mineralından birbaşa reduksiyasına nisbətən, daha asandır.

Üçvalentli titan birləşmələrinin suda məhlulları bənövşəyi rəngli olur. Bu birləşmələr inert atmosferdə davamlıdır, lakin havanın oksigeni onları, tədricən dörd valentli birləşmələrə çevrilir. Titan duzlarına qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə al-qırmızı $Ti(OH)_3$ çöküntüsü əmələ gəlir.

SİRKONİUM VƏ HAFNİUM

IV qrupun əlavə yarımqrupuna titanla birgə sirkonium və hafnium elementləri də daxildir. Sirkonium elementi M.Klaprot tərəfindən, titandan bir neçə il öncə – 1789-cu ildə kəşf olunmuşdur.

Bu metalı sirkon mineralına uyğun olaraq, sirkonium adlandırdılar. Sirkonium nadir deyil, səpələnmiş elementdir. Bu metal yer qabığında mis, qalay və sinkdən çoxdur, lakin sirkonium son dərəcə "dağınıq" yayıldığından onun istehsalı baha başa gəlir. Ona görə də bu metalın tətbiqi uzun müddət (100 il) ləngimişdir.



Sirkonium tozu alovda alışaraq, ətrafa parlaq qığılcım saçır. Bu reaksiyanın məhsulu ZrO_2 olur: $Zr + O_2 = ZrO_2$.

SİRKONİUM NÜVƏ TEXNİKASINDA

Çox təmiz sirkoniumun gözəl xassələri var – o, odadavamlı, çətinəriyən və turşulara qarşı inertdir. Ondan kimya istehsalı qurğularında turşuyadavamlı klapanlar, cərrahiyyə əməliyyatlarında sümükləri birləşdirən pərçimlər və s. hazırlanır. Sirkonium daha çox nüvə reaktorlarının tikintisi zamanı konstruksiya materialı kimi istifadə edilir. Belə ki, bütün digər xassələrlə yanaşı, sirkonium korroziyaya davamlıdır və nüvə reaksiyası zamanı ayrılan neytronları tutmur, nəticədə AES-lərdə nüvə yanacağının parçalanması reaksiyasının gedişinə mane olmur. Neytronları tutmaması qabiliyyətinə görə sirkoniumla yalnız maqnezium metalı rəqabət apara bilər, lakin o asanəriyəndir və havada çox sürətlə oksidləşir.

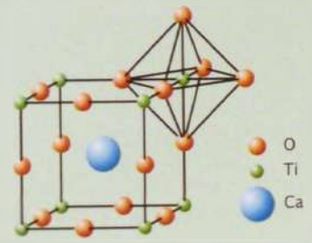
Sirkoniumun istifadəsi zamanı başqa bir problem meydana çıxır. Təbiətdə sirkonium hafniumla ayrılmaz yol yoldaşıdır: istənilən sirkonium filizində 0,5-3%-dək hafnium olur. Lakin, cəmi 0,5 faiz hafnium qarışığı sirkoniumu nüvə texnikasında istifadə üçün yararsız edir, belə ki, hafnium neytronları sirkoniuma nisbətən 500 dəfə intensiv udur (tutub saxlayır). Hafnium metalından nüvə reaksiyalarını yavaşıdan və ya tamam dayandıran millər hazırlanır. Alimlər sirkoniumu hafniumdan ayırmaq problemini həll etmişlər, ancaq bu halda təmiz (99,7%) sirkoniumun qiyməti 10 dəfə baha olur. Bütün bunlara baxmayaraq, sirkoniumu əvəz edən material hələ tapılmayıb və hər il 10 min ton sirkonium metalı nüvə texnikasının ehtiyaclarına sərf olunur.

PEROVSKİTLƏR – PYEZOELEKTRİKLƏRDİR

Təbiətdə nadir mineral kimi rast gəlinən kalsium-titanat $CaTiO_3$ rus geoloqu və siyasi xadimi qraf L.A.Perovskinin şərəfinə "perovskit" adlandırılmışdır. Daha sonralar isə, oxşar quruluşlu bütün birləşmələri perovskitlər sinfinə daxil etdilər. Belə birləşmələrə bəzən də perovskitəbənzər maddələr deyilir.

Daha geniş öyrənilmiş perovskitəbənzər maddə barium-titanatdır $BaTiO_3$. Bu maddənin kristal qəfəsindəki titan atomları elektrik sahəsinin təsiri altında öz mövqelərini dəyişirlər. Bu isə bütün kristalın qüvvətli polyarlaşmasına səbəb olur. Perovskitlərin malik olduğu bu effektdən istifadə edərək sıxılma mexaniki enerjisini elektrik enerjisinə çevirirlər. Belə maddələr pyezoelektriklər adlanır (*yun.* "pyezo" – "sıxıram" deməkdir).

Pyezoelektriklər tezlik stabilizatoru və dəyişdiricilərində, exolokatorlarda, həmçinin ultrasəs tezlikli generatorlarda tətbiq olunur. Lakin çox vaxt onların tətbiqi otaq temperaturu ilə məhdudlaşır. Çox nadir pyezoelektriklər, məs., qurğuşun-sirkonat $PbZrO_3$ özünün pyezoelektrik xassələrini 300°C qızdırana qədər qoruyub saxlayır.



Perovskitin quruluşu.

Sirkonium və hafnium gümüşü-ağ rəngli, bərk, çətinəriyən metallardır (ərimə temperaturları uyğun olaraq 1855 və 2220°C-dir). Onlar havada qaralmırlar.

Məlum oldu ki, hafnium sirkoniumdan da artıq dərəcədə dağınıq yayılmışdır. Onu 1923-cü ildə hollandiyalı Dirk Koster (1889-1950) və macar Dyerd Xeveşi (1885-1966) kəşf etmişlər. Bu metalı əvvəlcə "danium" adlandırmaq istəyirdilər lakin, sonradan onu Kopenhagenin qədim adı "Hafniya"nın şərəfinə Hafnium adlandırdılar.

Sirkonium və Hafniumun kimyəvi xassələri titana bənzəyir. Onların iki əsas fərqi vardır. Birincisi: bu iki metal üçün yalnız bir (+4) oksidləşmə dərəcəsi xarakterikdir.



Yodid rafinə metodu ilə təmizlənmiş sirkonium metal.

SİRKONİUM VƏ SİRKON

Sirkonium-silikatın $ZrSiO_4$ yaşıl, tünd-qırmızı və qızılı-sarı rəngli kristalları – sirkonlar qədimdən qiymətli daşlar kimi yüksək qiymətləndirilirdi.

Fianit adlanan sirkonium-dioksidin ZrO_2 rəngsiz kubik modifikasiyası da məşhur qiymətli daşdır (Fianit adı – FİAN sözündən götürülüb; bu birləşmə ilk dəfə olaraq 1973-cü ildə, "Fiziçeskiy İnstitut Akademii Nauk" – "Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutunda" alınıb). Fianit kristallarını ilk baxışda almazdan fərqləndirmək çox çətindir; o, yaxşı cilalanır və kifayət qədər bərkdir. 10 ballı şkala üzrə fianitin bərkliyi 8,5-ə bərabərdir və o, bərkliyinə görə yalnız almaz (10) və korunddan (9) geri qalır.

Fianitin alınması asan deyildi. Belə ki, ZrO_2-nin kubik modifikasiyaya keçidi yalnız 2300°C-də baş verirdi, lakin soyudulma zamanı kristallik quruluş dəyişirdi və otaq temperaturunda qeyri-şəffaf daşcıqlar alınırdı. Sirkonium-dioksid ZrO_2 kristallarının kubik quruluşunu aşağı temperaturlarda da saxlamaq üçün, qızdırmazdan əvvəl onun tərkibinə maqnezium, ittrium və ya kalsium oksidləri kimi stabilləşdirici əlavələr daxil edilirdi. Üzüyün qaşında parlayan bu daş qeyri-adi $Zr_{0,842}Y_{0,158}O_{1,92}$ tərkibinə malik olurdu. İlkin qarışığın tərkibini və kristalın böyümə şəraitini dəyişməklə sarı, qırmızı, yaşəməni, qonur və digər rəngli fianitlər almaq mümkündür. Lakin ən məşhur fianitlər sarımtıl çalarlı və ya almaz kimi şəffaf olur.

Sirkon və fianitdən fərqli olaraq, sirkonium metalı geniş kütləyə az məlumdur. Bu metal kəşf olunduqdan 100 il sonra da tətbiq sahəsi tapmamışdı. Yalnız 1920-ci ildə, təmiz sirkonium almaq üçün amerikan fiziki-kimyaçısı İrvinq Lenqmürün (1881-1957) təklif etdiyi "halogen tsikli" metodu tətbiq olundu. Metod kifayət qədər sadədir. Əvvəlcə sirkonium və yod qarışığı 600°C-dək qızdırılaraq sirkonium-tetrayodid ZrI_4 alınır, alınmış tetrayodid 1400°C qızdırılmış sirkonium saplar üzərindən keçirilir (sirkonium-un ərimə temperaturu 1855°C-dir). Saplarla toqquşan tetrayodid parçalanır və bu zaman alınan metal sap üzərində çökür, yod buxarları isə təmizlənməmiş metalın yeni porsiyası ilə reaksiyaya qaytarılır. ZrI_4 kristallarının parçalanması yavaş sürətlə aparılarsa, böyük ölçülü, qəşəng sirkonium kristalları "doğulur". Titan, mis, nikel, dəmir, xrom, hafnium, vanadium, niobium, tantal və digər metalları təmizləmək üçün "halogen tsikli" metodu tətbiq olunur. "Halogen lampaları" adlanan maşın faralarının iş prinsipi də "halogen tsiklinə" əsaslanır. Kvars şüşədən hazırlanan bu lampalara az miqdarda yod və brom daxil edilir. İşləmə müddətində spirallardan buxarlanaraq lampanın daxili divarlarına çökən volfram, yod və bromla birləşərək yenidən spiralın səthinə qaytarılır.



Fianitlər.



İrvinq Lenqmür.

İkincisi, sirkonium və hafnium titana nisbətən daha inertdir. Bu metalları, yalnız flüorid və qatı nitrat turşuları qarışığında həll etmək olar: $Zr + 4HNO_3 + 7HF = H_3ZrF_7 + 4NO_2 + 4H_2O$.

Bu reaksiyada nitrat turşusu oksidləşdirici rolunu oynayır, flüorid turşusu isə metal ionlarını davamlı kompleks şəklində "əlaqələndirir". Sirkoniumun yodla qarşılıqlı təsirindən sarı rəngli, kristallik maddə olan sirkonium-tetrayodid ZrI_4 əmələ gəlir, bu maddə 430°C-də sublimasiya edib, qaz halına keçir.

Sirkonium(IV) oksid çox çətinəriyəndir ($t_{ər}$=2700°C) və hətta, yüksək temperaturlarda belə inertdir. İttirium və ya kalsium oksidləri əlavə edilmiş ZrO_2 odadavamlı kərpiclər, çətinəriyən və möhkəm şüşələr, həmçinin qoruyucu örtüklər istehsalında istifadə olunur.

MİFİK ADLI ELEMENTLƏR. V, Nb, Ta

Bu kimyəvi elementlər iki dəfə kəşf olunmuşdur. Həm də çox təəccüblüdür ki, bu yarımqrupun hər üç elementi – vanadium, niobium və tantal mifik qəhrəmanların adını daşıyır.

1801-ci ildə meksikalı geoloq və mineroloq Andres Manuel del Rio (1765-1849) qurğuşun filizində naməlum elementin qatışığını tapdı. O bu elementi eritronium adlandırdı (*yun.* "eritros" – "qırmızı" deməkdir). Lakin, alim tezliklə belə bir səhv nəticəyə gəldi ki, onun aşkar etdiyi maddə yeni element deyil, dəmir və xrom qarışığıdır. O öz kəşfindən imtina etdi.

1830-cu ildə İsveç kimyaçısı Nils Qabriel Sefstryem (1787-1845) dəmir istehsalının tullantılarından yeni elementin birləşmələrini ayırdı. Bu elementin duzları çox qəşəng rəngə malik idi. Alim bu elementi qədim Skandinaviya gözəllik ilahəsi Vanadisin şərəfinə vanadium adlandırdı. Yalnız 1869-cu ildə ingilis kimyaçısı Henri Enfild Rosko vanadium(III) xloridin hidrogenlə qarşılıqlı təsirindən bu metalı sərbəst şəkildə aldı və onun xassələrini tədqiq etdi. Məlum oldu ki, vanadium del Rionun eritroniumu ilə identikdir.

Belə bir əhvalat Niobiumla baş vermişdi. XIX əsrin əvvəllərində, demək olar ki, eyni zamanda iki yeni element kəşf olundu. Bu elementlər ingilis Çarlz Xatçetin (1765-1847) və isveçli Anders Eksberqin kəşf etdikləri kolumbium və tantal idi. Bu elementlərin kimyəvi xassələri çox yaxın olduğundan, onları bir element kimi qəbul etdilər və tantal adlandırdılar. 1844-cü ildə alman kimyaçısı Henrix Roze (1795-1864) Bavariyada tapılan mineralları araşdırarkən sübut etdi ki, çox oxşar xassəli iki müxtəlif element mövcuddur. O bu elementlərin "qohumluğunu" nəzərə çarpdırmaq üçün, ikinci elementi mifik yunan qəhrəmanı Tantalın qızı Niobanın şərəfinə Niobium adlandırdı. Maraqlıdır ki, Amerikada hələ uzun müddət niobiumu, köhnə adı ilə Kolumbium Cb adlandırırdılar.



Vanadis – gözəllik və ehtiras ilahəsi (Skandinaviya xalqlarında – Freya). N.C.Blommer. "Freya". 1852-ci il.

Bi əksər hallarda qonşusu Pb ilə oxşar olduğu kimi, V, Nb, Ta digər qrupun yaxın qonşuları ilə Ti, Zr, Cr, Mo və W hətta xarici görünüşünə görə oxşardırlar. V, Nb və Ta rast gəlinən minerallar çox nadir tapılır və az sayda tədqiqatçılar üçün əlçatan olur. Vanadium, niobium və tantala RX, RX_2, RX_3, RX_4 və RX_5 tipli birləşmələr uyğun gəlir, manqan və azotu xatırladan bu formalar toplusu çox nadir elementlərin öyrənilməsini çətinləşdirir.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

VANADİUMU HƏM DƏ PANXROM ADLANDIRIRDILAR

Vanadat məhlulunu turş mühitdə sinklə reduksiya etdikdə rənglərin ardıcıl dəyişməsi baş verir: VO_3^- (rəngsiz) → $V_{10}O_{28}^{6-}$ (narıncı sarı) → → VO^{2+} (göy) → V^{3+} (yaşıl) → V^{2+} (bənövşəyi).

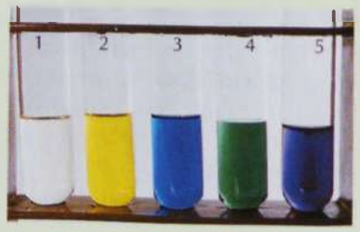
Bu çevrilmələri aşağıdakı tənliklərlə yazmaq olar:

$$10KVO_3 + 4HCl(quru) = K_6V_{10}O_{28} + 4KCl + 2H_2O$$
$$2KVO_3 + Zn + 8HCl = 2VOCl_2 + ZnCl_2 + 2KCl + 4H_2O$$
$$KVO_3 + Zn + 6HCl = VCl_3 + ZnCl_2 + KCl + 3H_2O$$
$$2KVO_3 + 3Zn + 12HCl = 2VCl_2 + 3ZnCl_2 + 2KCl + 6H_2O.$$

Parlaq, müxtəlif rəngli vanadium duzlarının mövcudluğu alimlərə, bu element kəşf olunandan əvvəl məlum idi. Buna görə də vanadium və eritronium adları ilə yanaşı, bu elementi panxrom, yəni çox rəngli də adlandırırdılar.



Vanadium duzları: Vanadil-sulfat $VOSO_4$; natrium-vanadat $NaVO_3$ və ikiqat ammonium vanadium(III) sulfat $V_2(SO_4)_3 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$.



Natrium-vanadat məhlulu $NaVO_3$ (1), $NaVO_3$-ün xlorid turşusunda məhlulu (2) və onun sink metalı ilə reduksiya məhsulları $VOCl_2$ (3); VCl_3 (4), VCl_2 (5).

VANADİUM: İNERTLİK LƏYAQƏTDİR

Vanadium – bərk, çətinəriyən metaldır ($t_{ər}$=1915°C). Kimyəvi cəhətdən inertdir. Onu yalnız qaynar qatı sulfat və ya nitrat turşularında, həmçinin çar arağında həll etmək olar. Vanadiumun geniş tətbiq sahələri onun inertliyilə bağlıdır. Vanadium və nikel ərintisi mexaniki xassələrinə görə polada oxşayır, lakin kimyəvi inertliyinə görə poladdan bir neçə dəfə üstündür. Ona görə də bu ərintidən aqressiv mühitlərdə işləyən mexanizmlərin detalları hazırlanır.

30% vanadium saxlayan, dəmirin vanadiumla ərintisi – ferrovanadium daha geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Korroziyaya davamlı məmulatlar hazırlayarkən poladı nisbətən ucuz olan bu ərintilə əvəz edirlər. Hətta cüzi miqdarda (1%) vanadium polada əlavə edildikdə onun sərtliyi 2 dəfə (!) artır.

Kimyəvi təmiz vanadium almaq üçün vanadium(V) oksidi kalsium metalı ilə reduksiya edirlər: $V_2O_5+5Ca=2V+5CaO$.

Vanadium +2-dən +5-ə qədər müxtəlif oksidləşmə dərəcələri göstərir. Vanadiumun ali oksidi V_2O_5 narıncı–sarı rəngli maddədir. Ona uyğun turşu yalnız suda məhlulda mövcud olur və qaynar qələvi məhlulu ilə reaksiyaya girir: $V_2O_5+2KOH=2KVO_3+H_2O$, bu zaman alınan duzlar vanadatlar adlanır. V_2O_5-i reduksiya etməklə, onun aşağı oksidləri alınır: $3V_2O_5+2NH_3=6VO_2+3H_2O+N_2$; $V_2O_5+2H_2=V_2O_3+2H_2O$.

VO_2 həm turşu, həm də əsasi xassəlidir. Turşularla reaksiyada vanadil VO^{2+} kationunun duzları əmələ gəlir: $VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O$. Vanadil duzlarının rəngi mis kuporosuna oxşayır.



▶ Vanadium(V) oksid V_2O_5 (solda) və vanadium(IV) oksid VO_2.



▶▶ Niobium (monokristal və folqa), tantal(V) oksid Ta_2O_5, tantal(V) xlorid $TaCl_5$, tantal (monokristal və folqa).



Vanadium metalı.

TANTAL VƏ ONUN QIZI NİOBA

Niobium və tantal nadir kimyəvi inertliklə fərqlənir: bu metalları həll etmək üçün flüorid və qatı nitrat turşuları qarışığı tələb olunur. Maraqlıdır ki, sirkonium və hafniumun həllolması üçün də analoji qarışıq tələb olunurdu: nitrat turşusu metalı oksidləşdirir, flüorid turşusu isə davamlı flüorid komplekslərinin yaranmasına şərait yaradır: $Ta+5HNO_3+8HF= =H_3TaF_8+5NO_2+5H_2O$.

Niobiumun və tantalın qələvi mühitə qarşı davamlılığı digər metallar arasında analoqu olmayan hadisədir. Tantalın ərimə temperaturu 3000°C-dir, ondan hazırlanmış kasalarda metallotermik reaksiyalar aparmaq mümkündür, bu reaksiyalarda o qədər istilik ayrılır ki, hətta metal oksidləri əriyir!

Kimyəvi təmiz halda bu metallar poladların xüsusi növlərinə əlavələr kimi istifadə olunur. Məs., polada niobium əlavə etdikdə, ilk növbədə, qaynaq tikişlərini zədələyən interkristallik korroziyanın qarşısı alınır. Tibdə zədələnmiş qan damarlarını və əzələ vətərlərini tikmək üçün niobium saplardan istifadə edilir.

Niobium və tantal üçün daha xarakterik oksidləşmə dərəcələri +5-dir. Nb_2O_5 və Ti_2O_5 kimi ali oksidlər odadavamlı, kimyəvi inert maddədir. Yalnız yüksək temperaturlarda (1000°C) onlar ərimiş qələvilərlə reaksiyaya girir. Bu zaman duzlar – niobatlar ($KNbO_3$) və tantalatlar ($KTaO_3$) əmələ gəlir.

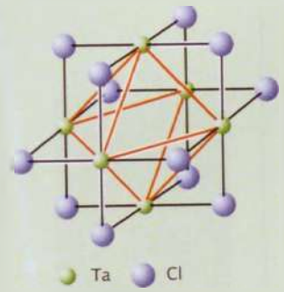
Niobiumun aşağı oksidləşmə dərəcəli birləşmələri arasında, niobium-germanid Nb_3Ge daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu maddə 24,5 K temperatura qədər ifratkeçiriciliyini saxlayır (bu sahədə yalnız bəzi fülleren C_{60} törəmələrindən geridə qalır). Niobiumun geniş tətbiq edilən birləşmələrindən biri də niobium-karbiddir – NbC. Qızılı rəngli, istiyədavamlı bu plastik maddə möhkəm və gözəl qoruyucu örtüklərin hazırlanmasında istifadə olunur.



Abraham Blumart. "Nioba və onun uşaqları". XVII əsrin əvvəli.

KLASTERLƏR

Klasterlər (*ing.* "cluster" – "salxım" deməkdir) elə birləşmələrdir ki, onlarda bir neçə metal atomu "salxım" şəklində birləşmişlər, yəni bir-birilə kimyəvi rabitə ilə əlaqələnmişlər. Klaster birləşmələrində metalın formal oksidləşmə dərəcəsini hesabladıqda, adətən kəsr ədəd alınır. Məs., hələ XX əsrin əvvəllərində $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ tərkibli birləşmə alınmışdı, bu birləşmədə tantalın formal oksidləşmə dərəcəsi 2,33-ə bərabər idi. Sonralar məlum oldu ki, bu birləşmənin əsas quruluş vahidi $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ kationudur.



$[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ kationunun quruluşu.

ÖLMƏZ ƏRİNTİLƏRİN SİRRİ. Cr, Mo, W

VI qrupun əlavə yarımqrupunun hər üç metalı – xrom, molibden və volfram – XVIII əsrin axırlarında dalbadal kəşf olunmuşdur.



İ.Q.Leman.

XROM

Xromu 1766-cı ildə Uraldan gətirilmiş "qırmızı qurğuşun filizində" (korokoit mineralında $PbCrO_4$) 1761-ci ildə imperator Yelizaveta tərəfindən Peterburqa dəvət olunmuş alman kimyaçısı və geoloqu İohan Qotlib Leman (1719–1767) kəşf etmişdir. O, laboratoriyada arsen buxarından zəhərlənib ölmüşdür. Bu metalı ilk dəfə 1797-ci ildə fransız kimyaçısı Lui Nikola Voklen sərbəst halda ayırmışdır.

Xrom geniş yayılmış elementdir. Yer qabığında xromun miqdarı xlor və vanadium qədərindədir – 0,02%. Xrom minerallarından daha çox rast gəlinəni xromlu dəmir daşı və ya xromitdir $FeCr_2O_4$. Bu mineralın kömürlə reduksiyası zamanı xromun dəmirlə ərintisi – ferroxrom alınır: $FeCr_2O_4 + 4C = Fe + 2Cr + 4CO$.

Təmiz metal almaq üçün xromlu dəmir daşını dəmirdən təmizləyir, bunun üçün əvvəlcə, xromu +6 oksidləşmə dərəcəsinə keçirir və yalnız bundan sonra onu alüminiumla reduksiya edirlər.

Ferroxram (təxminən 60% xrom saxlayır) və təmiz xrom polada əlavələr kimi istifadə olunur: əmələ gələn ərinti – xromlu polad yüksək dərəcədə bərk və oksidləşməyə davamlı olur. Paslanmayan poladın ən məşhur markası 18% xrom və 6% nikel saxlayır. Belə polad kimya və neft-kimya sənayesində, həmçinin məişət cihazlarının hazırlanmasında istifadə olunur. Xromun nikellə ərintisi – nixrom korroziyaya davamlılıqla yanaşı, yüksək elektrik müqavimətinə malikdir. Ondan elektrik qızdırıcı cihazların közərmə tellərini hazırlayırlar. Oksor məmulatları 0,1 mkm qalınlıqlı xrom qatı ilə örtüb xromlayırlar. Xrom örtük məmulata gözəl xarici görünüş verir və onu korroziyadan qoruyur.

Voklen tərəfindən təklif olunmuş xrom adı, bu metal duzlarının rəng müxtəlifliyini nəzərə çarpdırır (*yun.* "xroma" – "rəng", "boyaq" deməkdir). Belə ki, suda məhlulda ikivalentli xrom duzları səmavi, üçvalentli xrom duzları bənövşəyi və ya yaşıl, dördvalentli xrom duzları isə narıncı və ya sarı rəngdə olur.

Xlorid turşusunda xrom metalını həll etdikdə ikivalentli xrom duzu əmələ gəlir: $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$, əmələ gələn açıq-mavi məhlul, yalnız oksigen olmadıqda davamlıdır. Havada bu məhlul ani olaraq yaşıllaşır: $4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$.

İkivalentli xrom birləşmələri əsasi xassəli, üçvalentli xrom birləşmələri isə amfoter xassəli olur. Xrom(III) xloridin ammonyakla qarşılıqlı təsirindən alınan xrom(III) hidroksid amfoter əsasdır: $CrCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.

Xrom(III) hidroksid həm turşularda, həm də yeyici qələvilərdə həll olur. I halda üçvalentli xrom duzları əmələ gəlir: $2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.

II halda isə hidroksoxromitlər əmələ gəlir: $Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$.

Turş mühitdə üçvalentli xrom duzları oksidləşməyə qarşı davamlıdır, qələvi mühitdə isə xromatlara qədər oksidləşir: $2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH + 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$.

Sarı rəngli xromat turşusu H_2CrO_4, yalnız çox duru məhlulda mövcud olur. Qələvi metal xromatları suda yaxşı həll olur, turş mühitdə isə onlar narıncı rəngli, dixromat duzlarına çevrilir: $2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$.

Məhlula qələvi əlavə etdikdə, dixromatlar yenidən xromatlara çevrilir və məhlul sarı rəng alır:

$$\underset{\text{narıncı}}{Na_2Cr_2O_7} + 2NaOH = \underset{\text{sarı}}{2Na_2CrO_4} + H_2O.$$

Dixromat ionu ($Cr_2O_7^{2-}$) ümumi təpəyə malik iki tetraedrdən ibarətdir. Məhlula turşu (H_2SO_4) əlavə etdikcə bu iki tetraedrə üçüncü də qoşulur, bu zaman tünd-qırmızı rəngli trxromatlar (məs., $K_2Cr_3O_{10}$), sonra tetraxromatlar (məs., $K_2Cr_4O_{13}$) və nəhayət, xrom(VI) oksidin CrO_3 qırmızı kristalları əmələ gəlir. CrO_3 xromat və dixromat turşularının anhidrididir.

Turş mühitdə dixromatlar qüvvətli oksidləşdiricilərdir. Onların reduksiya məhsulu Cr^{3+} ionları olur: $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3K_2SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$.

Məhlulu soyutmaqla, ondan bənövşəyi rəngli kalium-xrom zəyinin kristallarını almaq olar: $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Doymuş kalium-dixromat məhlulunu qatı sulfat turşusu əlavə etdikdə əmələ gələn tünd-qırmızı məhlul xrompik adlanır. Laboratoriyada yağlı kimyəvi qabları xrompiklə yuyurlar. Qabı ehtiyatla xrompiklə yaxaladıqdan sonra, onu yenidən öz qabına tökürlər və həmin xrompik məhluldan dəfələrlə istifadə edirlər.

Nəhayət qarışıq yaşıl rəng alır – bu məhlulda bütün xrom atomları artıq Cr^{3+} formasına keçmiş olur, bu halda xrompikin istifadəsi dayandırılır.

Xrom(VI) oksid CrO_3 xüsusilə qüvvətli oksidləşdiricidir. Onun vasitəsilə spirt lampasını kibritsiz alışdırmaq olar. Bunun üçün spirtlə isladılmış fitilə ucunda bir neçə CrO_3 kristalı olan çubuq yaxınlaşdırmaq kifayətdir.

CrO_3 parçalandıqda tünd-qonur rəngli xrom(IV) oksid alınır. Bu maddə ferromaqnit xassəlidir və bəzi audiokasetlərin maqnit lentində istifadə olunur.

Yaşlı insan orqanizmində cəmi 6 mq xrom olur. Bu elementin əksər birləşmələri (xüsusən, xromat və dixromatlar) zəhərlidir, bəzi birləşmələri isə kanserogendir, yəni xərçəng xəstəliyi yarada bilər (məs., Cr_2O_3).

MOLİBDEN VƏ VOLFRAM

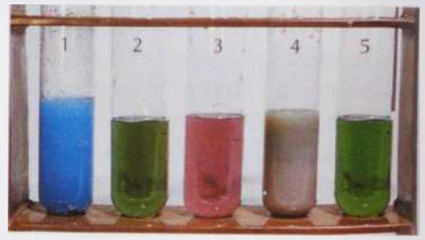
Metal parıltılı, qara rəngli molibden-disulfid MoS_2 kristalları insanlara qədimdən məlum idi. Bu maddəni çox zaman qrafit və ya qalenitlə PbS səhv salırlar.



Kalium-xromat (solda) və kalium-dixromat məhlulları mühitin turşuluğu dəyişdikdə bir-birinə çevrilir.

Xrom – gümüşü-ağ rəngli, bərk və çətinəriyən ($t_{ər}$=1890°C) metaldır. Otaq temperaturunda havada oksidləşmir. Metal külçəsi hətta yüksək temperaturda da oksidləşməyə qarşı davamlıdır. Lakin, xrom tozu 300°C-də havada yanır, bu zaman yaşıl rəngli xrom(III) oksid Cr_2O_3 əmələ gəlir.



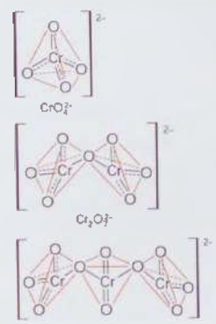


Xrom birləşmələrinin rəngi:
1 – $CrCl_2$; 2 – $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$; 3 – $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; 4 – $Cr(OH)_3$; 5 – $Na_3[Cr(OH)_6]$.

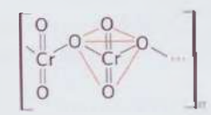
"ÇOXSİMALI" XROM(III)

Üçvalentli xrom duzlarının rəngi, asanlıqla bənövşəyidən yaşıla və əksinə çevrilə bilir. Xrom(III) xloridin heksahidratının $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ bənövşəyi kristallarından bir neçəsini suda həll edək. Qaynatdıqda bu məhlulun bənövşəyi rəngi yaşıla çevrilir. Yaşıl məhlulu buxarlandırdıqda, tərkibi başlanğıc duzla eyni olan yaşıl toz əmələ gəlir. Xrom(III) xloridin yaşıl məhlulunu 0°C temperaturadək soyudub, hidrogen-xlorid qazı ilə doydursaq, onun rəngi yenidən bənövşəyi olur.

Bu hadisə qeyri-üzvi kimyada izomerlik hadisəsinə nümunədir. İzomer maddələrin tərkibləri eyni, quruluşları müxtəlif olduğundan, onların xassələri də müxtəlif olur. Bənövşəyi duzda xrom atomu 6 molekul su ilə birbaşa rabitədədir, xlor atomları isə əks yüklü ionlardır: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Yaşıl xrom(III) xloriddə isə xlor atomlarının ikisi daxili sferadakı su molekulu ilə öz yerini dəyişmişdir: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.



Xromat-, bixromat- və trixromat-ionlarının quruluşu.



CrO_3 – xrom(VI) oksid.



Ammonium-dixromat.

Molibdenitin MoS_2 parlaq kristalları qurğuşun parıltısına PbS və ya qrafitə oxşayır.



VOLFRAMLI BÜRÜNCLƏR

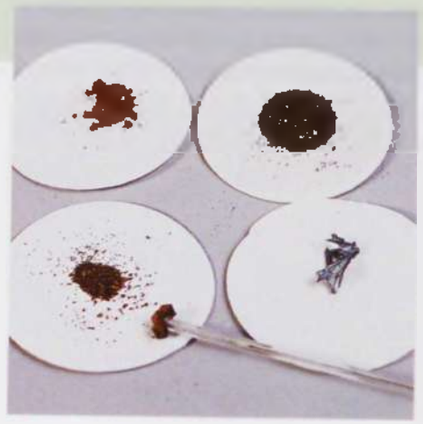
Ənənəvi olaraq, mis və qalayın ərintiləri bürünc adlanır. Lakin digər, Na_xWO_3 tərkibli volframlı bürünclər da mövcuddur. X-in qiymətindən asılı olaraq, onların rəngi mavidən ($0,3<x<0,45$), bənövşəyi çaları ($0,45<x<0,6$) keçməklə, qırmızı və qızılı-sarıya qədər ($0,6<x<0,9$) dəyişə bilir.

Volframlı bürüncləri almaq üçün, volframatlar hidrogenlə reduksiya edilir. Məs., natrium-trivolframatı hidrogen atmosferində 600°C qızdırdıqda, qızılı rəngli kristallar əmələ gəlir: $Na_2W_4O_{10} + H_2 = 3Na_{0,667}WO_3 + H_2O$.

Volframlı bürünclər metal parıltısına və yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olub, kimyəvi cəhətdən inertdir – turşularda və qələvilərdə həll olmur.

Nə üçün volframlı bürünclər elektrik cərəyanını keçirir? Məsələ belədir ki, bürüncün tərkibindəki volframın oksidləşmə dərəcəsi +5 və +6 arasındadır. Yəni, bəzi volfram atomlarında bir *d*-elektron olur, digərlərində isə sərbəst *d*-elektronu ümumiyyətlə olmur. Bürüncün quruluşunda bütün volfram atomları eyni hüquqlu olduğundan, bu *d*-elektronu fasiləsiz olaraq bir atomdan digərinə keçir. Volframlı bürünc maddəsinə cərəyan qoşduqda, bu, qismən sərbəst *d*-elektronları istiqamətlənmiş hərəkətə başlayır və bürünclər elektrik cərəyanını keçirir.

Volframlı bürünclər.



Volfram-karbid WC – qeyri-adi dərəcədə bərk, 2780°C-də əriyən kimyəvi inert maddədir. Rusiyada 90% volfram-karbid və 10% kobaltdan ibarət olan, yüksək bərk "pobedit" ərintisi yaradılıb.

Mineralın adı – "molib denit" – onun mexaniki xassələrinin qurğuşuna oxşadığını nəzərə çarpdırırdı (*yun.* "molibdos" – "qurğuşun" deməkdir). Bu mineralla çox zaman perqament üzərində yazı yazırdılar. 1778-ci ildə Şeyele sübut etdi ki, molibdenitdə qurğuşun yoxdur və ondan yeni elementin oksidini ayırdı. Bir neçə il sonra İsveç kimyaçısı P.Xyelm, bu oksidi kömürlə birgə közərdib yeni metal aldı. Mineralına uyğun olaraq bu elementi molibden adlandırdılar.

Elə həmin dövrdə, 1781-ci ildə Şeyele tunqsten (onun müasir adı "şeyelit"dir – $CaWO_4$) mineralından yeni bir naməlum metal ayırdı. İki il sonra, kimyaçı qardaşlar Fausto və Xulio de Eluyarlar volframit $Fe(Mn)WO_4$ mineralını kömürlə birgə közərdərək, bu metalı bəsit halda aldılar. Maraqlıdır ki, bu elementi ingilis dilində hazırda olduğu kimi "tungsten" adlandırırlar. "Volfram" sözü alman dilindəki Wolf və Rahm sözlərinin birləşməsindən yaranıb, "canavar köpüyü" kimi hərfi tərcümə olunur. Belə ki, orta əsrlərdə qalayın əridilməsinə mane olan bəzi volfram minerallarını "canavar köpüyü" adlandırırdılar. Bu minerallar qalay metalını qalay-volframat şəklində şlaka çevirirdilər. Metallurgiyaya həsr olunmuş orta əsr traktatlarından birində yazılırdı ki, "canavar qoyunu yediyi kimi, volframat mineralı da qalayı yeyir".

Molibden ($t_{ər}$=2615°C) və volfram ($t_{ər}$=3410°C) ən çətinəriyən bəsit maddələr sırasına daxildir. Bu metallar yüksək bərkliyi və istiyə davamlılığına görə, yüksək temperaturlarda işlədilən konstruksiya materiallarının hazırlanmasında əvəzolunmazdır. Volfram metalından elektrik lampalarının közərmə teli (tel 2500°C-dən yuxarı temperaturadək qızır) və rentgen şüa borularının katodu hazırlanır. Molibden və titan ərintiləri isə 1500°C temperaturadək istifadə oluna bilir.

KARL VİLHELM ŞEYELE (1742-1786)

İsveç kimya elminin fəxri Karl Vilhelm Şeyele milliyyətcə alman olub. Onun uşaqlıq illəri haqqında məlumat yoxdur. 15 yaşında Şeyele Höterborqda əczaçı şagirdi olub. Dərman maddələri hazırlamaqla məşğul olan Şeyele kimyanı əsaslı surətdə öyrənir. O dövrdə əksər görkəmli tədqiqatçılar əczaxanalarda işləyirdi. Apteklərdə kifayət qədər avadanlığa malik laboratoriyalar mövcud idi, onların nəzdindəki kitabxanalarda isə bir çox faydalı kitablar vardı.

Şeyele bir şəhərdən digərinə köçərək, özünün bütün tədqiqatlarını apteklərdə aparırdı. Höterborqdan sonra o, ardıcıl olaraq Malmye, Stokholm, Upsala və Çöpinq şəhərlərində işləmişdir. Alim şöhrətin zirvəsinə çatanda, Prussiya kralı II Fridrix ona, Berlin Universitetində professor vəzifəsi təklif etdi. Şeyele bu təklifi qəbul etmədi.



O öz işindən həmişə həzz alırdı. Şeyele dönə-dönə təkrar edirdi ki, aparılan tədqiqatlar "ürəkaçan olmalıdır".

Öz müasirləri kimi, Şeyele də flogiston nəzəriyəsinin tərəfdarı idi. Lakin bu ideya, kimyanı görkəmli nəaliyyətlərlə zənginləşdirməkdə ona mane olmadı. Nəinki XVIII əsrdə, hətta XX əsrdə də heç bir kimyaçı kəşf olunan elementlərin və maddələrin sayına görə Şeyele ilə müqayisə oluna bilməz. Flüor, manqan, barium, xlor, molibden və volfram elementlərinin kəşfi onun adı ilə bağlıdır. Düzdür, Şeyele çox zaman bu elementlərin bəsit forması ilə yox, onların oksidləri və duzları ilə işləmişdir.

Şeyele bu altı elementi kəşf etməyə 10 il vaxt sərf etmişdir. 1771-ci ildə o, flüorid mineralından CaF_2 flüorid turşusunu HF ayırdı. 1774-cü ildə Yuxan Hanla birlikdə pirolyüzitdən MnO_2 manqan, baritdən $BaSO_4$ isə barium-oksid aldı. Elə həmin ildə, pirolyüzitə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə yaşıl-sarı rəngli qazın alındığını müşahidə etdi, yəni prinsipcə xlor elementini kəşf etdi. Şeyele qaz halında olan bu maddəni "flogistonsuz xlorid turşusu" adlandırsa da, onun xassələrini hərtərəfli öyrəndi. 1778-ci ildə o, molibden parıltısından MoS_2 molibden(VI) oksid hazırladı. Nəhayət, 1781-ci ildə tunqsten $CaWO_4$ mineralını tədqiq edərkən o, WO_3-ü bu mineraldan ayırdı. Sonralar Şeyelenin şərəfinə tunqsteni şeyelit adlandırdılar.



K.V.Şeyelenin "Hava və od haqqında kimyəvi traktat" kitabının titul səhifəsi. 1777-ci il nəşri.

Oksigeni 1774-cü ildə ingilis Cozef Pristli kəşf etsə də, ilk dəfə onu Şeyele almış və "odlu hava" adlandıraraq hərtərəfli tədqiq etmişdir. Şeyele aşkar etmişdi ki, adi havaya nisbətən "odlu havada" şam daha parlaq alovla yanır. Lakin, o nəticələrini bir neçə ildən sonra çap etdirdi. Bu təcrübələr 1777-ci ildə nəşr olunmuş "Hava və od haqqında kimyəvi traktatlar" kitabında təsvir edilmişdir. Şeyele fosforun hazırlanmasının yeni üsulunu təklif etmiş, arsen-hidridi və arsenat turşusunu kəşf etmişdir. XVIII əsrdə məlum olan üzvi maddələrin yarıdan çoxunu Şeyele təbii məhsullardan ayırmış və təsvir etmişdir. Bu üzvi maddələr arasında çaxırdaşı, süd, limon, alma, qallo, oksalat, sianur, benzoy turşuları; sirkə, benzoy və digər turşuların mürəkkəb efirləri var idi. Nəhayət, o gliserini kəşf etmişdir. Bir sözlə, üzvi kimya binasının ucaldılması üçün lazım olan, əksər "tikinti materiallarını" Şeyele, artıq toplamışdı. Böyük kimyaçı hamı tərəfindən qəbul olunurdu. Şeyelenin ən dəqiq xarakteristikasını kimya tarixçisi Albert Ladenburq (1842-1911) vermişdir: "O, ideal kimyaçı-eksperimentator idi; Şeyele çoxlu sayda maddələr kəşf etmiş, çox bəsit vasitələrlə ən çətin tədqiqatları yerinə yetirmişdir. O elə dahi müşahidəçi idi ki, yerinə yetirdiyi nəhəng həcmli işlərdə bir səhv belə tapmaq çox çətindir..."

Düzdür, bir çox digər alimlər kimi, Şeyele də flogiston nəzəriyyəsinin əsarətinə düşmüşdü. Ancaq bunu Şeyeleyə irad tutmaq düzgün olmazdı, çünki o dövrün bütün məşhur alimləri flogiston nəzəriyyəsinin kölgəsində kifayət qədər dolaşığa düşmüşdülər. Buna baxmayaraq, onun hamı tərəfindən qəbul edilmiş ciddi təcrübi nəticələri "ideya yanılmalarını" (flogiston) kölgədə qoyur. Şeyele qısa (44 il) həyatında, çox böyük təcrübi nəticələr əldə etmişdir.

MOLİBDEN GÖYÜ

Turşulaşdırılmış, qələvi metal və ya ammonium molibdat məhlulundan kükürd qazı keçirdikdə, intensiv göy rəngli, dəyişən tərkibli çöküntü Mo_5O_{14} – molibden göyü əmələ gəlir:

$$5K_2\overset{+6}{Mo}O_4 + SO_2 + 8HCl = \overset{+5;+6}{Mo_5O_{14}} + K_2SO_4 + 8KCl + 4H_2O.$$

Bu reaksiyadan parçaların boyanmasında istifadə olunur. Parçanı ammonium-molibdat məhlulu ilə isladıb, ona kükürd qazı və ya qalay-dixloridlə təsir edirlər. Reduksiyaedicinin qatılığından asılı olaraq, parça göy rəngin müxtəlif çalarları ilə boyanır. "Molibden göyündə" molibden atomlarının bəziləri +5, digərləri isə +6 oksidləşmə dərəcəsində olur, ona görə də molibdenin formal oksidləşmə dərəcəsi kəsr qiymət alır.



Elektrik lampalarının volfram spiralı.

Volfram-karbid WC əsaslı ərintilər xüsusi bərkliyə malikdir, onlardan qurğuların kəsici hissələri və burğular hazırlanır.

Molibden və volfram xroma nisbətən az kimyəvi aktivdir. Turşular və qələvilər bu metallara praktiki olaraq təsir etmirlər. Qaynar tüstülənən nitrat turşusu istisnadır. O bu metalları yüksək oksidləşmə dərəcəsinə (+6) qədər oksidləşdirir: $W+6HNO_3=H_2WO_4\downarrow+6NO_2+2H_2O$.

Alınan H_2MoO_4 və H_2WO_4 çöküntüləri, uyğun olaraq molibden və volfram turşuları adlanır.

Bu turşulara qələvilə təsir etdikdə, uyğun olaraq volframat (məs., Na_2WO_4) və molibdat (Na_2MoO_4) duzları əmələ gəlir.

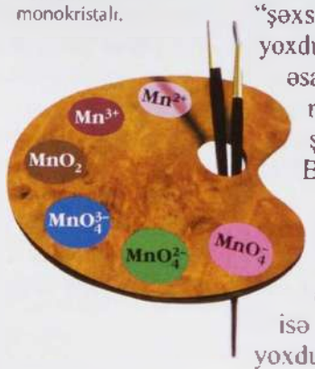
Molibden və volfram turşularını qızdırdıqda onların ali oksidlər MoO_3 və WO_3 əmələ gəlir. Bu oksidləri 1100°C-də hidrogenlə reduksiya etdikdə toz halında metal əmələ gəlir: $WO_3+3H_2=W+3H_2O$.

Bu metal tozlarını külçə halına gətirmək çox çətindir, çünki onlar çətinəriyəndirlər. Bunun üçün metal tozlarını qliserinin spirtdə məhlulu ilə qarışdırıb, alınan kütləni presləyirlər. Sonra preslənmiş kütlə qliserin tam yanıncaya qədər qızdırılır və ondan elektrik cərəyanı buraxılır. Ayrılan istilik hesabına ayrı-ayrı mikrokristallar bir-birinə yapışır və kompakt külçə əmələ gəlir.



Volfram monokristalı.

KİMYƏVİ XAMELYON YARIMQRUPU. Mn, Te, Re



Dövri sistemdə bu yarımqrupda birləşdirilmiş element atomları, sözsüz ki, oxşar elektron quruluşuna malikdir. Adətən, onların kimyəvi xassələri də "yaxın" olur. Lakin, bu elementlərin "şəxsi tarixlərində" heç bir oxşarlıq yoxdur. Bu "ailənin başçısı" manqanın əsas mineralı – pirolyüzit qədimdən məlum idi. Pirolyüzitin şüşəni şəffaflaşdırması haqqında, hələ Böyük Pliniyin yazdığı "Təbii tarix"də məlumat var idi. Renium bütün elementlər arasında ən nadiridir və onu yalnız XX əsrdə kəşf etmişlər. Texnesium isə süni yolla alınmışdır, təbiətdə yoxdur.

MANQAN

Uzun müddət ağ maqneziya $MgCO_3$ və qara maqneziyanı (pirolyüzit) MnO_2 eyni bir metalın mineralı hesab edirdilər. Xarici görünüşcə maqnitli dəmir daşına Fe_3O_4 çox oxşadığından, bəzi alimlər isə qara maqneziyanı dəmir mineralı hesab edirdilər. İlk dəfə, 1774-cü ildə Şeyele sübut etdi ki, bu mineralın tərkibinə yeni element daxildir. Həmin ildə Yuxan Han qara maqneziyanı kömürlə reduksiya edib, manqan bəsit maddəsini aldı. Bu elementi əvvəl maqnesium (pirolyüzitin qədim latın adı "lapis maqnesis" idi), sonra isə manganesium adlandırdılar. Devi maqnezium metalını kəşf etdikdən sonra, dolaşıqlıq olmasın deyə, yeni elementi hamı manqan adı ilə qəbul etdi.

Manqan kimyəvi xameleon hesab olunur: belə ki, onun oksidləşmə dərəcələri 0 ilə +7 arasında dəyişən çoxlu, aralıq birləşmələri mövcuddur. Bu birləşmələrin rəngi isə rəssamların boya taxtasına oxşayır (palitra): manqan(II) duzları zərif solğun-qırmızı; manqan(III) – qonur və ya gilası; manqan(IV) – qara və ya qonur; manqan(V) – parlaq göy, manqan(VI) – yaşıl, manqan(VII) isə moruğu rəngli olur.

Manqan – bərk, kövrək, çətinəriyən ($t_{ər}$=1245°C) metaldır. O, havada oksidləşərək, tünd oksid layı ilə örtülür. Manqan metalını almaq üçün əvvəl pirolyüzit havada közərdilir, sonra isə alınan manqan(III) oksid alüminiumla reduksiya olunur:

$$4MnO_2 \xrightarrow{550°C} 2Mn_2O_3 + O_2.$$

$$Mn_2O_3 + 2Al = 2Mn + Al_2O_3.$$

Duru turşularda həll olduqda manqan, dəmir kimi, ikivalentli duzlar əmələ gətirir və hidrogen ayrılır: $Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$.

İkivalentli manqan duzlarına qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə ət rəngli manqan(II) hidroksid alınır. Əsasi xassəli bu hidroksid havada sürətlə oksidləşir və son nəticədə hidratlaşmış manqan(IV) oksid əmələ gəlir:

$$2Mn(OH)_2 + (2x-2)H_2O + O_2 = 2MnO_2 \cdot xH_2O.$$

Hər bir ev aptekçəsində məişət dezinfeksiyaedicisi – "marqansovka" olur. Bu birləşmənin elmi adı kalium-permanqanatdır – $KMnO_4$. Bu maddə manqan atomlarının +7 oksidləşmə dərəcəsi göstərdiyi permanqanat turşusunun $HMnO_4$ kalium duzudur. Ona görə də $KMnO_4$-ün qüvvətli oksidləşdirici olması təəccüblü deyil. $KMnO_4$ işıqda suda həll olmuş qatışıqları və hətta suyu da oksidləşdirir.

MANQAN MƏHLULU NECƏ ALINIR?

Sənayedə manqan məhlulunu almaq üçün kalium-hidroksidin qatı məhlulu manqan anodlu elektrolizerdə elektrolizə uğradılır. Elektroliz prosesi zamanı manqan anod tədricən həll olur və bizə tanış olan bənövşəyi məhlul alınır. Katoda isə hidrogen ayrılır. Elektrolizin sxemini aşağıdakı reaksiya tənliklərilə təsvir etmək olar:

$Mn + 8OH^- - 7e = MnO_4^- + 4H_2O$	(anod)	2
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	(katod)	7
$2Mn + 2OH^- + 6H_2O = 2MnO_4^- + 7H_2$, və ya $2Mn + 2KOH + 6H_2O = 2KMnO_4 + 7H_2$.		

$KMnO_4$ duzu suda zəif həll olduğundan, çöküntü şəklində ayrılır.

Natrium-hidroksid kalium-hidroksidə nisbətən ucuz olduğu üçün, adət etdiyimiz manqan məhlulu $KMnO_4$ əvəzinə, natrium-permanqanat $NaMnO_4$ istehsal etmək cəlbedici görünür. Lakin, natrium-permanqanat suda çox yaxşı həll olduğundan (20°C-də 100 q suda 144 qram) bu şəraitdə onu ayırmaq mümkün olmur (çökmür).



Kalium-permanqanat $KMnO_4$ kristalları.

Suda bir neçə kalium-permanqanat kristalları həll edib, bir qədər gözləyin. Siz görəcəksiniz ki, məhlulun moruğu rəngi yavaş-yavaş solğunlaşır, nəhayət, tamam itir. Bu zaman qabın divarlarında manqan(IV) oksidin qonur ərpi əmələ gəlir:

$$4KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{hv} 4MnO_2\downarrow + 4KOH + 3O_2\uparrow.$$



Manqan(II) bromid və onun suda məhlulu.

MnO_2-in 1200°C-də aktiv metalın oksidilə əridilməsi zamanı manqanitlər əmələ gəlir: $MnO_2 + CaO = CaMnO_3$. Ca-la yanaşı nadir torpaq elementləri saxlayan manqanitlər unikal maqnit xassələrinə malik olduqlarına görə gələcəkdə informasiyanın saxlanması üçün istifadə oluna bilər.

EV TƏCRÜBƏLƏRİ YALNIZ ŞALVARLARIN YANDIRILMASINDAN İBARƏT DEYİL

Kalium-permanqanat sox qüvvətli oksidləşdiricidir. O bir çox qeyri-üzvi və üzvi birləşmələrlə reaksiyaya girir. Reaksiya gedişində nə qədər çox elektron alarsa, oksidləşdirici bir o qədər böyük miqdarda digər maddə mollarını oksidləşdirə bilər. Oksidləşdiriciyə keçən elektronların sayı reaksiyanın aparılma şəraitindən, məs., mühitin turşuluğundan asılıdır. Belə ki, neytral və zəif qələvi mühitdə permanqanat ionu manqan(IV) oksidə qədər reduksiya olunur: $MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$. Lakin turş mühitdə permanqanatın oksidləşdirici qabiliyyəti xüsusilə aydın görünür:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$. Turşulaşdırılmış qatı permanqanat məhlulu sözün həqiqi mənasında bir çox üzvi birləşmələri yandıraraq onları karbon qazı və suya çevirir. Kimyaçılar çətin yuyulan üzvi birləşmə qalıqları ilə çox çirklənmiş laboratoriya qablarını yuduqda bəzən bu üsuldan istifadə edirlər.

Ev şəraitində də kalium permanqanatı (marqansovka) faydalı iş üçün, məs., hamamda fayans çanağı təmizləmək üçün istifadə etmək olar. Əslində bunun üçün xüsusi tozlar və pastalar mövcuddur, lakin gənc kimyaçı ev təcrübələrinin nəticələrinin yalnız yandırılmış şalvardan və döşəmədəki ləkələrdən ibarət olmadığını sübut etsə, heç də pis olmaz.

Əldəqayırma "yuyucu vasitə" almaq üçün kalium permanqanatı turşu ilə qarışdırmaq lazımdır. Əlbəttə, bu zaman istənilən turşudan istifadə etmək olmaz. Bəzi turşular özləri oksidləşə bilir; məs., əgər xlorid turşusu götürsək ondan zəhərli xlor ayrılacaq: $2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$. Laboratoriya şəraitində xloru çox vaxt məhz belə alırlar. Bu məqsədlə duru (təqribən 5-faizli) sulfat turşusundan istifadə etmək daha məsləhətdir. Bu turşu olmadıqda onu duru sirkə turşusu – xörək sirkəsi ilə əvəz etmək olar. Təqribən 50 ml (stəkanın dörddə biri qədər) turşu məhlulu götürüb üzərinə 1-2 q (bıçağın ucunda) kalium-permanqanat əlavə edək və taxta çubuqla ehmallıca qarışdıraq. Sonra çubuğu su şırnağı ilə yuyaq və onun ucuna parolon süngər bağlayaq. Bu "fırça" ilə tez, lakin səliqə ilə oksidləşdirici qarışığı çanağın çirkli hissəsinə çəkək. Tezliklə maye bənövşəyi rəngini əvvəlcə tünd albalı rənginə, sonra isə qəhvəyi rəngə qədər dəyişəcək. Bu oksidləşmə reaksiyasının sürətlə getməsini göstərir.

Burada bir neçə qeyd etmək lazımdır. İşi çox ehtiyatla aparmaq lazımdır ki, qarışıq əllərə və paltara düşməsin; müşəmbə önlük taxmaq məqsədəuyğundur. İşi sürətlə aparmaq lazımdır, çünki oksidləşdirici qarışıq çox yeyicidir və müəyyən vaxtdan sonra hətta parolonu da "yeyə" bilər. Parolon "fırçanı" istifadədən sonra əvvəlcədən hazırlanmış su ilə dolu bankaya salmaq, yumaq və tullamaq lazımdır. Çanağın belə təmizlənməsi zamanı, fayansın üzərindəki üzvi çirklərin natamam oksidləşmə məhsullarının və sirkə turşusunun özünün yaratdığı pis qoxu əmələ gələ bilər, buna görə də otağın havasını dəyişmək lazımdır.

15-20 dəqiqədən sonra qonur rəng almış qarışığı su ilə yuyaq. Bu zaman çanaq dəhşətli vəziyyətdə qonur ləkələrlə örtülmüş olsa da narahat olmağa dəyməz: kalium permanqanatın suda həll olmayan oksidləşmə məhsulunu – manqan-dioksidi MnO_2 suda yaxşı həll olan ▶

Təcrübə aparılan qabın divarındakı ərp asanlıqla, limon və ya oksalat turşusu ilə təmizlənir. Bu turşular manqanı +2 oksidləşmə dərəcəsinə qədər reduksiya edib, suda həll olan kompleks birləşməyə çevirirlər. Qara rəngli bankalarda $KMnO_4$ məhlulunu illərlə saxlamaq olar.

Əksəriyyət belə hesab edir ki, kalium-permanqanat suda yaxşı həll olur. Həqiqətdə isə, otaq temperaturunda (20°C) bu duzun suda həll olması, 100 qramda 6,4 qramdır. Lakin məhlul intensiv rəngli olduğundan, onun qatı olması güman edilir.

Mühitin turşuluğundan asılı olaraq kalium-permanqanat müxtəlif məhsullara reduksiya oluna bilər. Belə ki, turş mühitdə kalium-sulfit MnO_4^- ionunu Mn^{2+} ionuna qədər reduksiya edir. Bu zaman məhlul rəngsizləşir:

$$2KMnO_4 + 4K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Neytral və ya zəif qələvi mühitdə qonur rəngli hidratlaşmış manqan(IV) oksid çöküntüsü əmələ gəlir:

$$2KMnO_4 + H_2O + 3K_2SO_3 = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH.$$

Qüvvətli qələvi mühitdə zümrüdüyaşıl rəngli kalium-manqanat(VI) məhlulu əmələ gəlir:

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O.$$



Kaliumpermanqanat məhlulu (1) və onun qələvi (2), neytral (3) və turş (4) mühitdə reduksiya məhsulları.

Bu məhlulu sulfit olmadan da hazırlamaq kifayət qədər asandır: kalium permanqanatın bərk qələvi əlavə edilmiş çox qatı olmayan məhlulunu spirt lampası alovunda qaynatmaq kifayətdir:

$$4KMnO_4 + 4KOH \xrightarrow{t^\circ} 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Kalium-permanqanatın parçalanmasından oksigen aldıqda da bu birləşmə (K_2MnO_4) və manqan(IV) oksid əmələ gəlir ("Həyat elementləri yarımqrupu" məqaləsinə bax).

Kalium-permanqanat qatı sulfat turşusu ilə reaksiyaya girdikdə manqan(VII) oksid Mn_2O_7 – tünd-yaşıl, yağlıtəhər maye əmələ gəlir. Bu normal şəraitdə maye halda olan yeganə metal oksidir ($t_{ər}$=5,9°C). O çox davamsızdır və cüzi qızdırılma ($t_{parç}$=55°C) və ya silkələnmə zamanı asanlıqla partlayır. Mn_2O_7 $KMnO_4$-ə nisbətən daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Bir çox üzvi birləşmələr, məs., etil spirti onunla qarşılıqlı təsirdə olduqda alovlanır. Yeri gəlmişkən, bu, kibrit olmadıqda spirt lampasını yandırmaq üsullarından biridir. Çini kasaya bir neçə kalium-permanqanat kristalı



Leklanşe elementi. Elementin (manqan-sink qalvanik elementinin) anod rolunu oynayan xarici təbəqəsi sinkdən hazırlanmışdır. Elementin mərkəzində qrafit mil – katod yerləşir. Elementin gövdəsi isə qrafit və manqan(IV) oksid tozlarının qarışığı ilə doldurulmuşdur. Qalvanik elementin iş prosesində elektrodlarda sinkin oksidləşməsi və manqan(IV) oksidin reduksiyası ilə müşayiət olunan kimyəvi reaksiyalar gedir.

$MnO_2+2NH_4^++2e=MnO+2NH_3+H_2O$ (katod)	1
$Zn-2e=Zn^{2+}$ (anod)	1
$MnO_2+2NH_4^++Zn=MnO+2NH_3+H_2O+Zn^{2+}$	
$MnO_2+2NH_4Cl+Zn=MnO+2NH_3+ZnCl_2+H_2O$	
$ZnCl_2+2NH_3=Zn(NH_3)_2Cl_2$.	

▶ ikivalentli manqan duzuna reduksiya etməklə asanlıqla təmizləmək olar. Bunu asan tapılan və çox yayılmış reduksiyaedici – natrium-sulfitin Na_2SO_3 (fotosevərlər tərəfindən geniş istifadə olunur) köməyi ilə etmək olar. Lakin onun bir çatışmayan cəhəti mövcuddur: turş mühitdə sulfit yaxşı "işləyir", lakin kəskin iyli qaz – kükürd dioksid ayırır: $SO_3^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + H_2O$. Neytral mühitdə isə reaksiya çox yavaş gedir.

Digər reduksiyaedicidən – 3-faizli hidrogen-peroksiddən istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Burda heç bir səhv yoxdur: hidrogen peroksid yalnız oksidləşdirici deyil (onun bu xassəsi hamıya məlumdur), həm də reduksiyaedicidir. Sonuncu halda o, oksidləşdirici maddələrlə reaksiyaya girir: $H_2O_2 - 2e = 2H^+ + O_2$. Manqan dioksid də məhz belə maddədir. Bu cür reaksiyaları kimyaçılar "hidrogen-peroksidin reduksiyaedici parçalanması" adlandırırlar.

Aptek peroksidi əvəzinə hidroperit həblərindən – hidrogen-peroksidin sidik cövhəri ilə $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ tərkibli birləşməsindən də istifadə etmək olar. Bu maddə kimyəvi birləşmə deyil, çünki karbamid və hidrogen-peroksid molekulları arasında kimyəvi rabitə yoxdur; H_2O_2 molekulları elə bil ki, karbamid kristallarında uzun, ensiz kanallara daxil olub və maddəni suda həll edənə qədər oradan çıxa bilmir. Buna görə belə birləşmələri kanallı daxilolma birləşmələri adlandırırlar. Hidroperitin bir həbi 15 ml (bir xörək qaşığı) üçfaizli H_2O_2 məhluluna uyğun gəlir. Birfaizli H_2O_2 məhlulu almaq üçün iki hidroperit həbi və 100 ml su götürmək lazımdır.

Manqan dioksiddən hidrogen peroksidi oksidləşdirmək üçün istifadə etdikdə, bir incəliyi bilmək lazımdır. MnO_2 hidrogen-peroksidin suya və oksigenə parçalanma reaksiyasının katalizatorudur: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Və əgər biz, sadəcə olaraq çanağı H_2O_2 məhlulu ilə işləsək, o ani olaraq "qaynayacaq" və oksigen ayıracaq. Qonur ləkələr isə yerində qalacaq, çünki katalizator reaksiya gedişində sərf olunmamalıdır (Yeri gəlmişkən, analoji reaksiya bəzən xəstə damaqları müalicə etmək üçün istifadə olunur: onları əvvəlcə zəif permanqanat məhlulu ilə, sonra isə hidrogen-peroksidlə işləyirlər. Reaksiya zamanı ayrılan oksigen əsas müalicə vasitəsidir, buna görə də bu əməliyyatı "oksigen hamamı" adlandırırlar).

H_2O_2-in katalitik parçalanmasının qarşısını almaq üçün turş mühit lazımdır. Burada da sirkədən istifadə etmək olar. Peroksidi su ilə çox durulaşdırıb üzərinə bir qədər sirkə əlavə edək və bu qarışıqla çanağı sürtək. Əsl möcüzə baş verəcək: çirkli-qonur rəngli səth ağappaq olacaq. Möcüzə isə tamamilə $MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + O_2$ reaksiyasına müvafiq olaraq baş verdi. Yalnız manqanın yaxşı həll olan duzunu su ilə yumaq qalır.

Eyni üsulla çirklənmiş alüminium tavanı da təmizləmək olar: qüvvətli oksidləşdiricilərin iştirakında bu metalın səthində davamlı qoruyucu oksid təbəqəsi əmələ gəlir, bu təbəqə onu turşuda həll olmaqdan qoruyur. Lakin bu üsulla emallı məmulatları (qazanları) təmizləmək lazım deyil: turş mühit yavaş-yavaş emalı dağıdır.

MnO_2 ərpini təmizləmək üçün turşəng, limon, çaxır və s. kimi üzvi turşuların suda məhlullarından da istifadə etmək olar. Bu zaman xüsusi olaraq məhlulu turşulaşdırmaq lazım olmayacaq – turşular özləri sulu məhlulda kifayət qədər turş mühit yaradır.



Metal konteynerdən çıxarılmış texnesium folqalı şüşə ampula.

yerləşdirib üzərinə ehtiyatla bir-iki damcı qatı sulfat turşusu əlavə edirlər və səliqə ilə şüşə çubuqla qarışdırırlar. Sonra çubuğun ucunu spirt lampasının piltəsinə toxundururlar.

Manqan metalı metallurgiyada çox yüksək möhkəmliyə malik xüsusi növ poladların istehsalında istifadə olunur. Belə poladlar ekskavatorların parçalarının, qoruyucu şlemlərin, seyflərin hazırlanmasında istifadə olunur. Alüminium manqan ərintilərindən güclü sabit maqnitlər hazırlanır. Manqan(IV) oksid qalvanik elementlərdə oksidləşdirici rolunu oynayır.

Kalium-permanqanat kimya laboratoriyalarının daimi "sakinidir". Onu üzvi sintezdə oksidləşdirici kimi, analitik kimyada isə permanqanatometriya metodu ilə miqdari analizin aparılması üçün istifadə edirlər.

Kalium-permanqanat məhlulları tibdə antiseptik kimi tətbiq olunur: yaraların yuyulması (0,1-0,5 faizli), ağız və boğazın yaxalanması (0,01-0,1 faizli), yara və yanıqların işlənməsi (2-5 faizli), zəhərlənmə zamanı mədənin yuyulması üçün (0,02-0,1 faizli).

Texnesium xassələrinə görə reniuma bənzəyən çətinəriyən ($t_{ər}$=2200°C) metaldır. Havada qızdırıldıqda texnosat turşusunun anhidridi – Tc_2O_7 əmələ gəlir.

TEXNESİUM

Mövcudluğu Mendeleyev tərəfindən qabaqcadan söylənilmiş ekamanqan uzun illər boyu kimyaçılar üçün tapmaca, "gözəgörünməz" element olaraq qalmışdır. Onu bir neçə dəfə səhvən kəşf etmişdilər və yalnız 1937-ci ildə 43 nömrəli element tsiklotronda (hissəcik sürətləndiricisində), molibdenin deyterium nüvələrilə şüalandırılması zamanı sintez olunmuşdur. Texnesiumun on il sonra aldığı adı da onun süni, insanların əlilə yaradılmış olduğunu təsdiq edir. Hal-hazırda texnesiumu böyük miqdarda (yüzlərlə kiloqram) nüvə reaksiyalarında uranın parçalanma məhsullarından alırlar.

Texnesiumun bütün izotopları radioaktivdir və onların yaşama müddəti nisbətən kiçikdir (yalnız bəzi izotopların – ^{97}Tc, ^{98}Tc – yarımparçalanma müddəti 10^6 il tərtibindədir), buna görə də təbiətdə texnesiumun birləşmələri praktik olaraq mövcud deyil.

Texnesium metalı otaq temperaturunda oksidləşməyə qarşı davamlıdır, dəniz suyunda korroziyaya uğramır. Bir sözlə, onun qiymətli cəhətləri çoxdur. Radioaktivlik və dəyərinin yüksək olması isə onun əsas çatışmayan cəhətləridir və bu cəhətlər onun praktiki tətbiqinə mane olur.

EKAMANQAN VƏ DVİMANQAN

Sıra nömrələri 43 və 75 olan elementlərin mövcudluğunu hələ D.İ.Mendeleyevin söyləməsinə baxmayaraq, texnesium və renium manqandan xeyli sonra kəşf olunmuşdur. Mendeleyev bu elementləri "ekamanqan" və "dvimanqan" adlandırmışdır. Bu adlar "manqanın birinci və ikinci analoqu" deməkdir. Lakin taleyin hökmü ilə əvvəlcə "ikinci manqan", sonra isə "birinci manqan" alınmışdır. Dvimanqanı alman alimləri Valter Noddak (1892-1960) və İde Takke (ailə qurduqdan sonra soyadı Noddak, 1896-1978) kəşf etmişlər. Onlar 1925-ci ildə nadir torpaq elementlərinin minerallarında reniumun izlərini tapmışlar.

Onlar yeni elementi Takkenin vətəni – Reyn əyalətinin şərəfinə renium adlandırmışlar. 1926-cı ilə qədər onlar cəmi 2 mq metal ala bilmişdilər.

1928-ci ildə 660 kq molibdenit MoS_2 işləndikdən sonra, ilk dəfə bir qram renium alınmışdır. Onun qiyməti 30000 qızıl markadan çox idi. Lakin artıq 1930-cu ilə qədər alınmış reniumun miqdarı kiloqramlara çatdı və onun qiyməti bir qram üçün 13 marka, 1935-ci ildə isə 6,5 marka təşkil etdi.

Renium – səpələnmiş elementlərə aiddir, o sərbəst minerallar əmələ gətirmir. Sərbəst halda o çətinəriyən ($t_{ər}$=3180°C, yalnız volframdan geri qalır) gümüşü-boz rəngli metaldır, otaq temperaturunda havanın oksigeni və duru turşulara qarşı inertdir. Qızdırılma zamanı oksidləşdirici turşularda həll olaraq renat turşusu $HReO_4$ əmələ gətirir: $Re + 7HNO_3 = HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$.

Renat turşusu və onun duzları – perrenatlar permanqanatlardan fərqli olaraq zəif oksidləşdiricilərdir. Məs., maqneziumun renat turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı hidrogen ayrılır; əgər turşulaşdırılmış perrenat məhlulundan hidrogensulfid keçirsək, oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının əvəzinə renium(VII)-sulfidin Re_2S_7 əmələgəlmə reaksiyası gedəcək. Havada közərdildikdə renium Re_2O_7-yə çevrilir.



N.S.Kurnakov adına Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun simvolu – qeyri-adi Re ≡ Re dördqat rabitəsi olan $[Re_2Cl_8]^{2-}$ dianionu.

Reniumun birləşmələri katalizator kimi istifadə olunur. Məs., benzinlərin riforminq prosesləri platin-renium katalizatorunun iştirakı ilə gedir. Bu proseslər zamanı karbohidrogen molekullarının quruluşu dəyişir və yanacağın keyfiyyəti artır. Metal renium elektronikada tətbiq olunur: ondan elektrik kontaktları, vakuum lampaları, termocütlər hazırlanır. Digər çətinəriyən metallarla (volfram və tantal) yanaşı, renium superərintilərin – 3000°C temperatura qədər möhkəmliyini saxlayan materialların tərkibinə daxil olur. Bu ərintidən səsdənsürətli təyyarə və raketlərin burun hissələri hazırlanır.

ƏN NADİR STABİL ELEMENT

Reniuma bəzi metal filizlərində qatışıq şəkildə rast gəlinir. Məs., bəzi molibden filizləri bir tonda 100 q-a qədər renium saxlayır. Tədqiqatçıların ölçmələrinə görə, bu miqdar renium istehsalını təşkil etmək üçün kifayətdir.

Bizim dövrümüzdə dünya sənayesi ildə 10-15 ton renium istifadə edir, onun 1 kq-nın qiyməti isə XX əsrin 80-ci illərinin sonunda 1500 dollar təşkil edirdi. Təəccüblüdür ki, renium kimi nadir metal qızıldan bir neçə dəfə ucuzdur. Bəlkə bu reniumun hələ qiymətli tətbiq sahəsi tapmaması ilə əlaqədardır?

Yer kürəsində bu elementin ümumi ehtiyatı təqribən 2,5 min ton hesab olunur.

ÜÇ TRİADA. Fe, Co, Ni. Ru, Rh, Pd. Os, Ir, Pt

DƏMİR

Sərbəst mübadilə olunan valyuta, heç də, yalnız bizim dövrün əlaməti deyil. Lakin nə vaxtsa ümumi dəyər ölçüsünün dəmir olmasını biz çətinliklə təsəvvür edə bilərik. Bununla belə Böyük Pliniyin yazdığına görə, Homer dövründə "bəziləri əşyaları öküz dərisilə, digərləriso dəmir və əsirlərlə alırdılar". Bir hissə dəmir on hissə qızıla bərabər hesab edilirdi. Nəyə görə dəmir belə yüksək qiymətləndirilirdi? Yəqin ki, bunun iki səbəbi var. Birincisi, dəmir o zaman məlum olan metalların ən möhkəmi idi, bu da onu silahların və əmək alətlərinin hazırlanmasında əvəzsiz edirdi. İkinci səbəb isə dəmirin əldə olunmasının mürəkkəbliyi idi.



Qədim dövrlərdə dəmiri "nəm üfürülmə" üsulu ilə alırdılar. Dəmir filizini və kömürü uzun boru şəklində sobalara doldururdular. Kömürü yandırırdılar, boruya üfürülən külək isə dəmirin oksid filizindən reduksiyası üçün lazım olan yüksək temperaturu (1400°C yaxın) sabit saxlayırdı. Alınmış metalı döyürdülər, döymə prosesində ondan şlak hissələri ayrılırdı və təmiz dəmir qalırdı. Bəzi ölkələrdə bu üsulla XVIII əsrə qədər metal alınmışdır.



Polad məftilin oksigendə yanması zamanı dəmir yanığı əmələ gəlir: $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$.

◄ Briketlərdə dəmir.

▸ Dəməşq poladından hazırlanmış bıçaq.





Müasir domna sobası.

Dəmir təkcə yer qabığında deyil, bütün kainatda ən geniş yayılmış elementlər sırasına aiddir.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

Orta əsrlərdə hava körüklərinin istifadəsi hesabına sobaların daxilində temperaturu elə qaldırmaq mümkün oldu ki, sobadakı metal əriyirdi. Təmiz dəmir 1535°C-də əriyir, lakin onun tərkibində cəmi 4,3% karbon olduqda ərimə temperaturu 1135°C olur. Əridilmiş dəmir böyük miqdarda karbon həll edirdi və onunla qarşılıqlı təsirdə olaraq karbid Fe_3C (sementit) əmələ gətirirdi. Ərintinin soyudulması zamanı karbonun artığı qrafit şəklində kristallaşırdı. Beləliklə, insanlar döyülə bilən dəmirin əvəzinə çuqun – 2,5–5% karbon saxlayan ərinti aldılar. Çuqundan topların və hətta qabların hazırlanmasında istifadə olunurdu. Dəmirdən fərqli olaraq çuqun şüşə kimi kövrəkdir. Onu döyülən etmək üçün karbonun miqdarını 0,3–1,7%-ə endirmək lazımdır. Bunun üçün əridilmiş çuqunun üzərindən hava buraxılır və karbon yanaraq CO və CO_2 oksidlərini əmələ gətirirdi. Çuqun polada çevrilirdi.



Ön kürali əridilmə sobası. Q.Aqrikolanın "Mədən işi və metallurgiya haqqında" kitabından qravüra. 1557-ci ilin nəşri. *A* sobasının divarları daşdan hazırlanmışdır. Ona yuxarıdan filiz və kömür daxil edilir. Sobanın arxasında körüklər yerləşmişdir (onlar qravürada görünmür), onlardan xüsusi qurğuların köməyilə, məs., su dəyirmanının köməyilə sobaya hava vurulur. Fəhlələrdən biri arabada filiz gətirir, digəri onu sobaya daxil edir, üçüncüsü isə metalı sobadan *B* küräsinə – yerdə qumla doldurulmuş xüsusi quyuya boşaldır.

İlk baxışdan belə görünür ki, bu cür texnologiya metalın yüksək keyfiyyətli olmasını təmin edə bilməzdi. Lakin Şərqdə məşhur Dəməşq poladını məhz bu üsulla alırdılar. Dəməşq poladının sirri o qədər diqqətlə qorunurdu ki, onu yalnız XIX əsrin sonunda açmaq mümkün olmuşdur. Onun sirri xüsusi əlavələrdə deyil, işlənmə xüsusiyyətlərindədir. Belə poladın əridilməsi zamanı ora hava asanlıqla dolmalıdır ki, bütün kükürd, silisium və fosfor qarışıqları şlak şəklinə keçsin. Bundan sonra ərintini yavaş-yavaş soyutmaq lazımdır. Onda bərkimə prosesi şaxələnmiş kristalların – dendritlərin (*yun.* "dendron" – "ağac") əmələ gəlməsilə müşayiət olunur, bu da poladı özlü və çətinəriyən edir. Bu kristalların arasındakı fəza karbonla zəngin komponentlərlə dolur, bu komponentlər isə çox yüksək bərkliyə malikdir.

Bizim dövrümüzdə çuqunu filizdən xüsusi sobalarda – domnalarda alırlar, ondan polad almaq üçün isə konvertor (*ing.* "convert" – "dəyişdirmək") adlanan qurğulardan istifadə edirlər. Konvertorlarda filiz və paslanmış metal qırıntıları əlavə edilmiş və əridilmiş çuqundan hava üfürülür. Bu zaman karbon dəm qazına qədər oksidləşir, o da dəmir oksidini (filizi və közərdilmiş pası) metala qədər reduksiya edir:

$$4Fe_3C + 11O_2 = 6Fe_2O_3 + 4CO$$
$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Lakin dəmir də qismən FeO oksidinə reduksiya olunur. Çuqunda olan bütün

ÇUQUNDAN POLADA

XVIII əsrin sonundan XIX əsrin ortalarına qədər polad pudlinq (*ing.* "puddle" – "yoğurmaq") metodu ilə alınırdı. Çuqunu içərisinə filiz düzülmüş sobalarda əridirdilər. Filizdə olan qarışıqların havanın oksigenilə daha tez oksidləşməsi üçün pudlinqçi-fəhlə ərintini dəmir linglə qarışdırırdı. Metod çox zəhmət tələb edən və az məhsuldar idi, lakin kifayət qədər keyfiyyətli polad almağa imkan verirdi.

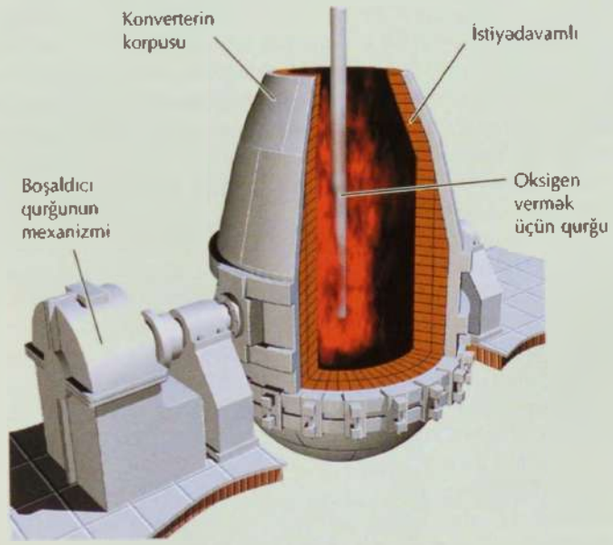
1856-cı ildə ingilis ixtiraçısı Henri Bessemer konvertoru – daxildən odadavamlı kvarsla hörülmüş armudvari fırlanan sobanı yaratdı. Üfüqi şəkildə yerləşmiş sobaya əridilmiş çuqun tökülürdü, sıxılmış hava vurulurdu və sonra soba şaquli vəziyyətə gətirilirdi. Oksigen dəmiri qismən FeO oksidinə qədər oksidləşdirirdi, o da maye çuqunda həll olaraq karbon, silisium və manqanı oksidləşdirirdi. Konvertorda fosfor qarışıqlarının kənarlaşması baş verməsə də onun məhsuldarlığı kifayət qədər yüksək idi.

İngilis metallurqu Sidni Cilkrist Tomas kvars odadavamlı kərpicləri, kalsium və maqnezium oksidləri saxlayan yandırılmış dolomit kərpiclərilə əvəz etdi. Çuqunun işlənməsi prosesində bu oksidlər P_2O_5 şəklində olan fosfor qarışıqlarını fosfatlara çevirirdilər, bunlar da şlak şəklində poladdan ayrılırdı. Bu konvertor Bessemer konvertorundan fərqli olaraq Tomas konvertoru adlandırılırdı.

Poladəritmə sənayesində daha bir vacib addımı alman mühəndisi və ixtiraçısı Fridrix Simens etmişdir. O, regenerativ qaz sobası yaratmışdır. 1865-ci ildə fransız metallurqu Pyer Marten oğlu Emillə birlikdə Simensin çertyojları əsasında belə soba tikmişdir. Nəhəng ölçülü sobada qazın yanması zamanı çox yüksək temperatur (1800°C) yaranırdı və bütün proses zamanı polad maye halda qalırdı. Marten sobalarının əsas üstünlüyü alınan poladın qəliblərə tökülərək külçələr, lövhələr və ya rels halına salına bilməsidir.

Dəmir istehsalında növbəti dəyişikliyi 50 ildən çox gözləmək lazım gəldi. Metal əridilməsi prosesində elektrik qövsünün istiliyindən istifadə olunmağa başlandı. Sobaya – "vannaya" metal qırıntısı daxil edilir, ərinmiş çuqun tökülür və qrafit elektrodlar salınır. Elektrodlarla maye metal arasında qövs yaranır. Onun temperaturu 4000°C-yə çatır. Belə sobada oksidləşdirici və ya reduksiyaedici şərait yaratmaq olar. Bu, həm qarışıqların miqdarını tənzimləməyə, həm də polada müxtəlif əlavələr etməyə imkan verir. Xüsusi növ poladlar belə alınır. Onların xassələri legirləyici əlavələrin təbiətindən və miqdarından çox asılıdır. Məs., yüksək davamlı poladlar 17% xrom və 1% karbon, işlənməyə qarşı davamlı poladlar 10-dan 15%-ə qədər manqan və 1% karbon, alət poladları 4% xrom və 20%-ə qədər volfram saxlayır. Legirlənmiş poladın hər markasının öz adı var və bu ad onda bu və ya digər elementin olmasını əks etdirir. Məs., C hərfi silisiumu, Q – manqanı, B – volframı, V – alüminiumu, M – molibdeni bildirir. Yalnız karbonun öz hərfi yoxdur.

XX yüzilliyin 80-ci illərinə qədər dünyada istehsal olunan poladın dörddə bir hissəsi elektrosobalarda alınırdı.



Oksigen konverterinin sxemi.

qarışıqlar (C, Si, P və s.) oksigenlə oksidləşdikdən sonra polada turşulaşdırıcılar – aktiv metallar (Mn, Al, La) əlavə edilir. Onlar FeO-nu metala qədər reduksiya edir. Bu zaman əmələ gələn oksidlər kremnezemlə reaksiyaya girib şlaklara çevrilir: $MnO + SiO_2 = MnSiO_3$.

Son zamanlar dəmirin daha qənaətli "birbaşa" alınma metodu geniş tətbiq sahəsi tapır. O, dəmir oksidlərinin təbii qazla (CH_4) reduksiyasına əsaslanır: $Fe_3O_4 + CH_4 = 3Fe + CO_2 + 2H_2O$. Bundan sonra, dəmiri elektrosobalarda əridir və lazım gəldikdə ona *legirləyici*

DƏMİR NECƏ YANIR

Kimya dərslərində, mühazirələrdə çox vaxt polad məftilin təmiz oksigendə yanması təcrübəsini göstərirlər. Xoşbəxtlikdən oksigen Yer atmosferinin cəmi beşdə birini təşkil edir, buna görə də dəmir və polad məmulatların yanması xeyli zəifləyir. Lakin dayanmır! Korroziya adlanan bu görünməyən yanğın hər il onlarla milyon ton metalı dağıdır. Korroziya, əridilməsinə böyük zəhmət sərf olunmuş metalı sadəcə dağıtmır, o hazır məmulatları sıradan çıxarır, onların qiyməti isə metalın özünün qiymətindən çox yüksəkdir. Korroziya nə çox kiçik dəqiq detallara, nə də nəhəng körpülərə rəhm etmir.

O metalın təzyiq altında olduğu yerlərdə xüsusilə təhlükəlidir. Əgər güvvətli presin köməyilə polad kürəcikləri bir qədər sıxsaq və böyük daxili gərginliyə malik olan bu kürəcikləri duru xlorid turşusu məhluluna yerləşdirsək, bir qədər vaxtdan sonra turşu üst qatı yeyəcək, gərginlik enerjisi qəfildən azad olacaq və kürəciklər yüksək səslə partlayacaq.

Metalların korroziyadan qorunmasına çoxlu vəsait sərf olunur. Məs., çox uzun körpüləri dayanmadan rəngləyirlər, sona qədər gedirlər (buna bəzən illər sərf olunur), sonra isə geri qayıdırlar. Sənaye cəhətdən inkişaf etmiş ölkələrdə korroziyadan itkilər və ondan qorunmaq üçün çəkilən xərclər milli gəlirin demək olar ki, 5%-ni təşkil edir.

Pasın xoşagəlməz xassələrindən biri, onun başlanğıc metala nisbətən daha böyük həcm tutmasıdır. Bu faciəvi nəticələrə səbəb ola bilər: ilk baxışdan pas yumşaq və məsaməli görünsə də, onun böyüməsi zamanı yüksək təzyiqlər yaranır. Londonda 1675-1710-cu illərdə Kristofer Renin layihəsinə əsasən Müqəddəs Pavel kilsəsi tikildikdə zəng qüllәsinin daş bloklarını möhkəmlətmək üçün dəmir pərçimlərlə birləşdirmişdilər. Bu pərçimlər daşda deşilmiş oyuqların içinə yerləşdirilmişdir. Yüz illər ərzində pərçimlər paslanmış, onların həcmi böyümüş və daş hörgünü qaldırmışdır. Bunun nəticəsində qüllə əyilmişdir. Mühəndislər hesablamışdılar ki, pasın yaratdığı təzyiq o qədər böyükdür ki, hətta iki kilometrlik daş qatını qaldıra bilər. Qülləni sökmək və oyuqlara paslanmayan poladdan hazırlanmış yeni pərçimlər taxmaq lazım oldu.

Dəmirin oksidləşmə sürəti metalla havanın ümumi toxunma səthinin sahəsindən asılıdır. Məs., adi mismar hətta çox güclü qızdırıldıqda belə sürətlə yanmır. Kiçik qırıntılar isə güclü qızdırıldıqda sürətlə yanır, alova daxil edildikdə isə qığılcımlar şəklində alışırlar. Kimyəvi üsulla – dəmir oksidlərini hidrogenlə reduksiya etməklə daha xırda dəmir tozu almaq olar; onlar pirofor toz adlandırırlar. O artıq adi temperaturda havada alışır. Çox xırda halda bir çox digər metallar və FeO oksidi də pirofor ola bilər.

Bu təcrübəni adətən, reagentlərin toxunma səthinin artması ilə izah edirlər. Həqiqətən də, çox xırda dəmir tozunun səthi çox böyük ola bilər. Belə ki, tilinin uzunluğu 1 sm olan dəmir kubun səthi 6 sm^2-dir, onu tilinin uzunluğu 1 mkm (10^{-4} sm) olan kiçik hissələrə bölmək mümkün olsaydı, onun səthi 10 min dəfə artardı və 6 m^2 təşkil edərdi, maddənin həcmi və kütləsi isə sabit qalardı.

Lakin pirofor dəmirin havada çox yüksək oksidləşmə sürətini yalnız səthin artması ilə izah etmək olmaz. 6 m^2 sahəli dəmir vərəq çox zəif oksidləşir. Deməli, digər faktorların təsirini də nəzərə almaq lazımdır. Məlum olmuşdur ki, hissəcik nə qədər kiçik olarsa, kristalda dəmir atomlarının yerləşməsində kənaraçıxmalar bir o qədər çox olacaq. Pirofor metal hissəciklərindəki dəmir atomları böyük "həmar" səthdəki eyni atomlara nisbətən daha böyük reaksiya qabiliyyətinə malik olacaq.

Pirofor dəmirin tez yanması həm də reaksiya zonasından istiliyin zəif çıxarılma sürəti ilə bağlıdır. Dəmirin çox kiçik hissəciyinin oksidləşməsi zamanı reaksiya istiliyi metalın dərinliyinə gedə bilmir və əsasən onun qızmasına sərf olunur. Temperatur nə qədər yüksək olarsa, reaksiyanın sürəti də bir o qədər yüksək olur. Nəticədə dəmir tozcuqları sürətlə yanır.

əlavələr, əsasən xrom və manqan qatılır. Beləliklə, çuqunun alınması və onun yenidən əridilərək polada çevrilməsi mərhələlərini aparmadan yüksək keyfiyyətli polad almaq mümkündür.

Dəmiri almaq işin yarısıdır. Növbəti məsələ – metalı korroziyadan qorumaqdır. Korroziyadan hər il dəmir məmulatların 15-20%-i "məhv olur". Dəmir aktiv metaldır və o, nəm havada oksidləşərək dəmir(III) oksid-hidroksidinə, başqa cür desək, pasa çevrilir.

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 4FeO(OH).$$

Pas – boş (məsaməli) maddədir, buna görə də nəm və oksigen asanlıqla ondan keçərək dəmiri məhv etməkdə davam edir. Korroziyanın qarşısını almaq üçün müxtəlif örtüklərdən istifadə edilir. Adətən dəmirə nisbətən daha aktiv metal olan sinkdən istifadə olunur. Qoruyucu örtüklərin digər növü polimerlərdir. Bu lak və boyaların əsasını yağlar və sintetik qatranlar təşkil edir. Onların quruması zamanı sıx təbəqə yaranır və bu təbəqə nəmin metalın səthinə keçməsinə mane olur. Korroziya ilə mübarizə üçün inhibitorlardan (*lat.* "inhibere" – "saxlamaq", "dayandırmaq") – dəmirin oksidləşməsinin qarşısını alan maddələrdən istifadə edilir. Lakin onların təsir mexanizmi hələ dəqiq müəyyənləşməyib.

12-dən 30%-ə qədər xrom saxlayan paslanmayan polad korroziyaya uğramır, turşu və qələvilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Təəssüf ki, o adi poladdan bahadır.

Dəmir asanlıqla turşu məhlulları ilə reaksiyaya girir, lakin soyuqda qatı sulfat və nitrat turşuları ilə praktik olaraq reaksiyaya girmir. Bunun səbəbi metalın səthində nazik, lakin sıx Fe_3O_4 qatının əmələ gəlməsidir. Buna görə də qatı sulfat və nitrat turşularını polad sisternlərdə daşıyırlar.

Dəmirin turşu məhlullarında həll olması zamanı dəmir(II) duzları əmələ gəlir: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$, metal xlorda yandıqda isə dəmir(III) birləşməsi əmələ gəlir: $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$.

Rəngsiz dəmir(II) hidroksid yalnız əsasi xassələr göstərir: o, turşularda asanlıqla həll olur. Havada $Fe(OH)_2$ sürətlə oksidləşərək sarı-qəhvəyi dəmir(III) hidroksidə çevrilir. O, $Fe(OH)_2$-dən fərqli olaraq amfoterdir, lakin onun turşu xassələri əsasi xassələrinə nisbətən azdır: o yalnız qatı qələvi məhlullarında qızdırılma zamanı həll olur: $Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$.

Dəmirin dəqiq müəyyən edilmiş ən yüksək oksidləşmə dərəcəsi +6-dır. Buna misal $Fe(OH)_3$-ün güvvətli oksidləşdiricilə, məs., bromla qələvi mühitdə reaksiyasıdır; bu zaman albalı rəngində ferrat məhlulu əmələ gəlir:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O.$$

Havanın rütubətliyi artıq 50% olduqda dəmirin səthi qalınlığı 15 molekul olan su qatı ilə örtülür. Korroziya Cl^- ionlarının iştirakında sürətlənir, onlar pası qismən $[Fe(H_2O)_2Cl_4]^-$ şəklində məhlula keçirir. Korroziyanın inhibitoru kimi $NaNO_2$-in qliserində məhlulu, aminlər (butilamin) və onların duzları istifadə olunur.





◄ Dəmir(II) oksid FeO, maqnitli dəmir filizi (maqnetit) Fe_3O_4 və qırmızı dəmir filizi (hematit) Fe_2O_3 (kasada).

◄◄ Dəmir kuporosu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.



Dəmir(III) duzları: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (solda) və $Fe_2(SO_4)_3$.



Havada $Fe(OH)_2$-in oksidləşməsi. Ağ $Fe(OH)_2$ çöküntüsü (sınaq şüşəsinin dibində) havada dərhal sarı-qəhvəyi $Fe(OH)_3$-ə oksidləşir. Aralıq oksidləşmə məhsulu həm Fe(II), həm Fe(III) saxlayan yaşıl rəngli hidroksid çöküntüsüdür.

Ferratlar çox qüvvətli oksidləşdiricilərdir, turşu məhlullarında onlar hətta suyu da oksidləşdirərək oksigen ayırırlar:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 10H_2O.$$

QƏDDAR RUHLAR: KOBOLD VƏ NİK

İnsanlara qədimdən məlum olan dəmirlə müqayisədə, onun dövri sistemdə qonşuları kobalt və nikel demək olar ki, bir qədər bundan əvvəl kəşf olunmuşdur.

Kimyəvi element kimi kobaltın tarixi Saksoniyada, gümüş mədənlərində başlamışdır. Bəzən gümüş filizinə çox oxşayan filizdən arzu olunan metalı almaq olmurdu, onun yandırılması zamanı isə zəhərli qaz ayrılırdı. Belə olduqda deyirdilər ki, filiz çıxaranlar qəddar ruh Koboldu narahat etmişlər. 1735-ci ildə İsveç kimyaçısı Georq Brandt (1694-1768) müəyyən etmişdir ki, "qəddar" mineralda arsen (buna görə də yanma zamanı zəhərli As_2O_3 buxarları ayrılırdı) və naməlum metal var. Brandt onu ayırmış və "kobalt" adlandırmışdır.

Nikel qırmızı rəngli filizdə aşkar olunmuşdur. Sonradan məlum olmuşdur ki, bu filizin tərkibində nikel arsenid NiAs var. Filizin rənginə görə belə qərara gəlmişdilər ki, onun tərkibində mis olmalıdır, lakin onu ayırmaq cəhdləri uğursuz bitirdi. Mədən işçiləri hesab edirdilər ki, bu yeraltı sərvətlərin sahibi Nikin (Nikolasın) işləridir. İnsanlar "yad" filizi əsil mis filizindən fərqləndirməyi öyrəndikdən sonra onu "kupfernikel", yəni "Nikin misi" adlandırmışlar. 1751-ci ildə İsveç kimyaçısı Aksel Frederik Kronstedt (1722-1765) məhz bu filizdən əvvəllər məlum olmayan yaşıl rəngli oksid almışdır. Oksidi reduksiya etdikdən sonra Kronsted metal almış və onu nikel adlandırmışdır.

Kobalt kövrək olduğuna görə uzun müddət tətbiq sahəsi tapmırdı, nikel isə məhdud şəkildə yalnız zərgər işində istifadə olunurdu. Yalnız XIX əsrin 70-ci illərində müəyyən olundu ki, nikelin kövrəkliyi onda arsen və kükürdün olması ilə əlaqədardır. Döyülə bilən metallar almaq üçün ərintiyə bu qarışıqları birləşdirən maqnezium əlavə edirlər. Təmiz kobalt və nikel gümüşü-ağ rəngli bərk metallardır (ərimə temperaturları müvafiq olaraq 1494 və 1455°C-dir), onlar möhkəm və plastikdir. Dəmir kimi onlar da asan maqnitləşirlər. Lakin onları dəmirlə səhv salmaq mümkün deyil – hər iki metal korroziyaya qarşı çox davamlıdır, buna görə də havada tutqunlaşmır və turşularda çox zəif sürətlə həll olurlar. Onların bir çox ərintiləri unikal xassələrə malikdir. Daha çox xrom-kobalt ərintiləri yayılmışdır, onlar yüngül və möhkəmdirlər, aviaturbinlərin hazırlanması üçün istifadə olunurlar. Nikelin dəmirlə ərintisi mikroelektronikada əvəzolunmazdır. mis-nikel ərintisi isə geniş istifadə olunan konstruksiya materialıdır.

Lakin biz daha çox digər mis-nikel ərintisi ilə rastlaşırıq. Ondan qəpik düzəldirlər. ABŞ-da 1866-cı ildən bəri bu ərintidən beş sentlik qəpiklər kəsirlər. O vaxtdan amerikalılar həmin qəpikləri "nickels" adlandırırlar.

Təəccüblüdür ki, hələ bizim eradan əvvəl dünyanın müxtəlif hissələrində



Kobalt xlorid $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ və onun suda məhlulu.



Nikel xlorid $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ və onun suda məhlulu.

hazırlanmış qəpiklərin və metal qabların tərkibində nikel olmuşdur (adətən mislə ərinti şəklində). Kobaltın bəzi birləşmələri qədim misirlilərə məlum idi. Yandırılmış kobalt filizlərini qum və potaşla (kalium karbonat) əridərək və sonra isə ərintini xırdalayaraq göy rəngli toz alırdılar. Bu toz qeyri-şəffaf rəngli şüşənin hazırlanması üçün istifadə olunurdu. Yeri gəlmişkən, kobalt və nikel birləşmələrinin də gözəl rəngi var: Co^{2+} duzları çəhrayı, Ni^{2+} duzları yaşıl rənglidir.

Kimyəvi xassələrinə görə kobalt və nikel dəmirə oxşayır, lakin Fe–Co–Ni sırasında +3 oksidləşmə dərəcəsinin davamlılığı azalır. Nikel(II) və kobalt(II) hidroksidləri suda həll olmur və yalnız əsasi xassələrə malikdir.

ALTI NƏCİB

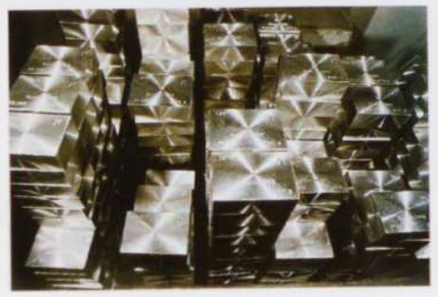
Dövri sistemin qısa formasında VIII qrupa dəmir, kobalt və nikellə birlikdə altı platin qrupu metalı daxildir. Onların digər adı nəcib metallardır.

Platin Cənubi Amerikada hələ kolumbaqədərki dövrlərdən məlum idi. Rənginə və parıltısına görə bu metal gümüşə oxşayır, buna görə də kontinentin böyük hissəsini tutmuş ispanlar onu platin (*isp.* "platina" "plata" – gümüş sözünün kiçildilmiş formasıdır) adlandırırdılar. Platinin xassələrini ispan zabiti olan don Antonio de Uloa 1748-ci ildə təsvir etmişdir. Bundan yarım əsr keçdikdən

> Nikel və kobalt dəmir və manqan kimi ayrılmaz yolçulardır, meteoritlərdə isə Ni dəmiri müşayiət edir. Kobalt əsasən kobalt birləşmələrinə, nikel isə metala emal olunur. İndi nikel çox vaxt ərintilər şəklində, məs., nikelli polad bir çox Avropa ölkələrinin xırda pullarında və digər metalların örtülməsində istifadə olunur, çünki nikel havada oksidləşmir. Oksidləşməyən nikelin qəşəng rəngi, parıldayan palitrası havada uzun müddət saxlanılır və ona görə də bu metal bir çox məmulatlarda və gümüşlə birgə istifadə olunur. Nikel ərintilərinin xassələri onları praktikada qiymətli edir: onlardan nikelin dəmirlə ərintisi önəmlidir. Təbiətdə belə ərintiyə meteor dəmirdə rast gəlinir. Keçən yüzillikdə Sibirə düşən meteor dəmirin pallas kütləsi 50 puddur, 88% dəmir və 10%-ə yaxın nikel saxlayır.
>
> *D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"*

sonra 1803-1804-cü illərdə platinin peykləri – palladium, rodium, osmium və iridium alınmışdır. Platin ailəsinin sonuncu metalı 1844-cü ildə Kazan universitetinin professoru Karl Karloviç Klaus (1796-1864) tərəfindən kəşf olunmuşdur və rutenium (*lat.* "Ruthenia" – "Rusiya") adlandırılmışdır.

Platin metalları adətən birlikdə külçə şəklində və ya birləşmələr, məs., sulfidlər şəklində tapılır. Bir çox kimyaçılar onların ayrılma metodlarının işlənməsinə bir neçə il vaxt sərf etmişlər. Bu zəhmət tələb edən işi təsvir edən kimyəvi reaksiya tənliklərindən əyanilik üçün yalnız üçünü göstərək: palladiumun nitrat turşusunda həll olması, ruteniumun oksidləşdirici və qələvi ilə əridilməsi və platinin xlorokompleksinin termiki parçalanaraq açıq-boz rəngli süngərvari platin tozunu əmələ gətirməsi:





K.K.Klaus.

Platin qrupu metallarının altısı da çətinəriyən gümüşü-ağ maddələrdir və birbirindən bərkliyinə görə fərqlənir: platin ($t_{ər}$=1769°C) və palladium ($t_{ər}$=1554°C) – yumşaq və plastik, osmium ($t_{ər}$=3027°C) və rutenium ($t_{ər}$= = 2334°C) kövrək, rodium ($t_{ər}$=1963°C) və iridium ($t_{ər}$= = 2447°C) – bərk və möhkəmdir.

Platin – bozumtul-ağ rəngli plastik metaldır, kifayət qədər yumşaq və döyüləndir.

$$Rd + 4HNO_3 = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Ru + 2OH + 3KNO_3 \xrightarrow{400^\circ C} K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{600^\circ C} Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2.$$

Reaktiv istehsal edən aparıcı xarici firmaların 2000-ci il kataloqlarına görə platin metallarının orta qiyməti (vahid

VIII QRUP QƏPİKLƏRİ

Hesab olunur ki, bəşəriyyət tarixində ilk qəpiklər b.e.ə. VII əsrdə Lidiya dövlətində elektrumdan – 30% gümüş saxlayan qızılla gümüşün təbii ərintisindən kəsilmişdir. Sonrakı əsrlərdə əsas qəpik metalları qızıl, gümüş və mis olmuşdur.

XIX əsrin ikinci yarısında bu metallara dördüncü metal – nikel əlavə olunmuşdur. Misal üçün, müasir 50 franklıq Belçika qəpikləri təmiz nikeldən kəsilmişdir. Lakin daha çox mis-nikel ərintisindən istifadə olunur. Maraqlıdır ki, Qədim Baktriyada qəpikləri tərkibi müasir tərkiblə demək olar ki, eyni olan, 20% nikel saxlayan mis-nikel ərintisindən düzəldirdilər. Bu tərkib təbii filiz yataqlarının tərkibinə uyğun gəlirdi.

Qəpiklərin hazırlanması üçün VIII qrupun digər metallarının istifadəsinə aid misal o qədər də çox deyil. Bizansda, orta əsrlərdə isə Çində və Yaponiyada dəmir puldan istifadə olunurdu. Hazırda dəmirdən (daha doğrusu poladdan) Boliviya, Braziliya, Hollandiya, Hindistan, İtaliya və digər ölkələrin qəpikləri, bir də rus və Ukrayna qəpikləri kəsilir. Polad qəpiklər sürtülməyə qarşı davamlıdır, bəzən onlara legirləyici xrom da əlavə edirlər. Məs., bəzi İtaliya qəpikləri 18,25%, Ukrayna qəpikləri 16,82% xrom saxlayır. Təmiz dəmirdən hazırlanmış qəpiklər Lüksemburqda və Finlandiyada buraxılmışdır.

İndi qiymətli metallardan əsasən yadigar və yubiley qəpikləri kəsilir. Məs., Rusiyada qızıl və gümüş qəpiklərdən başqa 999 əyarlı palladiumdan (5, 10 və 25 rubl) və 999 əyarlı platindən (25, 50 və 150 rubl) qəpiklər buraxılır. Platin qəpiklər hələ 1980-ci il Moskva Olimpiadası üçün buraxılmışdır, palladium qəpiklər isə ilk dəfə 1988-ci ildə Rusiyanın Xaç suyuna çəkilməsinin 1000-illiyi münasibətilə kəsilmişdir. Platin qəpiklər XX əsrin sonunda digər, çox da böyük olmayan ölkələrdə – Cəbəllütariq, Zair, Lesoto, Makao, Panama, Papua – Yeni Qveniya, Sinqapur, Tonqa və digər ölkələrdə də kəsilmişdir.

Platin qrupu metallarından hazırlanmış qəpiklər əsasən kolleksionerlər üçün nəzərdə tutulmuşdur və kiçik tirajlarla buraxılır. Lakin Rusiyanın tarixində elə dövr olmuşdur ki, (1828-ci ildən 1845-ci ilə qədər) 3, 6 və 12 rubl dəyərində platin qəpiklər dövriyyədə olmuşdur. Yalnız üç rublluq qəpiklərdən 200 mindən çox kəsilmişdi – bu dünya praktikasında unikal hadisədir. Bu hadisə Ural mədənlərində platin çıxarılmasının başlanması ilə izah olunur. O dövrdə platinin sənayedə tətbiq sahəsi yox idi.

Mədənlərin sahibi olan Demidovlar platinin hökumətə satılmasından böyük gəlir əldə edirdilər. 1845-ci ildə yeni maliyyə nazirinin təkidilə platin qəpiklərin buraxılması dayandırıldı və onların hamısı təcili surətdə dövriyyədən çıxarıldı. Bu təcili tədbirin müxtəlif səbəblərdən baş verdiyini söyləyirlər. Deyilənə görə xaricdə saxta qəpiklərin hazırlanaraq (guya ki, xaricdə platin daha ucuz idi) gizlicə Rusiyaya gətirilməsindən qorunurdular. Lakin müsadirə olunmuş qəpiklərin arasında saxta qəpik tapılmamışdı. Digər ehtimala görə (bu fikir daha çox həqiqətə oxşayır) Avropada platinə tələbat və onun qiyməti o qədər qalxdı ki, qəpik şəklində metal öz nominalından baha oldu. Bu halda artıq qəpiklərin gizlicə Rusiyadan çıxarılaraq əridilməsi və külçələrin satılmasından qorxmaq lazım idi.

Maraqlıdır ki, Maykl Faradey 1861-ci il fevralın 22-də platin haqqında oxuduğu məşhur mühazirəsində rus platin qəpiklərini misal göstərmişdir. O qəpiklərin tərkibini analiz edərək tapmışdır ki, qəpiklər 97% platin, 1,2% iridium, 0,5% rodium, 0,25% palladium və digər qarışıqlar saxlayır. Faradey yaxşı təmizlənməmiş və buna görə də kifayət qədər kövrək olan platindən pul kəsməyi bacarmış rus ustalarına əhsən demişdir.








VIII qrup metallarından qəpiklər – polladium, dəmir, dəmirin xromla ərintisi, nikel.

kimi qızılın qiyməti götürülmüşdür): Pd, Ru – 0,4; Pt – 1; Jr – 1,2; Os – 1,9; Rh – 2,8 təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu metalların birja qiymətləri (qızılda olduğu kimi) tələb və təklifdən asılı olaraq geniş intervalda dəyişə bilər. Məs., London birjasında qızılın qiyməti 1996-cı ilin yanvarında bir unsiyaya (31,1 q) 410 dollardan 1999-cu ilin iyul ayında 237 dollara qədər enmişdir. Bu, İngiltərənin öz qızıl ehtiyatlarının 50%-ni, yəni 450 tonunu beş ilə satmaq fikrini bildirməsindən sonra baş vermişdir. Sonralar qızıl fasiləsiz bahalaşmaya davam edir, 2006-cı ilin əvvəlində unsiyası 520 dollara çatır.

Platin metallarının tətbiqi əsasən onların kimyəvi inertliyinə və yüksək katalitik aktivliyinə əsaslanır. Platin qablar korrozion maddələr, məs., flüorid ərintiləri ilə iş zamanı tələb olunur. Platin-rodium ərintisindən hazırlanmış tor nitrat turşusu istehsalında ammonyakın oksidləşməsi mərhələsində katalizator kimi istifadə olunur.

Platin qrupu metallarından biri olan palladiumun maraqlı xassəsi onun hidrogeni dönən udmasıdır: 80°C-də atmosfer təzyiqində 1 həcm metal 900 həcmə qədər hidrogen udur. Hidrogen metalda atomar şəkildə olur və yüksək kimyəvi aktivliyə malikdir. Palladiumdan hidrogenləşmə – doymamış üzvi birləşmələrlə hidrogenin birləşməsi reaksiyalarında katalizator kimi istifadə olunur. Palladiumdan zərgərlik işlərində də istifadə olunur. O, yaxşı cilalanır və havada tutqunlaşmır. Palladiumdan hazırlanmış çərçivəyə bir çox qiymətli daşlar yerləşdirilir. Rodiumun böyük miqdarı avtomobil yanacağının tam yanma katalizatorlarının istehsalına sərf olunur – onlar tullantı qazlarını zərərli qarışıqlardan təmizləməyə imkan verir.

Platin metallarının kimyası çox mürəkkəbdir. Burada əsas rollardan birini metalların "seçici nəcibliyi" oynayır. Məs., hətta çar arağının təsir etmədiyi osmium kiçik qızdırılma zamanı asanlıqla havanın oksigenilə reaksiyaya girib uçucu OsO_4 oksidi əmələ gətirir. Əksinə, nitrat turşusunda həll olan palladium hətta 500°C-də oksigenlə reaksiyaya girmir.

Platin metalları kimyasının əsasını kompleks birləşmələr təşkil edir – onları hələ XIX əsrdə öyrənməyə başlamışlar. Bu maddələrin bir çoxu indiyə qədər onları kəşf etmiş alimlərin adını daşıyır. Məs., $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ kompleksi Voklen duzu, platinin analoji kompleksi $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ isə Maqnus duzu adlanır. Peyrone duzu – *sis*-$[Pt(MH_3)_2Cl_2]$ şişəleyhinə təsirə malikdir və xərçəng xəstəliyinin bəzi formalarının müalicəsində istifadə olunur.

VOLLASTON MEDALI

Görkəmli alimlərin mükafatlandırıldığı çoxsaylı fərqlənmə nişanlarının arasında təmiz palladiumdan düzəldilmiş bir medal var. Bu, hər il London geoloji birliyi tərəfindən təsis olunan Vollaston adına medaldır. Bəs Uilyam Xayd Vollaston (1766-1828) nə ilə belə məşhurlaşmışdır? Hələ XVIII əsrin sonunda o, az sayda insanın tanıdığı London həkimi idi. O zaman həkimlərin çoxu həm də əczaçı və deməli, kimyaçı idi. Vollaston da yaxşı kimyaçı olmuş, platin qabların yeni hazırlanma üsulunu ixtira etmiş və onun istehsalına başlamışdır.

Bu yolla varlanaraq Vollaston həmişəlik tibbi praktikanı atmış və özünü kimya və mineralogiyaya həsr etmişdir. Onun əsas elmi məqsədi platinin filizlərdən ayrılması və onun təmizlənməsi idi. Tədqiqat zamanı Vollaston bütün qarışıqları ayırdı və analiz etdi. Bu işlərin nəticəsində o palladiumu və rodiumu kəşf etdi. Rodium öz adını duzlarının çəhrayı rənginə görə (*yun.* "rodon" – "qızılgül") almışdır. Palladiumu isə bir qədər əvvəl alman astronomu Henrix Olbers tərəfindən kəşf olunmuş kiçik planet – Palladanın (Afina Pallada – yunan müdriklik ilahəsi) şərəfinə belə adlandırmışlar. 1804-cü ildə Vollaston dağ süxurlarında külçə şəklində palladium tapmış, sonra isə ilk dəfə təmiz palladium külçəsi hazırlamışdır.

Həmin illərdə ingilis kimyaçısı Smitson Tennant (1761-1815) daha iki platin qrupu metalını – iridiumu (*yun.* "iridos" – "göy qurşağı") və osmiumu (*yun.* "osme" – "iy, qoxu"; OsO_4 oksidi xoşagəlməz qoxuya malikdir) almışdır.



Rodium trixlorid kristalları və onun suda məhlulu.



Bürünc qılınc. Saksoniya, Merovinqlər dövrü.



Mis.

HAKİM AİLƏ. Cu, Ag, Au

Mis, gümüş və qızıl insanlar tərəfindən mənimsənilmiş ilk metallardandır. Onlardan qəpik kəsir, məişət əşyaları, əmək alətləri və bərk əşyalar düzəldirdilər.

Zaman keçdikcə gümüş və xüsusilə də qızıl maddi dəyərlərin universal ölçüsünə çevrildi. Digər metallardan qızıl alınması əlkimyanın predmetini təşkil edirdi. Əlkimya insan fikri tarixində ən parlaq səhifə olub müasir kimyaya başlanğıc vermişdir. O dövrdən keçən zaman ərzində insanların həyatı tanınmaz dərəcədə dəyişmişdir, lakin qızıl əvvəlki kimi varlılıq rəmzi və dəyər etalonudur.

MİS

Misin latınca adı – cuprum – Kipr adasının adından götürülmüşdür. Burada artıq b.e.ə. III əsrdə mis mədənləri mövcud idi. Rus dilində misin adı – "med" – yəqin ki, qədim alman dilində misin adı "smida" sözündən yaranmışdır.

Təbiətdə bəzən misin külçələr halında (tapılan külçələrdən ən böyüyünün kütləsi 420 t olmuşdur) tapılmağına baxmayaraq, onun əsas hissəsi sulfid filizlərinin, məs., xalkopiritin (mis kolçedanı) $CuFeS_2$ tərkibinə daxildir. Malaxit mineralına – yaşıl rəngli əsasi mis karbonata $(CuOH)_2CO_3$, ona nisbətən az rast gəlinir.

İlk metallurgiya proseslərində sulfid filizləri yox, məhz, əvvəlcədən yandırılma tələb etməyən malaxit istifadə olunurdu. Reduksiyaedici iştirakında əridilməni filiz və kömürlə doldurulmuş və kiçik quyuya yerləşdirilmiş qablarda aparırdılar. Kömürün natamam yanmasından əmələ gələn karbon(II) oksid malaxit filizini reduksiya edir:

$$2CO + (CuOH)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3CO_2 + 2Cu + H_2O.$$

Bu zaman yaranan temperatur (1100-1200°C) əridilmiş mis ($t_{ər}$=1083°C) almağa imkan verir.

Mis çox yumşaq metaldır, buna görə də b.e.ə. III minillikdən başlayaraq mis məmulatların əvəzinə bürünc – daha bərk və möhkəm məmulatlar istifadə olunmağa başladı. Yəqin ki, bürünc (misin qalayla ərintisi) ilk dəfə təsadüfən, hər iki metalın olduğu filizin işlənməsi zamanı alınmışdır. İki min il ərzində (b.e.ə. I minilliyin əvvəlinə qədər) bürünc əmək alətlərinin istehsalı üçün əsas material olmuşdur. Arxeoloqlar bu dövrü bürünc əsri adlandırırlar.

Təmiz mis elektrik cərəyanını çox yaxşı keçirir, buna görə ondan naqil hazırlayırlar. Bu cəhətdən mis yalnız gümüşdən geri qalır. Misin nikellə ərintisi – konstantan (60% Cu, 40% Ni), əksinə, yüksək müqavimətə malikdir və ondan reostat hazırlayırlar. Bürünc (90% Cu, 10% Sn) və latun (20-80% Cu, qalanı Zn) misdən bərkdir, oksidləşməyə qarşı davamlıdır, kiçik sürtünmə əmsalına malikdir. Onlar kimyəvi maşınqayırmada podşipniklərin, altı dişli çarxların, reduktorların hazırlanması üçün istifadə olunur. Neyzilber (*alm.* "neusilber" – "yeni gümüş") – tərkibi 50% Cu, 25% Zn, 25% Ni olan ərinti – tibbi avadanlığın istehsalında və zərgərlik işində tətbiq olunur. Mis-nikel ərintisi olan melxior (80% Cu, 20% Ni) tibb alətlərinin, qəpiklərin, qabların hazırlanmasında istifadə olunur.



Əgər xlorid turşusu ilə turşulaşdırılmış mis(II) xloridi mis folqa ilə birlikdə qaynatsaq, tezliklə məhlulun mavi rəngi itəcək və ondan rəngsiz mis(I) xlorid kristalları ayrılmağa başlayacaq: $CuCl_2 + Cu = 2CuCl$.

Mis qalvanoplastikada – metalın gips formanın səthində elektrolitik çökməsi yolu ilə müxtəlif əşyaların dəqiq metallik surətlərinin alınmasında tətbiq olunur.

Hər il dünyada təqribən 10 mln ton mis alınır və bu metala olan tələbat daim artır. XXI əsrin əvvəlində dünyada yaxın gələcəkdə misin tükənəcəyi müəyyən olundu, bu metala tələb yüksəkdir, onun ehtiyatları isə tükənəndir. Vəziyyətdən çıxmaq üçün mis digər metallarla, məs., dəmir və alüminium ərintisi ilə əvəz olunmalıdır.

Özünün yarımqrup üzrə qonşularından – qızıldan və gümüşdən fərqli olaraq mis oksigenlə bilavasitə reaksiyaya girir. Havada qızdırıldıqda mis əşyalar mis oksid CuO qatı ilə örtülərək qaralır. 1000°C-dən yüksək temperaturda isə digər oksid Cu_2O əmələ gəlir.

Havada uzun müddət qaldıqda mis $2Cu+O_2+H_2O+CO_2=(CuOH)_2CO_3$ reaksiyası üzrə əmələ gələn malaxit təbəqəsi ilə örtülür. Bürünc heykəllərin və Qərbi Avropa şəhərlərindəki evlərin köhnə damlarının rəngi məhz bu maddənin yaranması ilə əlaqədardır.

Gərginlik sırasında mis hidrogendən sağda durur, buna görə də yalnız oksidləşdirici turşularla reaksiyaya girir; məs., nitrat və qatı sulfat turşuları ilə. Yalnız yodid turşusu müstəsnalıq təşkil edir. O mislə reaksiyaya girərək hidrogen ayırır və çox davamlı mis(I) kompleksi əmələ gətirir: $H[CuI_2]$.

Yəqin ki, misin ən məşhur birləşməsi mis kuporosu və ya mis(II) sulfat kristalhidratıdır: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Qədimdə bu maddəni (onu "vitriol" adlandırırdılar) yağış zamanı mis mədənlərində əmələ gələn məhlulların kristallaşması zamanı alırdılar. Vitriol dərinin qaraldılması üçün, tibdə və rəngli şüşə istehsalında



Qədim Praqanın damları. Nəm havada mis parlaq-yaşıl rəngli əsasi karbonat $(CuOH)_2CO_3$ qatı ilə örtülür.

MALAXİT

Təbiətdə malaxit mis filizlərinin karbonat süxurları: əhəngdaşı, dolomit və s. ilə qonşu olduğu yerlərdə yaranır. Oksigen və karbon qazının həll olduğu yeraltı suların təsirilə filizdə olan mis məhlula keçir. Bu məhlul yavaş-yavaş məsaməli əhəngdaşından süzülərək onunla qarşılıqlı təsirdə olur və əsasi mis karbonat-malaxit əmələ gətirir. Adətən mineralın təbii əmələgəlmə prosesi çox yavaş prosesdir. Lakin bəzən minerallarn kristalları az qala bitkilər kimi intensiv sürətlə böyüyür. Laboratoriya tədqiqatları göstərmişdir ki, malaxit sutkada 10 mkm sürətlə böyüyə bilər. Bu o deməkdir ki, əlverişli şəraitdə 10 sm qalınlığında malaxit 30 ildən az müddətdə əmələ gələ bilər. Ən böyük malaxit mineralını (kütləsi 250 t) 1835-ci ildə Uralda tapmışlar. Süni malaxit almaq üçün hidrotermal sintezdən istifadə etmək lazımdır (*yun.* "hidor" – "su" və "termos" – "isti"). Bu proses yerin təkində minerallarn əmələ gəlməsini modelləşdirir. O suyun yüksək temperaturda (500°C-ə qədər) və çox yüksək təzyiqdə (3000 atm-ə qədər) adi şəraitdə praktiki olaraq həll olmayan maddələri, məs., əsasi mis karbonatı həll etmək qabiliyyətinə əsaslanır.



Malaxitin çoxlu növləri mövcuddur.



K.V.Şeyele ağ arsenin As_2O_3 mis kuporosu məhluluna təsirindən yaşıl mis arsenit çöküntüsü $CuHAsO_3$ almışdır. Əvvəllər onu şveynfurt yaşılı $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ ilə yanaşı, yaşıl piqment kimi (Şeyele yaşılı) istifadə edirdilər. Hər iki maddə qüvvətli zəhərdir. $Cu_2(CH_3COO)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$ boyası onlara nisbətən daha təhlükəsizdir.



Mis(II) duzlarının suda məhlulları mavi rənglidir. Bu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ionlarının rəngidir.

Bəzi molyuskalarda qanda oksigen daşıyıcısı rolunu missaxlayan zülal – hemosianin oynayır. Onun oksidləşmiş forması göy rənglidir, reduksiya olunmuş forması isə rəngsizdir.

tətbiq olunurdu. Bizim dövrümüzdə mis kuporosu kənd təsərrüfatında bitki zərərvericilərilə mübarizədə istifadə olunur. O bu cəhətdən daha zəhərli duzu – şveynfurt yaşılını $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ sıxışdırıb aradan çıxarmışdır.

Mis orqanizmlərin həyat fəaliyyəti proseslərində vacib rol oynayır – o üzvi birləşmələrin oksidləşmə reaksiyalarında iştirak edən bəzi fermentlərin tərkibinə daxildir. Mis saxlayan ferment sitoxromoksidaza toxumaların tənəffüsü proseslərini kataliz edir. Tərkibinə mis daxil olan zülallar karbohidrat mübadiləsinə, yağların sintezinə, P və B vitaminlərinin əmələ gəlməsinə təsir göstərir. İnsanın misə olan gündəlik tələbatı 2-3 mq-a yaxındır. Bu elementlə süd və maya xüsusilə zəngindir. Lakin böyük miqdarlarda mis birləşmələri zərərlidir: 2 q mis kuporosunun orqanizmə daxil olması ölümlə nəticələnə bilər.

GÜMÜŞ

Gümüşün latınca adı – Argentum – bu metalın rəngi ilə əlaqədardır: bu söz *yun.* "arqos" – "ağ", "parlaq" sözündən yaranmışdır. Alimlər belə hesab edirlər ki, rusca "serebro" sözü "serp" (oraq) sözündən yaranmışdır ("serp lunı" – təzə doğulmuş Ayın forması orağa bənzəyir). Gümüşün parıltısı sirli Ay parıltısını xatırladırdı və əlkimyaçılar da elementin simvolu kimi ay işarəsindən istifadə edirdilər.

Ön Asiyada tapılmış ən qədim gümüş məmulatları b.e.ə. V minilliyə aid edilir. Onlar külçə şəklində gümüşdən hazırlanmışdır. Belə külçələr bəzən açıq-sarı rəngdədir, çünki onlar təmiz gümüş yox, onun qızılla ərintisindən ibarətdir (yunanlar onu "elektron" və ya "elektrum" adlandırırdılar). Gümüş külçələr çox az tapılır (onlara qızıl külçələrə nisbətən beş dəfə az rast gəlinir), buna görə də təəccüblü deyil ki, b.e.ə. I minilliyin sonuna qədər gümüş bütün qalan metallardan, hətta qızıldan da baha olmuşdur. Vəziyyət yalnız, təqribən b.e.ə. VI əsrdə qədim ustalar qurğuşun filizlərindən gümüşü ayırmağı öyrəndikdən sonra dəyişdi.



Gümüş.



▸ Pol de Lamerinin hazırladığı qab. 1726-1727-ci illər. Gümüş, döymə, kəsmə. Ermitaj.

Qurğuşunun bəzi sulfid filizləri, məs., qalenit PbS böyük miqdarlarda gümüş sulfid Ag_2S qarışıqları saxlayır. Belə filizi havada yandırdıqda PbS oksidə Pb_3O_4 çevrilir, gümüş isə sərbəst şəkildə ayrılır:

$$Ag_2S + O_2 \xrightarrow{600°C} 2Ag + SO_2\uparrow.$$

Bizim dövrümüzdə gümüşün əsas kütləsini qurğuşun-sink və mis-sulfid filizlərinin işlənməsi zamanı alırlar. Bəzən belə filiz cəmi 0,15-0,25% Ag saxlayır. Qurğuşun-sink filizindən ayrılmış maye metal iki təbəqəyə ayrılır: yuxarı təbəqədə qurğuşun, aşağı təbəqədə gümüş qarışığı ilə birlikdə sink olur. Bu təbəqənin qızdırılması zamanı uçucu sink buxar halında qovulur, gümüş isə qalır.

Gümüş-parlaq, gümüşü-ağ rəngli metaldır ($t_{ər}$=962°C), döyüləbilən və plas-

Plomb hazırlamaq üçün gümüş ərintiyə civə əlavə edirlər və qarışığı sürtərək qarışdırırlar. Plomb sıxıldıqdan sonra onda 40% civə qalır. Lakin bu civə təhlükəli deyil. O davamlı intermetallik birləşmələrin – Ag_2Hg_3, Sn_7Hg və s. tərkibinə daxildir.

GÜMÜŞ NƏ VAXT "TÜPÜRÜR"

Gümüşün oksigenlə bilavasitə reaksiyaya girməməsinə baxmayaraq, o özündə bu qazın böyük miqdarını həll edə bilər. Oksigenin bərk gümüşdə həll olması 450°C temperaturda maksimaldır. Bu temperaturda bir həcm metal 5 həcm oksigen uda bilər. Maye metalda isə bundan xeyli artıq (1 həcm gümüşdə 20 həcmə qədər) oksigen həll olur.

Bu proses qədimdən məlum olan gözəl (və təhlükəli) hadisə ilə – gümüşün ətrafa səpələnməsilə müşayiət olunur. Bu hadisənin səbəbi belədir. Maye gümüş bərkidikdə (962°C temperaturda), əvvəlcə bir qayda olaraq, metalın üst təbəqəsi bərkiyir. Səthdə qabıq əmələ gəlir və onun altında hələ maye gümüş yerləşir. Əgər ərinmiş metal çoxlu oksigen udubsa, bərkimə qazın ayrılması ilə müşayiət olunur. Ayrılan oksigenin təzyiqi altında qabıq parçalanır və gümüşün partlayışla səpələnməsi baş verir, elə bil gümüş "tüpürür".

"BƏZİ AĞIR VƏ İŞIQLI DAŞLAR..."

Mərkəzi Avropadakı – Filiz, Qars dağları və bundan başqa Bogemiya və Saksoniyanın dağları qədim zamanlardan zəngin yeraltı sərvətlərlə məşhurlaşmışlar. Burada dəmir, qızıl, qalay, mis, kükürd, arsen, daş kömür və bir çox digər faydalı qazıntılar çıxarılırdı. Qədimdən bu yerlər məşhur gümüş mədənləri idi. 1518-ci ildən 1907-ci ilə qədər Ioaximstal (Çexiyada indiki Yaximov) şəhəri yaxınlığında yerləşmiş yataqdan çıxarılmış gümüşdən milyonlarla qəpik kəsilmişdir. Əvvəllər onlar elə də adlanırdılar – "ioaximstalerlər". Sonralar bu ad Avropada sözün birinci hissəsi hesabına "taler", Rusiyada isə sözün ikinci hissəsi hesabına "yefimka" sözünə qədər qısalmışdır. Taler ən məşhur böyük gümüş qəpik olub, bütün Avropada işlənirdi. Dolların adı da məhz onun adından yaranmışdır.

Almaniyanın gümüş mədənləri də çox zəngin olmuşdur. Burada alınan metaldan nəhəng güldanlar və yüzlərlə insan üçün nəzərdə tutulmuş mətbəx servizləri hazırlayırdılar. Bunların hər birinə tonlarla gümüş sərf olunurdu! Əfsanəyə görə yataqlardan birini alman imperatoru I Otton (912-973) və onun ovçusu kəşf etmişlər. Bu əfsanəni Lomonosov aşağıdakı kimi təsvir etmişdir: "Bu hökmdar Qars dağlarında olduqda vaxtının çoxunu ovda keçirirdi və bir dəfə özünün Rammel adlı ovçusunu orada olan meşəyə, vəhşi heyvanları ovlamağa göndərdi. Ovçu heyvanların dalınca dağa qədər getdi (indi bu dağda çoxlu sayda mədənlər var), lakin at üstündə dağda gəzmək çətin olduğundan o, atı ağaca bağlayıb ova piyada getdi. Geriyə – atın yanına qayıtdıqda isə gördü ki, o dırnaqları ilə yeri eşib və oradan ağır və parlaq daşlar çıxarıb. Rammel bu daşları götürüb imperatora göstərdi. İmperator onların tərkibində metal olduğuna əmin olduqdan sonra, həmin yerdə zavod təsis etməyi əmr etdi. Həmin dağ isə indiyə qədər ovçunun adı ilə Rammelsberq adlanır".



Freyberqdən (Saksoniya) gümüş sapvari külçə.

Amerikanın kəşfindən sonra müasir Peru, Çili, Meksika, Boliviya ərazisində çoxlu gümüş külçələri tapılmışdır. Çilidə tapılan və lövhə formasında olan külçələrdən birinin çəkisi 1420 kq olmuşdur. Amma Kanadanın Ontario əyalətində tapılan və "gümüş səki" adlanan 30 m uzunluqlu külçə "çempion" sayılır. Ondan 20 t təmiz gümüş əridilmişdir.

Lomonosov təbii gümüşün xarici görünüşünü gözəl təsvir etmişdir: "İkinci yüksək metal gümüş adlanır. Onun rəngi o qədər ağdır ki... yəni gümüş o qədər təmizdir ki, uzaqdan təbaşir kimi ağarır... Yer kürəsində tez-tez saf halda, əsasən də yarpaqlarda və ya saçlarda nazik və qıvrım simə bənzər halda, nadir hallarda isə qeyri-adi nəhəng qaya daşlarında rast gəlinir".

Gümüş duzlarının əksəriyyəti suda az həll olur. Yalnız nitrat $AgNO_3$, asetat CH_3COOAg, perxlorat $AgClO_4$ və flüorid AgF yaxşı həll olur.

tikdir, asanlıqla işlənməyə məruz qalır, metallar arasında ən yaxşı istilik və elektrik keçiricisidir. Qədim dövrlərdə ondan qəpiklər, güldanlar, zərgərlik məmulatları hazırlayırdılar, çox incə gümüş lövhələrlə mücrüləri və paltarları bəzəyirdilər. Rusiyada gümüşdən kilsə qablarını, ikonaların çərçivələrini hazırlayırdılar. Qadınlar gümüş saplarla paltarlar üzərində naxışlar salırdılar. İndiki dövrdə gümüşün tətbiqi yalnız zərgərliklə məhdudlaşmır – ondan güzgülərin, elektrik kontaktlarının, akkumulyatorların hazırlanmasında, stomatologiyada (amalqama plomblarını 65% Ag, 6% Cu, 4% Zn, 25% Sn saxlayan ərintidən hazırlayırlar) istifadə edirlər.

Gümüş oksigenlə oksidləşmir, lakin Böyük Pliniyin sözlərinə görə, "müalicəvi sulardan və duzlu küləklərdən turqunlaşır" və səthi gümüş sulfid təbəqəsi ilə örtülür: $4Ag+2H_2S+O_2=2Ag_2S+2H_2O$.

Gərginlik sırasında gümüş hidrogendən sağda yerləşir, buna görə də yalnız oksidləşdirici turşularla, ən asan isə nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olur:

$Ag+2HNO_3(qatı)=AgNO_3+NO_2\uparrow+H_2O$.

Gümüş nitrat (lyapis, cəhənnəm daşı) suda yaxşı həll olur (20°C-də 100 q suda 228 q $AgNO_3$ həll olur) və gümüşün digər birləşmələrinin alınması üçün başlanğıc maddə rolunu oynayır. 290°C-də əriyir, 300°C-yə qədər qızdırıldıqda isə gümüş əmələ gətirməklə parçalanır:

$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$. Lyapis dəriyə büzüşdürücü təsir göstərir, ondan tibdə lyapis qələmləri şəklində istifadə edirlər.

Gümüş hidroksid AgOH qüvvətli əsasdır, lakin o qədər davamsızdır ki, $AgNO_3$ məhluluna qələvilə təsir etdikdə AgOH yox, qonur rəngli Ag_2O çöküntüsü əmələ gəlir. Ag_2O çöküntüsünün

GÜMÜŞ MİNASI. BÜRÜNC ÜZƏRİNDƏ PAXIR

Bəzən gümüş məmulatların üzərini mina təbəqəsi ilə – Ag_2S – gümüş sulfid təbəqəsi ilə örtürlər. Qalınlığından və alınma üsulundan asılı olaraq minanın rəngi məxməribozdan qaraya qədər dəyişir.

Gümüş minası texnikasında hazırlanmış əşyalar və zərgərlik məmulatları ilə Böyük Ustyuq şəhərinin ustaları məşhurlaşmışlar. Minanın alınması üçün usta xüsusi qarışıq – kükürd bişməsi hazırlamalıdır. Bu maddə kalium tiosulfatla kalium polisulfidlərinin qarışığından ibarət tozdur. Kükürd bişməsi kükürdün potaşla 1:1,5 kütlə nisbətində qarışığının əridilməsi zamanı yaranır:

$$4K_2CO_3 + 14S + O_2 = 2K_2S_5 + 2K_2S_2O_3 + 4CO_2.$$

Əşyanın mina ilə örtülməsinin ənənəvi üsulu, üzərində iynə ilə rəsm cızılmış məmulatın səthinə kükürd bişməsinin çəkilməsindən ibarətdir. Kükürd bişməsi naqqaş iynəsi ilə şırımların içərisinə doldurulur. Əşyanın qızdırılması zamanı o əriyərək gümüşlə birləşir və şırımları qara rəngə boyayır. Sonra əşyanın səthini səliqə ilə, metal parıltısı alana qədər cilalayırlar.

Digər minalama metoduna əsasən gümüş əşya 60-70°C-ə qədər qızdırılmış kükürd bişməsi məhluluna salınır. Əgər bütün əşyanı yox, yalnız onun bir hissəsini minalamaq tələb olunursa, onda kükürd bişməsini fırça vasitəsilə qızdırılmış gümüş əşya üzərinə ehtiyatla çəkirlər.

Böyük Pliniyin yazdığına görə, gümüş minasını hələ Qədim Misirdə hazırlaya bilirdilər. Pliniy "Təbii tarix" kitabında belə yazmışdır: "Misirdə gümüşü boyayırlar, daha doğrusu, üzərinə naxış vururlar. Bu aşağıdakı kimi aparılır: gümüşlə üçdə bir hissə Kipr misi və gümüşün özü qədər kükürd külçəsi qarışdırılır və ağzı gil qapaqla örtülmüş gil qabda əridilir; əridilməni qapaq özü açılana qədər aparmaq lazımdır".

Gümüşün səthini qaraltmaqdan başqa, onu müxtəlif rənglərlə də boyamaq olar. Əgər gümüş əşyanı, 10 q kalium-yodidi 10 ml suda həll edərək sonradan 30 ml qatı sulfat turşusu əlavə etməklə hazırlanmış qaynayan məhlulda bir neçə dəqiqə saxlasaq, onun üzəri yaşımtıl-boz rəng alır. Metal gümüş yodidin nazik təbəqəsilə örtülür və həmin təbəqə də əşyaya yaşımtıl-boz rəng verir. Bu qat işıqda parçalanaraq çox xırda gümüş hissəcikləri yaradır ki, bunlar da səthi boyayır.

Mis və bürünc əşyaların səthinə paxırın çəkilməsi də xüsusi maraq doğurur. Paxır dedikdə, həm metalı korroziyadan qoruyan, həm də onu müəyyən rəngə boyayan nazik təbəqə nəzərdə tutulur.

Paxırın çəkilməsi üçün səthi yağlardan, tozdan və korroziya məhsullarından tam təmizləmək lazımdır. Oksid təbəqələrini götürmək üçün əşyanı turşu məhlulları ilə işləyirlər. Sonra onu mütləq su ilə yumaq lazımdır. Paxır çəkilməsinin ən asan yolu əşyanın xüsusi hazırlanmış məhlula salınmasıdır.

Qızılı-qəhvəyi rəng almaq üçün bir litr suda 20 q mis kuporosu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ və 5 q kalium permanqanat həll edilir, əşya bu məhlulda 4-5 dəqiqə saxlanır, sonra çıxarılır və səthi quru parça ilə cilalanır. Qaynama temperaturuna qədər qızdırılmış eyni məhluldan istifadə etməklə tünd-qəhvəyi rəngli paxır almaq olar.

Bozumtul-qara və tünd-qəhvəyi rəngli paxır almaq üçün kükürd bişməsi məhlulundan da istifadə etmək olar. Mis və ya bürünc əşyaları 20 q ammonium-karbonat $(NH_4)CO_3$ və 2 q ammonium-xloridin NH_4Cl 100 ml suda məhluluna saldıqda tutqun yaşıl rəngli paxır əmələ gəlir. Kimyəvi tərkibinə görə belə paxır malaxitə – əsasi mis(II) karbonata $(CuOH)_2CO_3$ yaxındır.

MDU-nun 250-illiyinə həsr olunmuş gümüş pulda bir unsiya 900 əyarlıq gümüş var.



GÜMÜŞ TİBDƏ

Gümüş qədim zamanlardan müxtəlif xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunur. Bizim dövrümüzdə tibbi praktikada gümüş-nitrat və gümüşün kolloid məhlulları – kollarqol və protarqol tətbiq olunur. Bu məhlullarda gümüş çox xırda bərk hissəciklər şəklində olur. Onların çökməməsi üçün preparata xüsusi stabilləşdirici əlavələr daxil edilir. Kollarqolda bu, yumurta zülalı – albumindir. Quru kollarqol 75%-ə yaxın gümüş saxlayan göy rəngli tozdur. Kollarqol və protarqol sulu məhlullar və mazlar şəklində yuxarı nəfəs yollarının zədələnmiş selikli qişalarının yağlanması üçün, göz dərmanlarında, irinli yaraların yuyulması üçün, qızıl yel xəstəliyində və s. tətbiq olunur.

Gümüş nitratın istifadəsi birinci növbədə onun antimikrob aktivliyilə müəyyən olunur. Kiçik qatılıqlarda preparat büzüşdürücü və iltihab əleyhinə təsir göstərir, daha qatı məhlullarda isə toxumaları yandırır. Bir hissə gümüş-nitratla iki hissə kalium-nitratın qarışığı "lyapis" adlanır və dərini yağlamaq üçün istifadə olunur.

Gümüşün kiçik qatılıqlarının içməli suya bakterisid təsir göstərməsi hamıya məlumdur. Milyardda 10-30 hissəyə qədər bu metal ionu olduqda (yəni bir ton suda 10-30 mq qədər) bakteriyaların və digər mikroorqanizmlərin böyüməsi dayanır. Eyni zamanda 50 mq/ton gümüş saxlayan suyu sağlamlığa heç bir ziyan olmadan içmək olar, bu zaman onun dadı dəyişmir. Buna görə də gümüş əsaslı preparatlar içməli suyun sterilləşdirilməsi üçün get-gedə daha geniş istifadə olunur (məişət filtrlərinə adətən "gümüşlə örtülmüş" aktiv kömür yerləşdirirlər, o suya bu metalın kiçik dozalarını ötürür). Su hövzələrində su, adətən xlorla dezinfeksiya edilir. Lakin onu gümüş bromidlə doydurmaq təklif olunmuşdur. 60 mq/m^3 gümüş saxlayan doymuş AgBr məhlulu insan sağlamlığı üçün təhlükəsizdir, mikroorqanizm və yosunlara isə məhvedici təsir göstərir. Suyun az həll olan gümüş duzları ilə doydurulmasından başqa, metalın elektroliz yolu ilə aktiv həll olmasından da istifadə edilir, bu suda gümüş ionlarının qatılığını dəqiq tənzimləməyə imkan verir.

Ag^+ ionlarının çox kiçik qatılıqlarının bakterisid təsiri onunla izah olunur ki, onlar mikrobların həyat fəaliyyətinə qarışaraq, bioloji katalizatorların – fermentlərin işinə mane olur. Gümüş ionları fermentin tərkibinə daxil olan aminturşu – sisteinlə reaksiyaya girərək onun normal işini pozur. Bəzi ağır metalların, məs., mis və ya civənin ionları da analoji təsir göstərir, lakin onlar gümüşə nisbətən çox toksikdir və ən əsası, onların xloridləri suda yaxşı həll olur və buna görə də insanların sağlamlığı üçün təhlükəlidir. Gümüşün istənilən duzu isə insan orqanizmində xloridə çevrilir, onun suda həll olması isə otaq temperaturunda 2 mq/l-dən azdır.

Lakin, çox vaxt olduğu kimi, kiçik dozalarda faydalı olanlar böyük miqdarda məhvedici olur. Gümüşdə bu hal istisna deyil. Belə ki, heyvanların bədəninə böyük qatılıqda gümüş ionlarının daxil edilməsi immunitetin azalmasına, qan-damar, baş və onurğa beyninin sinir toxumalarında dəyişikliyə, dozanın daha da artırılması isə qaraciyər, böyrək və qalxanabənzər vəzinin xəstəliklərinə səbəb olur. Gümüş preparatları ilə zəhərlənmə zamanı insanların psixikasında ağır pozuntu halları qeydə alınmışdır. Xoşbəxtlikdən 1-2 həftədən sonra orqanizmə daxil edilmiş gümüşün cəmi 0,02-0,1%-i qalır, qalan hissə isə bədəndən çıxır.

Uzun illər ərzində gümüş və onun duzları ilə işləyənlər arqiriya xəstəliyinə tutula bilər: orqanizmə daxil olan gümüş yavaş-yavaş birləşdirici toxumada, böyrək, onurğa beyni və dalaqda kapillyarların divarlarında yığılır. Gümüş dəridə və selikli qişalarda toplanaraq onlara bozumtul-yaşıl və ya mavi rəng verir. Bu, bədənin işığın təsirinə məruz qalan açıq hissələrində xüsusilə aydın görünür.

Arqiriya çox yavaş inkişaf edir: dərinin çox tündləşməsi yalnız on illər keçdikdən sonra müşahidə olunur. Onun əvvəlki rəngini qaytarmaq artıq mümkün olmur. Arqiriya zamanı insan heç bir ağrı və narahatlıq hiss etməyə bilər (əlbəttə, əgər gözün buynuz qişası və göz bülluru zədələnməyibsə), buna görə də onu yalnız şərti olaraq xəstəlik adlandırırlar. Burada hətta bir müsbət cəhət də var – arqiriya infeksion xəstəliklərin qarşısını alır: insan gümüşlə o dərəcədə "hopdurulmuş" olur ki, o, orqanizmə düşən bütün xəstəliktörədən bakteriyaları məhv edir.

ƏGƏR İRSİ GÜMÜŞ QARALIBSA

Havada uzun müddət saxlandıqda gümüş əşyalar (qaşıqlar, bəzək əşyaları) qaralır – çox nazik gümüş-sulfid təbəqəsi ilə örtülür:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O.$$

Əşyaya əvvəlki parıltını qaytarmaq üçün əmələ gəlmiş sulfid təbəqəsini təmizləmək lazımdır. Bunu kimyəvi yolla etmək olar. Üsullardan birinə görə əşyanı alüminium qabda və ya içərisinə alüminium qırıntıları (məftil, folqa) daxil edilmiş hər hansı digər qabda, soda məhlulunda qaynadırlar. Sodanın hidrolizi zamanı yaranan qələvi mühitdə alüminium gümüşü metala qədər reduksiya edir:

$$3Ag_2S + 2Al + 5NaOH + 3H_2O = 6Ag\downarrow + 2Na[Al(OH)_4] + 3NaHS.$$

Qədim zamanlarda qaralmış gümüş əşyaları bir neçə dəqiqəyə kalium sianid KCN məhluluna salırdılar. Hazırda bərpaçılar zəhərli sianiddən istifadə etmirlər: onu kalium-rodanid KSCN və ya ammonium-rodanid NH_4SCN ilə əvəz edirlər. Bu maddələrin hər ikisi Ag^+ ionları ilə davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir, məs., $K[Ag(SCN)_2]$.

Gümüş əşyaların səthini təmizləmək üçün effektiv vasitə tiokarbamidin $NH_2–C(S)–NH_2$ su-spirt məhlulunun xlorid və ya ortofosfat turşusu ilə qarışığıdır. Bura hər hansı səthi aktiv maddə, məs., az miqdarda yuyucu toz əlavə etmək də məsləhət görülür.

Zərgərlik işində istifadə olunan gümüş, təmiz metal yox, gümüşün mislə ərintisidir. Mis qarışığı bəzən gümüş əşyalara sarımtıl rəng verir. Bunun qarşısını almaq üçün zərgərlər belə ərintiləri ağardırlar: əşyaları havada 600°C-ə yaxın temperaturda közərdirlər. Gümüş oksigenlə reaksiyaya daxil olmur, səthdə yerləşən mis atomları isə oksidləşərək misli oksid CuO əmələ gətirir. Bundan sonra otaq temperaturuna qədər soyudulmuş məmulatı 5-10 faizli sulfat turşusu məhluluna salırlar. Mis oksid həll olan $CuSO_4$-ə çevrilir, məmulatın səthi isə gümüşlə zənginləşir. Lakin bu əməliyyatın dəfələrlə təkrar edilməsi gümüş əşyanın deformasiyasına səbəb ola bilər. Buna görə də bir sıra hallarda əşyaların səthini ağartmaq üçün onları sulfat turşusu ilə turşulaşdırılmış kalium permanqanat $KMnO_4$ və ya kalium persulfat $K_2S_2O_8$ məhluluna salırlar. Zərgərlik əşyalarını təmizlədikdə yadda saxlamaq lazımdır ki, turşulaşdırılmış məhlullar emalların, qiymətli və yarımqiymətli daşların, şüşənin səthinin keyfiyyətini pisləşdirə bilər. Bu halda natrium-tiosulfat məhlulundan istifadə etmək məqsədəuyğundur.

ammonyak məhlulu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn rəngsiz məhlul, $Ag_2O+2NH_3+H_2O=2[Ag(NH_3)_2]OH$, hələ XVII əsrdə gümüş güzgülərin hazırlanması üçün istifadə olunurdu.

1727-ci ildə alman alimi İohann Henrix Şultse (1687–1744) gümüşün bəzi duzlarının, məs., AgCl-in işıqda parçalanaraq metal əmələ gətirməsini kəşf etmişdir. AgI və AgBr-də bu proses daha asan gedir – onlar ağ-qara fotoplyonkaların emulsiyasının tərkibinə daxildir.



QIZIL

Əsrlər boyu qızılın parıltısı insan acgözlüyü doğurmuş, macəraaxtaranları uzaqlara cəlb etmiş, qanlı müharibələrə səbəb olmuşdur. Böyük Pliniy yazırdı: – "Ah, onu tamamilə həyatdan çıxarmaq mümkün olsaydı!" Hələ çox qədim zamanlarda metalın qızılı rəngi insan şüurunda Günəşin rəngi ilə assosiasiya olunurdu. Belə ki, fikirlərdən birinə görə metalın rusca adı "solntse" (günəş) sözündən yaranmışdır. Elementin adı *lat.* "aurum" – "sarı" deməkdir.

Havada saxlandıqda dəyişməyən, paslanmayan qızıl əbədilik rəmzi idi. Əlkimyaçılar onu metalların şahı, maddələrin ən mükəmməli adlandırırdılar. Qeyri-nəcib metalların qızıla çevrilməsi bir çox orta əsr alimlərinin arzusu idi. Maraqlıdır ki, bu gün belə çevrilmə nüvə reaksiyalarının köməyi ilə baş verə bilər, lakin

MÜHƏNDİS QARİNİN SƏHVİ

A.N.Tolstoyun məşhur "Mühəndis Qarinin hiperboloidi" romanının qəhrəmanı yerin dərinliklərində "qızıl qat" tapmaqla varlanmaq ümidində idi. Kulminasiya anı çox geniş təsvir olunmuşdur... Gəlin oxuyaq.

"Qarin, Çermak və mühəndis Şefer liftlə əsas şaxtanın dərinliyinə enirdilər...

...Dairəşəkilli meydançada mühafizə sisteminin daxilində duran Qarin qeyri-adi hadisəni müşahidə edirdi. Yuxarıdan, qazları toplayan qıfdan civə yağışı yağmağa başladı. Hiperboloidin işini dayandırmaq lazım gəldi. Şaxtanın dibində dondurulma azaldıldı. Çömçələr olivini keçmişdi və indi təmiz civə yığırdılar. Mendeleyev cədvəlinə görə civədən sonra növbəti – səksən birinci element tallium metalı idi. Qızıl isə (atom kütləsinə – 197,2 və nömrəsinə görə – 79) cədvəldə civədən əvvəl gəlirdi.

Fəlakət baş verdiyini və xüsusi çəkiyə görə yerləşmiş metal təbəqələri arasında qızılın olmadığını yalnız Qarin və mühəndis Şefer anlayırdılar. Bu fəlakət idi!

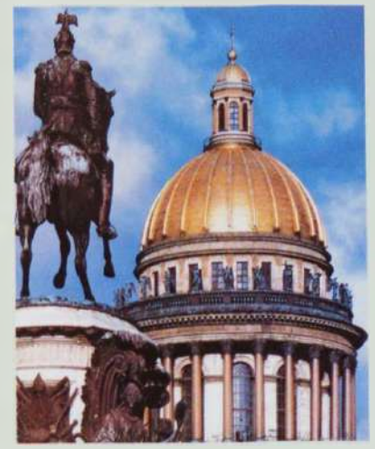
Qarin başını aşağı saldı. O hər şey gözləyirdi, lakin belə aciz sonluğun olmasını yox... Şefer dalğın halda əlini ovucu yuxarı şəkildə irəliyə uzadaraq qıfdan tökülən civə damcılarını tutmağa başladı. Birdən o, Qarinin qolundan tutub asma pilləkənə tərəf çəkdi. Onun sümüklü, uşaq sadəlövhlüyünə malik sifəti sevincdən işıq saçırdı.

– Bu qızıldır! – o gülə-gülə qışqırdı. – Biz sadəcə qoyunuq... Qızıl və civə yanaşı qaynayır. Nə alınır? Civəli qızıl!.. Baxın! – O ovcunu açdı, orada maye damcıları var idi. – Civənin rəngi qızılıya çalır. Burada doxsan faiz təmiz qızıl var!

Qızıl, neft kimi, özü yerdən çıxırdı... Şaxtadan şimal-şərqə təcili olaraq civə borusu tikilirdi. Böyük hiperboloidin gülləsinə birləşən qalanın sol hissəsində sobalar tikilir və fayans tigellər düzəldilirdi. Burada qızıl buxarlandırılmalı idi.

Qarin ilk vaxtlar sutkalıq qızıl istehsalını on min puda, yəni sutkada yüz milyon dollara çatdırmaq fikrində idi".

Maraqlıdır ki, roman yazıldığı vaxt bir qram qızıl 60 sentdən bir qədər baha idi, 2006-cı ilin mayında isə təxminən 20 dollardır. Lakin kimyaçıya yazıçının buraxdığı səhvlər daha maraqlıdır. Onlardan biri o dəqiqə nəzərə çarpır: qızıl və civə "yanaşı qaynamır". Civənin qaynama temperaturu metallar arasında ən aşağıdır (cəmi 357°C), qızılda isə o 2880°C-yə bərabərdir.



Peterburqdakı İsaakiev baş kilsəsindəki gümbəz civənin hesabına qızıl suyuna salınmışdır.

Digər səhvə yalnız Tolstoyun əsərində deyil, bəzən hətta xüsusi ədəbiyyatda da rast gəlinir. Nəyə görəsə belə hesab olunur ki, qızıl civədə yaxşı həll olur.

Yəqin ki, bu, qızılın qədimdə civə üsulu adlanan üsulla alınması ilə bağlıdır. Məsələ ondadır ki, civə bir çox metalları yaxşı isladır (lakin heç də həmişə həll etmir. O cümlədən qızılı da yaxşı isladır (suyun şüşəni islatması, lakin həll etməməsi kimi). Üyüdülmüş qızılsaxlayan süxuru civə ilə işləyirdilər, bu zaman qızıl hissəcikləri görünmədiyindən hesab olunurdu ki, metal həll olub. Sonra civəni qovurdular, qızıl isə qovma qurğusunda qalırdı. Bu metodun çatışmayan cəhətləri – civənin yüksək zəhərliliyə malik olması və qızılın tam ayrılmamasıdır: onun çox kiçik hissəcikləri civə ilə yaxşı islanmır.

Qızılın civədə həqiqi həll olması kifayət qədər dəqiqliklə hələ XIX əsrin ortalarında ölçülmüşdür və cəmi 0,14%-ə bərabər olmuşdur (müasir qiymət 20°C-də 0,126%- dir).

Digər tərəfdən, civə qızılla kimyəvi birləşmələr AuHg, Au_2Hg və Au_3Hg (otaq temperaturunda bərk maddələrdir) əmələ gətirir, bunların tərkibində qızılın miqdarı kifayət qədər çoxdur; qızılın miqdarı yüksək olduqda isə onun civə ilə bərk məhlulları – amalqamalar əmələ gələ bilər. Doğrudur belə birləşmələrin əmələ gəldiyi kimyəvi reaksiyalar adi şəraitdə çox yaxşı gedir. Əlbəttə, qızıl və civənin nə kimyəvi birləşmələrini, nə də bərk məhlullarını Qarinin etmək istədiyi kimi nə "səthdən çömçə ilə yığmaq", nə də "civə borusu" ilə aparmaq olmaz. Digər geniş yayılmış səhv – əşrəfi hazırlamaq üçün istifadə olunan qızılın bu metalın ən təmiz forması hesab olunmasıdır. Kimyəvi təmiz qızıl sarı rənglidir. Qarışıqlar onu çox müxtəlif – ağdan yaşıla qədər rəngləyə bilər. Məs., əşrəfi (qırmızı) rəngi qızıl ərintidə müəyyən miqdar mis olduqda alınır. 1905-ci ildə U.N.Yujakovun redaksiyası altında nəşr olunmuş ensiklopediyada deyilir: "Əşrəfi qızıl – qızılın mislə 9:1 nisbətində ərintisidir, qəpik kəsmək üçün istifadə olunur". V.İ.Dalın lüğətində də təxminən eyni yazıya rast gəlirik: "Qırmızı qızıl mislə, ağ qızıl gümüşlə ərintidir".



Qızıl folqa.

süni qızıl təbii qızıldan çox baha olur. Civənin ^{196}Hg izotopunun neytronlarla şüalanması nəticəsində alınmış belə qızıl nümunəsi Çikaqoda Elm və sənaye muzeyində saxlanılır. Əlkimyaçılar qızılın özünün nüvə reaksiyalarında təbiətdə praktiki olaraq mövcud olmayan elementlərin – fransium və astat izotoplarının alınması üçün xammal kimi istifadə olunmasını bilsəydilər daha da təəccüblənərdilər.

QIZIL-GÜMÜŞ HAQQINDA

Bəzən gümüş əşyalar qaralmır, onlar yaşıl rəng alır. Bu onu göstərir ki, ərintidə gümüşdən başqa böyük miqdarda mis var – onu adətən "aşağı əyarlı gümüş" adlandırırlar. Yaşıl təbəqənin tərkibinə əsası mis karbonat $(CuOH)_2CO_3$ daxildir və o, karbon qazı, su buxarı və oksigenin təsirindən əmələ gəlir.

Xarici görünüşünə görə gümüşə bənzəyən bəzi ərintilərin tərkibində ümumiyyətlə qiymətli metal olmaya bilər. Onlardan daha çox tanınanlar – neyzilber (*alm.* "neusilber" – "yeni gümüş") və melxiordur (*alm.* "melshior", *frans.* "maillechort" sözünün təhrif olunmuş formasıdır. Bu söz ərintini kəşf edənlərin Mayo – Maillot və Şorye – Chorier adlarından əmələ gəlmişdir). Neyzilberin tərkibinə misdən başqa, 15%-dən 35%-ə qədər nikel və 12%-dən 46%-ə qədər sink, melxiorin tərkibinə isə 20-dən 30%-ə qədər nikel, 0,8% dəmir və 1% manqan daxildir.

Ərintidə gümüşün miqdarını (onun əyarını) öyrənmək üçün və həmçinin təmiz gümüş məmulatları ərintidən hazırlanmışlardan fərqləndirmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Ən sadə üsul gümüş üçün əyar turşusu adlanan maddə ilə reaksiyadır. Əyar turşusu 3 ml qatı sulfat turşusu və 3 qr kalium dixromatin 32 ml suda məhluludur. Məhlulun bir damcısını məmulatın səthinə görünməyən yerdən çəkirlər. Sulfat turşusu ilə qüvvətli oksidləşdirici – kalium-dixromatin qarışığının təsirindən mis və gümüş sulfatlara – $CuSO_4$ və Ag_2SO_4 çevrilir, gümüş-sulfat isə həll olmayan, qırmızı rəngli gümüş-dixromat $Ag_2Cr_2O_7$ çöküntüsünə çevrilir. Əgər damcını ehtiyatla su ilə yusaq, o səthdə xüsusilə aydın görünəcək. Qırmızı çöküntünü mexaniki üsulla asanlıqla təmizləmək olar, məmulatın üzərində yalnız çətin görünən açıq rəngli ləkə qalacaq. Doğrudur, əgər ərintidə gümüşün miqdarı 25%-dən azdırsa, yəni onun əyarı 250-dən aşağıdırsa, bu metod özünü doğrultmur.

Əyarı daha dəqiq təyin etmək üçün zərgərlər cilalanmış tutqun səthli əyar daşından istifadə edirlər. Məmulatı



Aşağı əyarlı gümüş pulda yaşıl örtük (500 əyar).



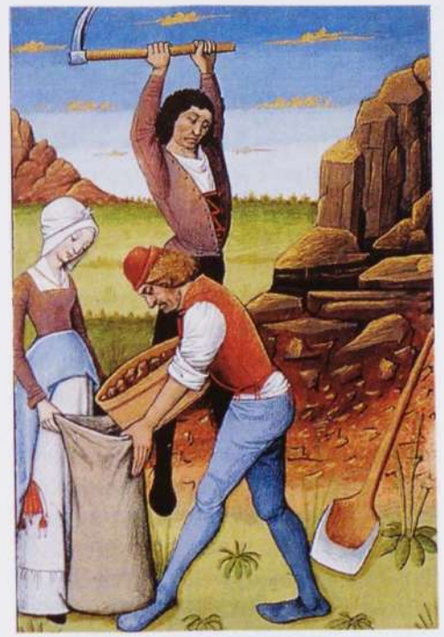
Təmiz mis pulda qatı paxır.

əyar daşına sürtürlər və yaranmış izin rəngini məlum əyarlı etalon ərintilərinin rəngilə müqayisə edirlər.

Qızıl əşyaların əyarı da eyni üsulla müəyyən edilir. Onun təxmini təyini üçün kimyəvi üsuldan da istifadə olunur: əyar daşının üzərindəki xətti xüsusi məhlullarla işləyirlər. 72%-li qatı nitrat turşusu əyarı 333-dən aşağı olan qızıl ərintisinin izini tamamilə həll edir. Əgər iz qəhvəyi rəngə boyanırsa, qızılın əyarı 333-dən 500-ə qədərdir, əgər dəyişiklik müşahidə olunmursa 500-dən yüksəkdir. Qəhvəyi iz ərintidə olan digər metallar (mis, gümüş) həll olduqdan sonra qalan xırdalanmış qızıldır. Nitrat və xlorid turşularının qarışığının köməyi ilə bir neçə dəqiqəyə əyarı 160-dan 1000-ə qədər olan ərintilərdə qızılın təxmini miqdarını təyin etmək olar.

Tədqiq olunan məmulat və xüsusi əyar iynəsinin qoyduğu ştrixlərin (izlərin) rəngini müqayisə etməklə daha dəqiq nəticələr almaq olar. Müxtəlif iynələrdən istifadə olunur, onlarda yalnız qızılın deyil, mis və gümüşün miqdarı da müxtəlifdir. Məsələ ondadır ki, hətta müəyyən sabit əyara malik (məs., 585) qızıl əşyalar rənginə görə çox fərqlənə bilər. Bu qızılla birlikdə əridilmiş metalın (onu aşqar adlandırırlar) növündən və miqdarından asılıdır. Məs., gümüş və qızılın nisbətindən asılı olaraq ərinti ağ, sarı və hətta yaşıl rəngə malik ola bilər. Mis olduqda, qızıl qırmızımtıl olur, tərkibində 9% gümüş və 32,5% mis olan ərinti isə narıncı rənglidir. Digər aşqarlar nisbətən az istifadə olunur. Məs., kadmium qızıla yaşılımtıl, sink ağ, nikel açıq sarı rəng verir. Ağ qızılın tərkibində isə gümüş və palladium var.





◄
Qızıl alınması. Plattearly Mattensun "Ən sadə müalicə vasitələri haqqında kitab"ından miniatür. Fransa. XV əsrin ortası.

◄◄
Qızılsaxlayan filizin yuyulması. Q.Aqrikolanın "Mədən işi və metallurgiya haqqında" kitabından qravüra. 1557-ci ilin nəşri.

Qızıl qızılı-sarı rəngli metaldır ($t_{ər}$=1064°C), o qədər yumşaq və plastikdir ki, asanlıqla nazik folqa şəklinə düşür, onu da toz halına salmaq olar. Lomonosov onun haqqında yazırdı: "Qızıl özünün sarı rənginə və parlaqlığına görə digər metallardan fərqlənir".

Təbiətdə qızıl qum və ya çınqılla – tərkibində qızıl olan süxurların parçalanma məhsulları ilə qarışmış xırda dənələr şəklində tapılır. Doğrudur, bəzən iri – kütləsi bir neçə kiloqram olan külçələr də tapılır.

Qədim misirlilər qızılı kvars süxurlarında olan qızılsaxlayan damarlardan alırdılar. İnsanlar qayanı dəfələrlə odda közərdərək və onun üzərinə soyuq su tökərək daşı xırdalayır, sonra onu həvəngdəstədə döyür, üyüdür və yalnız bundan sonra maili səth üzərinə qoyub su ilə yuyurdular. Yuyulmuş qızılı əridərək külçə halına salırdılar. Qədim Roma dövründə qızılın əsas istehsalçısı İspaniya idi. Burada onu mədənlərdən çıxarılmış torpağın yuyulmasından alırdılar.

Orta əsrlərdə qızılın əldə olunmasını alman alimi Georq Aqrikola (1494-1557) təfərrüatı ilə təsvir etmişdir. Qızılsaxlayan filizi üyüdüb un halına salır və dibində civə olan xüsusi çəlləklərdə qarışdırırdılar. Civə qızılı isladır və qismən həll edərək amalqama əmələ gətirirdi. Onu qalan süxurdan ayırır və qızdırmaqla parçalayırdılar. Bu zaman civə buxarlanırdı, qızıl isə qovma qurğusunda qalırdı.

XIX əsrdən qiymətli metalın alınması üçün sianid üsulundan istifadə edilməyə başlandı: qızıl havada natrium sianid məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olub, kompleks duz – natrium disianoaurat(I) əmələ gətirir: $4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$. Belə məhlulun sinklə işlənməsi zamanı qızıl sərbəst şəkildə ayrılır:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow.$$

Georq Aqrikola. Qədim qravüra.



Bizim dövrümüzdə tərkibində 0,0001%-dən artıq qızıl saxlayan süxurlar qızılsaxlayan süxur hesab olunur. Alimlər müəyyən etmişlər ki, bəzi mikroorqanizmlər qızıl udmaq xassəsinə malikdir. Perspektivli üsul olan qızılın tullantı süxurlarından ayrılması üsulu buna əsaslanır.

Dünyada istehsal olunan qızılın yarısına yaxın miqdarı zərgərlik



Robert Kox (1843-1910).



▸ Qızıl külçə.

işində istifadə olunur. Zərgərlər heç vaxt təmiz metalla işləmirlər, çünki qızıl o dərəcədə yumşaqdır ki, asanlıqla cızılır və deformasiyaya uğrayır. Digər metal – mis, gümüş, dəmir qarışığı saxlayan qızıl – adətən hər hansı rəng çalarına malik olur: sarı və qırmızı, qəhvəyidən çəhrayıya və hətta yaşılımtıla qədər.

Yüksək elektrik keçiriciliyinə və kimyəvi inertliyinə görə qızıl müasir texnikada geniş istifadə edilir: kontaktlar, elektroqızdırıcılar, saatların korpusları bu metalın nazik təbəqəsi ilə örtülür. Amerika kosmik gəmisi "Kolumbiya"nın hazırlanmasına 40 kq-a yaxın qızıl sərf olunmuşdur.

Bu metalın daha bir tətbiq sahəsi – tibdir. XIX əsrin sonunda alman mikrobioloqu Robert Kox müəyyən etmişdir ki, kalium tetrasianoaurat(III) $K[Au(CN)_4]$ vərəm bakteriyalarının böyüməsini dayandırır. XX əsrin 20-ci illərindən qızıl preparatları, məs., sanokrizin $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ vərəmin, artritin müalicəsi üçün və bundan başqa iltihab əleyhinə vasitə kimi istifadə olunur.

Qızıl əksər oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı çox davamlıdır: o, oksigenlə reaksiyaya girmir və turşulardan hidrogen çıxarmır. Lakin qızılın tamamilə inert olması haqqında danışmaq olmaz: onun çar arağı ilə qarşılıqlı təsirdə olmaq qabiliyyəti haqqında hələ əlkimyaçılar bilirdilər. Qızılın ənənəvi oksidləşmə üsullarından biri qızıl folqanın qatı xlorid turşusu mühitində xlorla işlənməsidir: $2Au+3Cl_2+2HCl=2H[AuCl_4]$. Bu zaman əmələ gələn turşudan qızılın digər birləşmələrini alırlar. Onların hamısı asanlıqla metala qədər reduksiya oluna bilər.

BATAREYADAN ÜÇÜ. Zn, Cd, Hg

SİNK

Qədim metallurqlar bilirdilər ki, əgər qalmey mineralı (smitsonit $ZnCO_3$) mis iştirakında kömürlə birlikdə qızdırılsa, rənginə görə, qızılı xatırladan külçə alınacaq (sonralar bu mis-sink ərintisini latun adlandırdılar). Lakin qədimdən məlum olan yeddi metala (dəmir, mis, qızıl, gümüş, qalay, civə, qurğuşun) sink daxil deyil, çünki onu təmiz halda ayırmaq mümkün olmamışdır. Qalmeyin mis olmadıqda kömürlə qızdırılması zamanı qəribə ağ çöküntü – ZnO oksidi alınırdı. Bu birləşmə sink buxarlarının havanın oksigeni ilə qarşılıqlı təsiri zamanı da əmələ gəlirdi. Metal sink almağı insanlar yalnız yeni eranın başlanğıcında öyrənmişlər. Bunun üçün qalmey bağlı qablarda kömürlə qızdırılırdı, alınan buxarlar isə soyudulan gil retortalarda kondensləşdirilirdi. O dövrlərə görə texnologiya kifayət qədər mürəkkəb idi, prosesin kimyəvi mahiyyətini isə anlamırdılar, buna görə də X əsrə qədər sinkin alınmasının sirri itirildi. Sink yenidən insanların yadına bir neçə yüz ildən sonra düşdü. Əlkimyaçı Andreas Libavi onu səkkizinci metal adlandırıb, qədim yeddi metala əlavə etdi. "Sink" adına ilk dəfə Paraselsin əsərlərində rast gəlinir. Sinkin alınmasını Georq Aqrikola özünün "Dağ işi və metallurgiya haqqında" əsərində təsvir etmişdir. Lakin bu metalın sənayedə istehsalına 1743-cü ildə Bristolda (İngiltərə) başlanmışdır.



Sink otaq temperaturunda kövrək olan gümüşü-ağ metaldır ($t_{ər}$ = 420°C, t_{qay} = 906°C). Havada saxlandıqda zəif mavitəhər rəng alaraq nazik oksid ZnO və ya əsasi karbonat $2ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ təbəqəsi ilə örtülür. Bu təbəqə onu sonrakı oksidləşmədən qoruyur.

> Sink metodu... əsasən oksigenli filizlərdən, belə ki, bəzən bütöv laylarla tapılan qalmeydən alınır. Hələ XV əsrdə İsveçdə qalmeyi sinkin mislə (latun və ya sarı mis) ərintisinə işləyirdilər, qalmeydən isə Parasels sink aldı; metalın özünün texniki əldə olunması yaxın vaxtlarda Çində məlum olmuş, Avropada isə 1807-ci ildə Belçikada rahib Doni sinkin uçucu olduğunu kəşf etdikdən sonra alınmağa başlanılmışdır.
>
> *D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"*

O dövrdən sinkin ayrılması üsulu demək olar ki, dəyişməmişdir: sink saxlayan filizi (məs., sink parıltısı ZnS) yandırırlar, əmələ gələn oksidi bağlı sobalarda kömürlə birlikdə qızdırırlar və sink buxarlarını kondensləşdirirlər:

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{900°C} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

$$ZnO + C \xrightarrow{1100°C} Zn\uparrow + CO\uparrow.$$

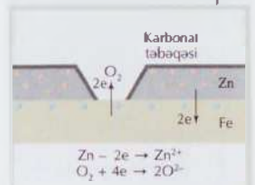
Bizim dövrümüzdə sink, həm də sink filizini sulfat turşusu ilə işlədikdə əmələ gələn sink sulfat məhlulunun elektrolizindən alınır.

Sink – aktiv metaldır, o turşu məhlullarından hidrogeni və özünə nisbətən az aktiv metalları onların duzlarının məhlullarından sıxışdırıb çıxarır: $Zn+CuSO_4=Cu+ZnSO_4$.

Sink oksidi ZnO və sink hidroksidi $Zn(OH)_2$ amfoter maddələrdir. Onlar həm



Örtüklər üçün istifadə olunan dəmiri sinklə örtürlər. Sinklənməmiş paslı məhəccərə fikir verin. Əgər sink örtük zədələnsə, belə sink tam korroziyaya uğramamış dəmir paslanmağa başlamayacaq.



Sink dəmirdən aktivdir, buna görə də qarşılıqlı təsiri zamanı elektronlarının bir hissəsini ona verir və dəmirin səthi mənfi yüklənir. Dəmirin səthindən oksigenə keçən elektronlar əvvəlcə sinkə məxsus olmuşdur. Beləliklə, sink özü parçalanaraq dəmiri qoruyur.

CİVƏ-SİNK BATAREYALARI: LEHİNƏ VƏ ƏLEYHİNƏ

Civə-sink qalvanik elementinin işi sinkin civəni birləşmələrindən sıxışdırıb çıxarmaq qabiliyyətinə əsaslanır. Onda aşağıdakı proses gedir: $Zn + HgO = Hg + ZnO$.

Civə-sink elementləri etibarlılığına, gərginliyin sabitliyinə və kütlə vahidində "ehtiyat" yükün miqdarına görə digər elementlərdən üstündür. Onlar çöl şəraitində istifadə etmək üçün idealdır.

Lakin onların kütləsinin yarıdan çoxunu civə təşkil edir. Element öz enerjisini işlədib qurtardıqdan sonra, onun utilizasiyası problemi meydana çıxır. Əgər biz belə elementləri sadəcə tullasaq, onun tullandığı yerin ətrafındakı hava zəhərlənəcək. Buna görə də dünyada civə-sink elementlərinin ifadəsinin əleyhinə kampaniya get-gedə genişlənir. Belə ki, onlar çoxdandır açıq satışa buraxılmır. Dükanlarda satılan batareyaların üzərində isə "Mercury 0%" və ya "Mercury free" yazılarına rast gəlmək olar, bu yazılar onlarda civənin olmadığını bildirir.

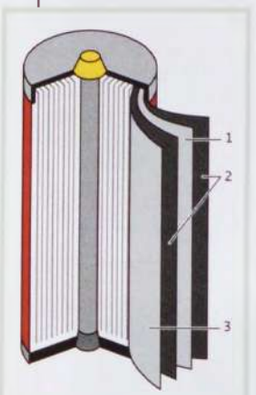




Civə-sink elementinin sxemi



Latun saat. XVII əsrin sonu – XVIII əsrin əvvəli.



Nikel-kadmium akkumulyatorunun sxemi. Elektrodlar daxilinə süngərvari kadmium (anod) və ya nikel-oksid hidroksid NiO(OH) (katod) preslənmiş polad torlardan ibarətdir. Elektrodlararası sahə nəm qələvi ilə – KOH doldurulmuşdur. 1 – süngərvari kadmiumlu polad tor; 2 – nəm qələvi saxlayan gelvari maddə; 3 – NiO(OH)-lı polad tor.

turşularla: $Zn(OH)_2+2HCl=ZnCl_2+2H_2O$, həm də qələvi məhlulları ilə reaksiyaya girir, bu zaman sonuncu halda kompleks duz – tetrahidroksosinkat əmələ gəlir: $Zn(OH)_2+2NaOH=Na_2[Zn(OH)_4]$. Sinkin NaOH məhlulu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı da eyni maddə əmələ gəlir: $Zn+2NaOH+2H_2O=Na_2[Zn(OH)_4]+H_2\uparrow$.

İstehsal həcminə görə sink metallar arasında dəmir, alüminium və misdən sonra dördüncü yerdə yerləşir.

Sinkin əsas hissəsi dəmiri korroziyadan mühafizə etmək üçün onun üzərinə çəkilərək istifadə olunur. Sinklənmiş dəmirdən örtüklər, su boruları, vedrələr və bir çox digər məmulatlar hazırlanır.

Mis və sink ərintiləri olan latunlar (4%-dən 50%-ə qədər Zn saxlayır) təmiz misə nisbətən çox davamlı və ucuzdur, oksidləşməyə qarşı daha davamlıdır. Onlardan heykəllər düzəldilir, qəpiklər kəsilir, cihazların detalları hazırlanır.

Sink əsaslı ərintilər yaxşı tökmə xassələrinə malikdir. Məs., onlardan asanlıqla hazır yivli qayka tökmək olar (polad üçün bu, hələ ki, yerinə yetməyən arzudur). Buna görə də belə ərintilər səthində çox incə relyeflər olan məmulatların, məs., mətbəə şriftlərinin tökülməsi üçün geniş istifadə olunur.

Sink oksid ZnO ($t_{ər}$ = 1975°C) şəffaf plastik kütləyə ağ rəng vermək üçün doldurucu kimi, əliflə qarışdırıldıqda isə ağ rəng kimi (sink ağı) istifadə olunur. Zn atomlarının bir hissəsi Cd-la, S atomlarının bir hissəsi isə Se atomları ilə əvəz olunmuş, ağ rəngli sink sulfid ZnS tozu elektron selinin təsiri ilə görünən işıq şüalandırır. Bu maddənin nazik təbəqəsini televizor ekranlarına və rentgen borularının üzərinə çəkirlər.

Yaşlı insanın orqanizmində 2,3 q-a yaxın sink var, o, hüceyrələrdə karbohidrat və enerji mübadiləsini tənzimləyən 40-dan artıq fermentin tərkibinə daxildir.

KADMİUM

Kadmiumun öz mineralları praktiki olaraq yoxdur və ona yalnız sink saxlayan filizlərdə qarışıq şəklində rast gəlinir.

1817-ci ildə Maqdeburqun dairə həkimi İohan Rolov təxmin etmişdi ki, Germanın Şönebekdəki fabrikində istehsal olunan sink oksiddə zəhərli qarışıq – arsen var. Həqiqətən də, bu fabrikdə istehsal olunmuş sink oksidin turşuda həll edilməsindən alınmış məhluldan hidrogen-sulfid keçirdikdə arsen-sulfid As_2S_3 çox oxşayan sarı rəngli çöküntü əmələ gəlirdi. German isə onun istehsal etdiyi maddədə arsenin olmadığını təkid edirdi. Mübahisəni aradan qaldırmaq üçün Hannover əczaxanalarının baş müfəttişi Fridrix Ştromeyer (1776-1835) dəvət olundu. O, həm də Göttingen universitetinin kimya kafedrasında işləyirdi. Ştromeyer oksidin alındığı sink karbonatı közərtdikdə onun çox açıq sarımtıl rəngə malik olduğuna diqqət yetirmişdi. ZnO-in qələvidə həll olmasından sonra yerdə qalan qəhvəyi maddə əvvəllər məlum olmayan elementin oksidi olmuşdur. Bu element kadmium (*yun.* "kadmeya" – "sink filizi") adlandırılmışdır.

Kadmium sinkə nisbətən daha asan əriyən və uçucu ($t_{ər}$=321°C, t_{qay}=767°C),



Kadmiumun birləşmələri.

Kadmium ağ rəngli metaldır, təzəcə kəsilmiş halda öz ağlığına və parıltısına görə yalnız qalaydan geri qalır. Civədən sonra ən uçucu metaldır.

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları"

gümüşü-ağ rəngli metaldır. Əgər onu nazik folqa şəklinə salsaq, folqanı işığa tutduqda, o yaşıl rəngdə olacaq. Kadmiumun qızılla ərintisi – yeganə yaşıl rəngli metal ərintidir.

Kadmium sinklə birlikdə alınır, sonra isə qovma ilə ondan ayrılır. Elektrokimyəvi metoddan istifadə etdikdə elektrolizin müvafiq şəraitini seçməklə onu sinkdən əvvəl ayırırlar.

Kadmium kifayət qədər aktiv metaldır. O turşularla reaksiyaya girərək hidrogen ayırır, havada qızdırıldıqda isə yanaraq qəhvəyi rəngli CdO əmələ gətirir. Kadmium hidroksid amfoter sink hidroksiddən fərqli olaraq, əsasən, özəl xassələrə malikdir.

Dünyada kadmium istehsalı nisbətən azdır: ildə 20 min tona yaxın. Bunun demək olar ki, üçdə iki hissəsi nikel-kadmium akkumulyatorlarında istifadə olunur (bunlar qələvi akkumulyatorları adlanır, çünki onlarda elektrolit rolunu qələvi məhlulu oynayır). Onların boşalması zamanı kadmium nikel(III) hidroksidlə oksidləşir:

$$2NiO(OH) + Cd + 2H_2O = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2.$$

Yüklənmə zamanı isə əks proses gedir. Qələvi akkumulyatorları turşu (qurğuşun) akkumulyatorlarına nisbətən daha etibarlı və uzunömürlüdür, həm də onları asanlıqla hermetikləşdirmək olur, çünki onlara elektrolit əlavə etmək lazım gəlmir.

Kadmium-arsenid Cd_3As_2 yarımkeçiricidir. Bu maddənin elektrik keçiriciliyi



Civə metalı.

təzyiqdən asılıdır, buna görə də onun əsasında membranlardan istifadə tələb olunmayan, çox sadə təzyiq göstəriciləri quraşdırmaq olar.

Kadmium ionu zülalların sulfoqrupları ilə davamlı rabitələr əmələ gətirməklə, onların quruluşunu pozmaq və bununla da xassələrini dəyişmək xüsusiyyətinə malikdir. Buna görə də kadmiumun birləşmələri, xüsusilə də həll olan birləşmələri zəhərlidir.

CİVƏ

İtaliyadakı Monte-Amyata civə yatağı Qədim Roma dövründən istifadə olunur. Civənin bu qədər qədimdən məlum olmasının səbəbi onunla əlaqədardır ki, orada çıxarılan kinovar (civə-sulfid HgS) havada qızdırıldıqda asanlıqla parçalanaraq metallik civə buxarları əmələ gətirir:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{600°C} Hg + SO_2.$$

Qədimdə kinovarın yandırılması bağlı gil qabda aparılırdı, onun qapağının alt tərəfində civə kondensləşirdi. İndi bu məqsəd üçün borulu sobalardan istifadə olunur.



Civə mineralı – kinovar.

"Şahı yeyən canavar" – civənin qızılı həll etmək qabiliyyətini əks etdirən alleqoriya. Rənglənmiş qravüra. XVII əsr.

"CANLI GÜMÜŞ"

Civə b.e.ə. II minillikdən insanlara məlum idi. Əlkimyaçılar onu maddələrin qadın başlanğıcı, metalların anası, fəlsəfə daşının əsası hesab edirdilər. Onlar civəni argentum vivum ("canlı gümüş"), hidrargirum ("maye gümüş") və ya Mercurius adlandıraraq onun metalların şahı qızılla yaxınlığını nəzərə çatdırırdılar (işarəsi qızıl olan Merkuri planeti Günəşə ən yaxın planetdir).

Civənin əlkimyəvi işarəsi astronomlar tərəfindən Merkuri planetinin işarələnməsi ☿ ilə eynidir.

Miniumu (kinovar) dəmir çanaqşəkilli qabda gil qabların üzərinə qoyurlar, üzərini kasa ilə örtüb üstünə gil çəkirlər, sonra qabın altında ocaq qalayırlar, onu körüklər vasitəsilə sabit saxlayırlar və nəhayət, kasanın üzərindən buxarlanmış maddəni yığırlar. O gümüş rəngində və su kimi maye halda olur.

Böyük Pliniy. "Təbii tarix"

Sianat turşusu
H–O–C≡N;
İzosianat turşusu
H–N=C=O;
Guruldayıcı turşu
H–C≡N→O.

Civə (t_{qay}=357°C) – məlum olan bütün mayelərdən ağırdır: 20°C-də onun bir litrinin kütləsi 13,6 kq-dır. Adi şüşə banka civənin ağırlığına dözməyib çatlaya bilər. Buna görə də böyük miqdarda civəni xüsusi qalındivarlı şüşə qablarda, yaxud da dəmir qablarda saxlayırlar. Civənin aşağı ərimə temperaturuna malik olması (-39°C) onunla izah olunur ki, Hg atomları özlərinin valent elektronlarını möhkəm saxlayır və onları çətinliklə "ümumi istifadə"yə verir. Beləliklə, civənin kristal qəfəsi davamsız olur. Yeri gəlmişkən, məhz, bu səbəbdən civə istiliyi və elektrik cərəyanını pis keçirir.



Civə lampası, üzəri ağ lüminoforla örtülmüş şüşə balonda yerləşir.

CİVƏ LAMPALARI

Əgər şüşə borunu civə buxarları ilə doldurub onun uclarına gərginlik versək, onda yüklənmiş hissəciklər yaranacaq: $Hg = Hg^+ + e$. Bu zaman civə ionları mənfi, elektronlar isə müsbət yüklənmiş elektroda tərəf istiqamətlənəcək. Əks $Hg^+ + e^- = Hg^*$ proses zamanı həyəcanlanmış hissəciklər yaranır, onlar enerjilərini itirərək işıq kvantı buraxırlar. Şüalanmanın əksər hissəsi spektrin ultrabənövşəyi oblastına düşür.

Civə lampasını kvars lampası da adlandırırlar, çünki borunu ultrabənövşəyi şüalar üçün şəffaf olan kvarsdan hazırlayırlar. Belə lampalardan laboratoriyalarda fotokimyəvi reaksiyalar aparmaq üçün, bank işində banknotların həqiqiliyini yoxlamaq üçün və süni qaralma aparatlarında istifadə olunur. Ultrabənövşəyi şüalar gözlər üçün ziyandır, ona görə də civə lampalar işıqlandırma üçün yaramır. Lakin lampanın şüşəsinə içəridən lüminofor – ultrabənövşəyi şüanı udan və bu zaman görünən işıq şüaları buraxan maddə çəkmək olar. Bu zaman lüminessent lampa alınacaq, onun işığı parametrlərinə görə gün işığına yaxındır (gün işığı lampaları).



Volfram elektrodlu yüksək təzyiqli kvars civə lampası.

Civə(I) xloridi Hg_2Cl_2 əlkimyaçılar "kalomel" (*yun.* "kalos" – "gözəl" və "melos" – "qara") adlandırırdılar. Kalomel suda pis həll olan və ammonyakın təsirindən qaralan rəngsiz kristal maddədir.

Bir çox metallar (natrium, sink, kadmium və s.) civədə yaxşı həll olub amalqamalar, maye və ya bərk ərintilər əmələ gətirir. Əvvəllər civənin bu xassəsindən istifadə etməklə şüşənin üzərinə qalay amalqaması çəkmək üsulu ilə güzgü alırdılar. Civənin natrium və kalium metallarını həll etmək qabiliyyətindən elektrolitik üsulla qələvi alınmasında istifadə olunur.

Maye civə qızdırıldıqda bərabər genişlənir, buna görə də termometrlərə civə doldururlar.

Civə, özünün yarımqrup üzrə qonşularından fərqli olaraq az aktiv metaldır. O, çar arağında və ya qatı nitrat turşusunda həll olur:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Qızıl, gümüş və platindən başqa bütün metallar civənin onun duzlarının məhlullarından sıxışdırıb çıxarır. Əgər mis və ya bürünc qəpiyi civə-nitratla sürtsək, o, civə qatı ilə örtüləcək və parlaq gümüşü rəng alacaq. Lakin sizə bu təcrübəni aparmaq məsləhət görülmür, çünki civənin bütün birləşmələri çox zəhərlidir.

Civənin geniş istifadə olunan birləşmələrindən biri – fulminat $Hg(CNO)_2$ guruldayıcı turşunun HCNO duzudur. Onu həm də guruldayıcı civə adlandırırlar. Zərbə zamanı fulminat asanlıqla detonasiyaya uğrayır:

$$Hg(CNO)_2 \xrightarrow{zərbə} Hg + N_2 + 2CO.$$

Buna görə də onu patron və mərmilərdə detonator kimi istifadə edirlər, onun partlayışı barıtın alovlanmasına səbəb olur.

Civə – iki atomdan ibarət davamlı kation Hg_2^{2+} əmələ gətirə bilən yeganə metaldır. Bu kationu saxlayan civə(I) birləşmələrini metallik civə ilə ikivalentli civə duzunun qarşılıqlı təsirindən almaq olar:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2.$$

Digər metallardan fərqli olaraq civə əsasən kovalent rabitələr əmələ gətirir. Məs., civə(II) xlorid $HgCl_2$ sulu məhlulda əsasən molekul şəklində mövcuddur, belə məhlul demək olar ki, elektrik cərəyanını keçirmir. Lakin bu birləşmə üzvi həlledicilərdə həll olur və 302°C-də yaxşı qovulur (sublimasiya olunur). Buna görə əlkimyaçılar onu "sulema" ("sublimat" sözünün təhrif olunmuş forması) adlandırmışlar.

Civə-hidroksid əmələ gətirməyən azsaylı metallardan biridir. Civə(II) hidroksid artıq, onu ayırmağa cəhd etdikdə suyu ayıraraq oksidə çevrilir:



"Kişi və qadın" – kükürd və civə. XVI əsr qravürasından.

CİVƏ ZƏHƏRLƏNMƏLƏRİ – ƏLAMƏTLƏRİ VƏ ZƏHƏR ƏLEYHİNƏ VASİTƏLƏR

Zəhərlənmələr kəskin (əgər orqanizmə birdəfəyə böyük miqdarda zəhər düşürsə) və xroniki (insan kiçik miqdarlarda, lakin həmişə zəhər qəbul edirsə) olur.

Tarixdə müxtəlif iri əşyaların qızıl amalqaması ilə qızıllanması zamanı civə ilə kütləvi zəhərlənmə halları çox olmuşdur. Sankt-Peterburqda İsaakiyev kilsəsinin günbəzlərinə qızıl çəkiləndə fəhlələrin çoxu zəhərlənmişdi. Civə və onun duzları çox vaxt saray mübahisələrində "sonuncu vasitə" olmuşdur. İvan Qroznının anası Yelena Qlinskaya və onun birinci arvadı çariça Anastasiya bu birləşmələrlə zəhərlənmişlər. Xroniki civə zəhərlənməsi orta əsr papaqçılarının professional xəstəliyidir, onlar fetrin işlənməsi üçün civə birləşmələrindən istifadə edirdilər. Kerrolun "Alisa möcüzələr ölkəsində" əsərindəki ağılsız Papaqçı belə xəstələrə tipik misaldır. Civə ilə xroniki zəhərlənməyə görə İsaak Nyuton, Maykl Faradey və Blez Paskal iş qabiliyyətlərini itirmişdilər.

Qəribə də olsa, metal civə daxilə qəbul edildikdə praktiki olaraq təhlükəli deyil. Bir sıra hallar olmuşdur ki, insanlar özünü öldürmək məqsədilə civə içmişdir və yaxud, onu damar daxilinə vurmuşdur, lakin onlarla heç nə baş verməmişdir.

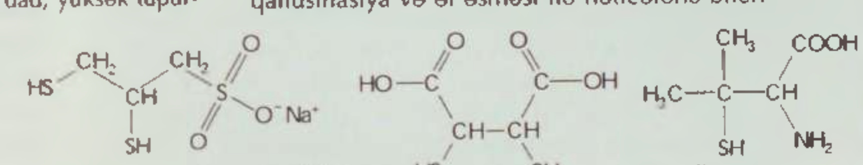
Müxtəlif məlumatlara görə, süleymaninin $HgCl_2$ insan üçün ölümcül dozası 100-dən 500 mq-a qədər təşkil edir, bu zaman ölüm dərhal yox, bir neçə gündən sonra baş verir. Civə buxarları ilə kəskin zəhərlənmə zamanı ağız-burun boşluğunun selikli qişaları və ağciyərlər, duzlarla zəhərlənmə zamanı mədə-bağırsaq sistemi zədələnir. İlk əlamətlər ağızda yanğı və metallik dad, yüksək tüpürcək əmələgəlmə hesab olunur. Buxarlarla zəhərləndikdə zökəm və öskürək yarana bilər. Sonra damaqlardan qan axmağa başlayır. Dişlərin qıraqlarında boz rəngli civə sulfid qatı əmələ gəlir.

Orqanizmə civə duzları düşdükdə ideal dərman – çiy yumurtadır. O demək olar ki, tamamilə zülaldan ibarətdir. Onun tərkibində civəni möhkəm bağlayan çoxlu sayda sulfhidril qrupları vardır. Lakin onu tez qəbul etmək lazımdır ki, civə qana keçməsin. K.Eqli və E.Rustun "Kimyəvi işlər zamanı bədbəxt hadisələr" (1926-cı il) kitabında belə bir hadisə təsvir edilmişdir:

"Professor Tenard civə birləşmələri haqqında mühazirə oxuyurdu (1825-ci ilin fevralı); onun qabağında kafedranın üzərində iki oxşar qab var idi – onlardan birində içmək üçün şəkərli su, digərində təcrübə aparmaq üçün qatı süleymani məhlulu var idi. Professor səhvən ikinci qabdan böyük qurtum içdi. O dərhal çiy yumurtaları su ilə qarışdırmağı əmr etdi və bundan böyük miqdarda içdi. Bundan sonra o qusmağa başladı, qusma 20 dəfədən artıq təkrar olundu. Qəbul olunmuş dərman o qədər yaxşı təsir etdi ki, digər zəhərlənmə əlamətləri yaranmadı".

Civə ilə zəhərləndikdə mütləq həkimə müraciət etmək lazımdır. Civə buxarları və ya duzları ilə zəhərlənmə zamanı damar daxilinə 5 faizli unitiol məhlulu və 20 faizli natrium tiosulfat məhlulu vurur, yaxud daxilə suksimer, oksatiol və ya D-penisillamin qəbul edirlər. Bu birləşmələrin hamısı özlərinin SH və ya S-qrupları ilə civəni birləşdirməyə qabildir.

Civə ilə xroniki zəhərlənmə də çox təhlükəlidir. O, ilk növbədə, əsəb sisteminə zərbə vurur. Onun zəif formalarını bəzən adi yorğunluqla səhv salırlar. Daha güclü və ya uzunmüddətli zəhərlənmə zamanı insanın yaddaşı zəifləyir, əsəb pozğunluğu, öskürək, zökəm yaranır. Daha ciddi zəhərlənmə əsəb sisteminin ağır pozğunluğu, hətta qallüsinasiya və əl əsməsi ilə nəticələnə bilər.



Unitiol.

Suksimer.

Penisillamin.

Havada civənin maksimal mümkün qatılığı 0,0003 mq/l, suda isə 0,0005 mq/l-dir.

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + H_2O + 2NaNO_3.$$

Civə(I) oksid alınmamışdır, çünki o dərhal parçalanır (disproporsiyalaşır) bu zaman civə(II) oksid və metallik civə əmələ gətirir:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + Hg\downarrow + H_2O + 2NaNO_3.$$

ƏGƏR SİZ TERMOMETRİ SINDIRMISINIZSA

Sındırılmış termometr – kifayət qədər adi hadisədir. Civə çox kiçik parlaq kürəciklər şəklində hər tərəfə yayılır, yarıqlara dolur və tədricən buxarlanaraq otaqdakı havanı zəhərləyir. Buna görə də dağılmış civəni tamamilə yığmaq lazımdır. İri şəhərlərdə civənin yığılması ilə xüsusi xidmət müəssisələri məşğul olur. Əgər hər hansı səbəbdən onlarla əlaqə yaratmaq mümkün olmursa, aşağıdakıları etmək lazımdır.

İlk növbədə, pəncərəni açın ki, otağa hava daxil olsun. Sonra təmiz mis məftildən (çoxlu miqdarda nazik məftillərdən hörülmüş mis naqildən istifadə etmək daha yaxşıdır) və ya başqa heç nə olmadıqda bürünc qəpikdən istifadə edərək gözlə görünən civə damcılarını yığın. Civə asanlıqla misə yapışır və axmır. İstifadə etdiyiniz bütün əşyaları yığılmış civə ilə birlikdə hər hansı qaba toplayın və çölə aparın.

İndi isə yığmaq mümkün olmayan və yarıqlara düşən civə damcılarını ləğv etmək lazımdır. Ən etibarlı üsul – civənin düşə biləcəyi bütün yerlərə xloramin və ya xlor saxlayan istənilən dezinfeksiyaedici vasitə tökməkdir. Hətta xlorlu ağardıcıdan da istifadə etmək olar. Yerə tökülmüş tozu su ilə islatmaq (məhz islatmaq, üzərinə su tökmək yox) və bir neçə saat saxlamaq lazımdır. Bu vaxt ərzində (sizin istifadə etdiyiniz maddədən asılı olaraq) civə civə(II) xloridə və ya civə(II) oksidə çevriləcək. İndi yerdə olan maddəni səliqə ilə yığın və onu polietilen paketə qoyun. Xlorun qalıqlarını nəm parça ilə silin, onu da həmin paketə qoyun və tullayın.

Xlordan başqa civəni doymuş dəmir-xlorid məhlulu ilə də işləmək olar, o, metalı oksidləşdirir: $2FeCl_3+2Hg=2FeCl_2+Hg_2Cl_2$.

Bir gündən sonra məhlulu quru əsgi ilə (təbii ki, rezin əlcəkdə) yığmaq lazımdır. Bundan başqa, yod məhlulu $Hg+I_2+2KI=K_2[HgI_4]$ və ya kalium permanqanat məhlulu da istifadə olunur. Təəssüf ki, nə dəmir-xloridi, nə də yodu parket döşəmənin üzərində, yodu isə həm də linoleumun üzərində istifadə etmək olmaz.

Cismin üzərinə kükürd də tökmək olar, lakin $Hg+S=HgS$ reaksiyası yalnız civə kürəciklərinin səthində gedir. Onların daxilindəki civə isə buxarlanmağa davam edir.

Civə digər metallardan fərqli olaraq karbonla davamlı kovalent rabitələr əmələ gətirir. Məs., gümüş asetatın benzolda məhlulunu qaynatdıqda belə birləşmə əmələ gəlir:

$$C_6H_6 + Hg(CH_3COO)_2 = CH_3COO{-}Hg{-}C_6H_5 + CH_3COOH.$$

Civə ən təhlükəli zəhərlər onluğuna daxildir. C–Hg rabitəli birləşmələr xüsusilə toksikdir, məs., metilcivə ionu $H_3C{-}Hg^+$. Civə(II)-in istənilən qeyri-üzvi birləşməsi orqanizmə düşdükdə, metilkobalamin (B_{12} vitaminini) birləşməsinin təsiri ilə metilcivə ionuna çevrilir (B_{12} vitamini asanlıqla CH_3-qrupu ayırır).

Metilcivənin bütün birləşmələri yağlarda həll olur və buna görə də hüceyrə membranlarından asanlıqla keçir.

Civənin toksikliyi onunla izah olunur ki, o kükürdlə çox davamlı kimyəvi rabitələr əmələ gətirir. Civə ionları zülalların sulfhidril (tiol) qrupları ilə reaksiyaya girərək çox davamlı birləşmələr – tiolatlar əmələ gətirir:

$$R{-}SH + Hg^{2+} = R{-}S{-}Hg^+ + H^+.$$

Əgər zülalı ferment civə ilə birləşmə əmələ gətirirsə, onun forması dəyişir və o, bioloji aktivliyini itirir. Orqanizmə düşən civə ondan praktiki olaraq çıxarılmır və tədricən toplanır. Ən çox civə balıqların və onları yeyən quşların bədənlərində toplanır. Balıqlar hətta civə ilə çox az çirklənmiş sudan civəni metilcivə şəklində qəbul edib toplayır.

Belə su hövzələrindən tutulmuş balığı yedikdə insanlar balıq yeməyənlərə nisbətən onlarla, bəzən isə hətta yüzlərlə dəfə artıq miqdarda civə qəbul edirlər.

İndi bütün ölkələrdə civənin istifadəsini məhdudlaşdırmağa çalışırlar və onun əldə olunması get-gedə azalır. Belə ki, dünyada 1975-ci ildə 20 min tona yaxın civə əldə olunmuş, 1995-ci ildə isə əldə olunmuş civənin miqdarı ondan iki dəfə azdır. Son illərdə civənin əldə olunması artır.

ÇOXUŞAQLI AİLƏ

Mendeleyev cədvəlinə baxdıqda belə bir sual meydana çıxır: nəyə görə bəzi elementlər cədvəlin özündə yerləşdirilməyib, elə bil ki, onun sərhədlərindən kənara çıxarılmışdır? Bu nədir – xüsusi hörmət əlamətidir, yoxsa, əksinə, onlara olan laqeyd münasibətin nəticəsidir: yəni ki, sizə dövri sistemin özündə bir xana da kifayət edər? Bununla yanaşı, onları müxtəlif cədvəllərdə müxtəlif cür adlandırırlar: bəzi cədvəllərdə lantanoid və aktinoid, digərlərində lantanid və aktinid...

Onların daha bir ümumi adı var – həm lantanidlər, həm də aktinidlər – *f*-elementləridir, çünki onların atomlarında daxili *f*-elektron təbəqəsi qurulur. *F*-elektron təbəqəsində cəmi 14 elektron yerləşə bilər – bizim qəhrəmanların – lantanidlərin (başqa cür desək, 4 *f*-elementlərinin) və aktinidlərin (5 *f*-elementlərinin) sayı da məhz bu qədərdir.

Lantanidlər dövri sistemdə lantandan, aktinidlər aktiniumdan sonra yerləşmişlər. Onların cədvəlin III qrupunda olması La və Ac simvollarının yanında ulduzlarla qeyd olunmuşdur.

NADİR TORPAQLAR

Lantanidlər *nadir elementlərə* aiddir: yer qabığında onların ümumi miqdarı kütləcə 0,01%-dən artıq deyil. Lakin 0,01% elə də kiçik qiymət deyil. Məs., lantanidlərdən ən geniş yayılmışı – serium atomlarının təbiətdə miqdarı qurğuşunun miqdarından beş dəfə çoxdur, bu ailənin ən nadir nümayəndəsi – tuliumun miqdarı isə yoddan çoxdur. Yeganə istisna – prometeiumdur. Onun stabil izotopu yoxdur, buna görə də ona təbiətdə praktiki olaraq rast gəlinmir.

Ədəbiyyatda həmçinin *nadir torpaq elementləri* terminindən istifadə olunur. Bu zaman 17 elementdən – üçüncü qrupun əlavə yarımqrupunun üç nümayəndəsindən – skandium Sc, ittrium Y, lantan La və 14 lantanoiddən (ümumi işarə – Ln) danışırlar. Bu termin tarixidir. Əvvəllər maqnezium, kalsium, barium, alüminium kimi bir sox elementlərin çətinəriyən oksidlərini torpaqlar adlandırırdılar. "Nadir torpaqlar" adı əvvəlcə ittrium və serium oksidlərinə aid edilirdi, sonra isə digər oxşar xassəli elementləri də əhatə etdi.

Lantanidlərin ən vacib minerallarından biri – monasit (Y, La, Ln)PO_4 – bütün və ya demək olar ki, bütün lantanidləri, lakin müxtəlif nisbətdə, həmçinin ittrium və lantan saxlayır. Mineralın adı *yun.* "monazo" – "tənhalaşıram", "özüm özümlə qalıram" sözündən götürülmüşdür, çünki monasit adətən, ayrı-ayrı dənəciklər halında tapılır. Tərkibində torium və digər radioaktiv elementlərin izotoplarının izi olduğundan monasit filizi (monasit qumu) radioaktivdir.

İon radiuslarının qiymətlərinin yaxın və kimyəvi xassələrin çox oxşar olması lantanidləri o qədər oxşar edir ki, onları uzun müddət ayırmaq mümkün olmamışdır.



Monasit qumu. Monasit yataqları ABŞ-da (Florida ştatı), Braziliyada, Avstraliyada, Almaniyada, Rusiyada (Uralda), Madaqaskarda və Hindistanın okean sahillərində yerləşir.



Lantanidlərin rəngli duzları.

ONLARI NECƏ KƏŞF ETMİŞLƏR

1794-cü ildə Finlandiyadakı Abo şəhərinin universitetində Yuxan Qadolin (1760–1852) adlı alim (qadolinium ele-

HİDROGEN AKKUMULYATORLARI

Bəzi nadir torpaq elementlərinin keçid metalları ilə ərintiləri (məs., $LaNi_5$), maye hidrogenin eyni həcmində olan hidrogenə nisbətən 1,5-2 dəfə çox hidrogen udmağa qabildir. Bu onunla izah olunur ki, hidrogen molekulları metalın kristal qəfəsinin boşluqlarına düşərək atomlara parçalanır və metal atomları ilə rabitələr əmələ gətirir. Hidrogenlə doymuş ərinti kiçik qızdırılma zamanı onu asanlıqla verir. $LaNi_5$ əsasında artıq hidrogen akkumulyatorları işlənmişdir, onlar hidrogen energetikasının inkişafında istifadə oluna bilər.

NADİR TORPAQLAR NEÇƏYƏDİR?

Lantanidlərin xarici elektron təbəqələri eyni cür qurulduğundan, onların kimyəvi xassələri çox oxşardır. Belə görünür ki, onların təbiətdə tapılması və qiyməti də eyni olmalıdır. Lakin lantanidlərin qiymətlər və yayılma cədvəli göstərir ki, bu belə deyil:

Element	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Qiymət	2,1	5,2	3,4	–	4,3	117	6,1	55	5,0	20	8,2	110	15	134
Klark	66	9,1	40	$4 \cdot 10^{-20}$	7,0	2,1	6,1	1,2	4,5	1,4	3,5	0,5	3,1	0,8

Cədvəlin ikinci sətrində elementin sıra nömrəsi *Z*, üçüncü sətrində 99,9% təmizlikli külçədə 1 q metalın dollarla qiyməti verilmişdir ("Oldriç" kompaniyasının 2000-ci il qiymətlərinə görə). Prometiumun qiyməti verilməmişdir: bu elementin stabil izotopu yoxdur, onlardan ən çox yaşayanı – prometium-147 (yarımparçalanma periodu 2,62 il) süni yolla alınır və miniatür atom batareyalarında istifadə olunur. 1998-ci ildə 1 q ^{147}Pm təxminən 10 mlrd dollar idi. Düzdür, heç kim prometiumu qramlarla (və hətta mikroqramlarla) almır: onun miqdarı aktivlik vahidləriylə – bekkerellər və meqabekkerellərlə ölçülür. ^{147}Pm üçün 1 MBk $3 \cdot 10^{-9}$ q prometiuma müvafiq gəlir.

Cədvəldən göründüyü kimi, tək elementlər cütlərdən bahadır. Bu qrafikdə xüsusilə aydın görünür (yuxarı "mişar"). Bu cür asılılıq onunla izah olunur ki, tək lantanidlər onların alındığı minerallarda cütlərə nisbətən az tapılır. Bu demək olar ki, universal qaydadır. Hələ 1914-cü ildə İtaliya alimi Cüzeppe Oddo (1865-1954), 1917-ci ildə isə amerikalı Uilyam Dreper Xarkins (1873-1951) diqqət yetirmişlər ki, cüt elementlər ümumiyyətlə təbiətdə üstünlük təşkil edir – onlar demək olar ki, 90%-dir. Yer qabığının dörddə üçünü təşkil edən oksigen və silisium elementlərin də sıra nömrələri cütdür.

Yer qabığında lantanidlərin miqdarı (tonda qramlarla) cədvəlin sonuncu sətrində verilmişdir (həmçinin aşağıdakı qrafikdə). Bu qiymətlər (onları kütlə faizlərilə də ifadə etmək olar) Amerika geokimyaçısı Frank Uiqlsuort Klarkın (1847-1931) şərəfinə klark adlandırılır. O, 1889-cu ildə, ilk dəfə, o zaman məlum olan elementlərin Yer qabığında miqdarını qiymətləndirməyə çalışmışdır. Göründüyü kimi, lantanidlərin klarkları da "mişar" əmələ gətirir və bu zaman qiymətlər qrafikində olduğundan fərqli olaraq onun dişləri cüt elementlər üzərinə düşür. Bu, əlbəttə ki, təsadüfi deyil. Elementin sıra nömrəsi nüvədə protonların sayı ilə müəyyən olunur. Lakin məsələ yalnız onlarda deyil – bu, məs., neodimin stabil izotoplarının (onların hamısında protonların sayı eynidir) təbiətdə yayılma cədvəlindən görünür:

Kütlə ədədi (protonlar + neytronlar)	142	143	144	145	146
Təbii elementdə miqdarı, %	27,1	12,2	23,8	8,3	17,2

Deməli, yalnız protonların deyil, həm də neytronların "cütlüyü" nəzərə alınmalıdır.

İndi isə Yer qabığında olan bütün elementlərin stabil nuklidlərinin (onlar 300-ə yaxındır) nəticələri verilmiş cədvələ müraciət edək. Bu cədvəldə hər növ nuklidlərin miqdarı verilmişdir (oksigen istisnadır, onun payına 52% düşür):

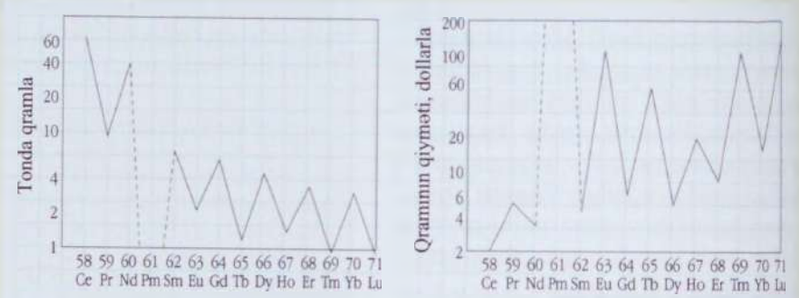
Nüvədə protonların sayı	cüt	tək	cüt	tək
Nüvədə neytronların sayı	cüt	cüt	tək	tək
Ümumi miqdar, %	21	26	1	0,03

Belə çıxır ki, təbiətdə yayılma birinci növbədə neytronların cütlüyündən asılıdır. Əgər protonların sayı cüt olan ən çox yayılmış lantanidlərin nüvələrində neytronları hesablasaq, məlum olur ki, onlarda neytronların sayı cütdür. Məs., serium 140 (82 neytron) təbii seriumun 88,5%-ni təşkil edir, neodiumun cüt sayda neytronlu izotopları 79,5% , erbiumda 77% və s. təşkil edir.

Belə "cüt-tək effektin" yaranmasının tam izahı hələ mövcud deyil.



F.U.Klark.



Yer qabığında lantanid atomlarının miqdarı.

99,9%-li metallik lantanidlərin qiyməti.

menti onun şərəfinə adlandırılmışdır) Stokholm yaxınlığında İtterbyu adlanan yerdən tapılmış nadir mineraldan yeni torpaq ayırmış və onu ittrium torpağı adlandırmışdır. 1803-cü ildə Yakob Bertselius və Vilhelm Xizinger və onlardan asılı olmayaraq Martin Klaport digər mineraldan serium torpağı almışlar. Seriumun adı ondan bir qədər əvvəl kəşf olunmuş kiçik planet Sereranın adından götürülmüşdür.

Bu torpaqların qeyri-bircins olmasını, yəni individual birləşmə olmadığını sübut etmək üçün bir neçə onillik tələb olundu. Belə ki, 1839-1841-ci illərdə İsveç kimyaçısı Karl Qustav Mosander (1797-1858) serium torpağından iki yeni torpaq – lantan (*yun.* "lantano" – "gizlənirəm") və didim (*yun.* "didimaon" – "əkizlər") torpaqları ayırmışdır.

Uzun müddət didim (Didymium, Di) kimyəvi element hesab olunurdu və D.İ.Mendeleyev onu özünün 1869-cu ildə nəşr olunmuş ilk cədvəlinə daxil etmişdi. Sonralar məlum oldu ki, didim bir neçə torpağın, əsasən iki element – neodim ("yeni didim") və prazeodim ("yaşıl didim") oksidinin qarışığıdır.

İttrium torpağından üç element – ittrium, erbium və terbium ayrılmışdır. Beləliklə, indiyə qədər heç kimə məlum olmayan İtterbyu kəndi 4 elementə – itterbium, terbium, erbium və ittriuma ad vermişdir.

Təbiətdə tapılan lantanidlərdən sonuncu olaraq lütesium kəşf olunmuşdur. Onu 1907-ci ildə fransız kimyaçısı Jorj Urben (1872-1938) ayırmışdır və indi yerində Paris şəhəri yerləşən Roma kəndi Lütesiyanın şərəfinə lütesium adlandırmışdır.

Nadir torpaq elementlərinin ayrılması – əsl elmi qəhrəmanlıqdır. On illər ərzində alimlər təbii minerallarının turşularda həll olması zamanı alınan duzları çoxsaylı kristallaşmaya uğradırdılar. Yenidən kristallaşma nəticəsində ana məhlul daha çox həllolan duzlarla zənginləşir, çöküntüdə isə az həll olan duzlar toplanır. Çoxlu sayda yenidən kristallaşmaların ardıcıl aparılması nəticəsində individual lantanidlərin birləşmələrini ayırmaq olur. Bu üsulla nadir torpaq elementlərinin təmiz duzlarının ayrılması üçün yenidən kristallaşma 15 min dəfə aparılmışdır.



Yuxan Qadolin.

Hal-hazırda nadir torpaq elementlərinin ayrılması üçün ekstraksiya və xromatoqrafiya kimi daha effektiv ayrılma metodları mövcuddur, lakin ayırmanın ayrı-ayrı mərhələlərində yenidən kristallaşmaya müraciət edirlər.

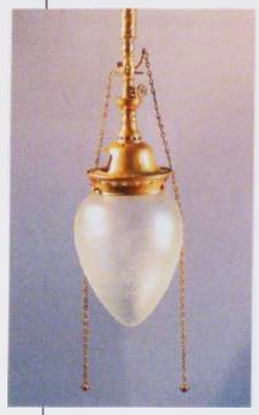
Prometium süni elementdir. 1947-ci ildə bir qrup Amerika alimi uranın parçalanma məhsullarından prometiumu almış və onu antik mifologiyanın qəhrəmanı Prometeyin şərəfinə prometium adlandırmışlar. Rəvayətə görə, Prometey allahlardan odu oğurlayıb insanlara vermiş, buna görə də Zevs onu qayaya zəncirlətdirmişdir.

MÜASİR ÇAXMAQ

Köhnə kimya dərsliklərində serium haqqında maraqlı məlumata rast gəlmək olur. Bu metal qəribə xassəyə malikdir: əgər ondan hazırlanmış məftili bıçaqla qaşısaq, bu zaman əmələ gələn xırda tozcuqlar havada asanlıqla alovlanır (metalın belə xassəsi piroforluq adlanır, *yun.* "pir" – "od", "foros" – "daşıyan" deməkdir). Əgər serium məftilin özünü alova daxil etsək, o parlaq alovla yanacaq, bu alovun parlaqlığı yanan maqneziumun parlaqlığından çoxdur.

Seriumun bu qeyri-adi xassəsindən Avstriya kimyaçısı Karl Auer fon Velsbax istifadə edərək çaxmaq hazırlamışdır. Çaxmağın əsasını seriumun digər nadir torpaq metalları ilə ərintisi təşkil edir (bunu mişmetal adlandırırlar, *alm.* "mishen" – "qarışdırmaq"). Bu ərintini metal oksidlərini kalsiumla reduksiya etməklə alırlar. Belə maddənin çox kiçik hissəsi zərbə zamanı (və yaxud polad təkərciyə sürtünmə zamanı) çoxlu miqdarda qığılcım əmələ gətirir, bu da asanlıqla pilətəni alışdırır. Çaxmaqlar üçün belə bir tərkib daha optimaldır: Ce – 66%, Fe – 25%, La – 8%, Mg – 0,5%, Cu – 0,5%. Çaxmaqlı alışqanların yaranması çoxlu sayda kibritə qənaət etməyə imkan verir.

Serium əsaslı analoji ərinti işıqsaçan güllələrin və mərmilərin hazırlanmasında istifadə olunur. Pirofor ərintidən hazırlanmış xüsusi başlıq mərminin ucuna taxılır, qığılcım yaradan təkər rolunu isə hava oynayır. Yüksək sürətlərdə başlığın hava ilə sürtünməsi nəticəsində mərmi işıq saçır, beləliklə də gecə onun hədəfə doğru yolunu izləmək olur.



XX əsrin əvvəlində qazközərdici fanar.

NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİ KİMYASI

Lantan və lantanidlər gümüşü-ağ rəngli çətinəriyən metallardır (ərimə temperaturları 800-1600°C). Bəzi lantanidlər, məs., qadolinium ferromaqnit xassələri göstərir (dəmir kimi maqnitlə cəzb olunur), lakin zəif qızdırılma zamanı bu xassəni itirir.

Ferromaqnit xassələr daha çox individual bəsit maddələrdə yox, lantanidlərin ferromaqnit metallarla ərintilərində müşahidə olunur. Metalların əridilməsi zamanı bəzən kimyəvi birləşmələr – *intermetallidlər* əmələ gəlir. Misal kimi $SmCo_5$ göstərmək olar. Bu və buna bənzər digər birləşmələr əsasında bizim dövrümüzdə qüvvətli sabit maqnitlər hazırlanmışdır: əldə yerləşə bilən kiçik maqnit sərişinlərlə birlikdə minik avtomobilini dayandıra bilər.

Bəsit maddə şəklində lantan və lantanidlər kimyəvi cəhətdən çox aktivdirlər, buna görə də onların çoxunu qələvi və qələvi-torpaq metalları kimi kerosin altında saxlayırlar.

Nadir torpaq elementləri üçün +3 oksidləşmə dərəcəli birləşmələr daha xarakterikdir.

Serium(IV), terbium(IV), bir də samarium(II), yevropium(II) və itterbium(II)-nin davamlı birləşmələri də məlumdur.

Yüksək temperaturda lantanidlər asanlıqla oksidləşərək Ln_2O_3 tərkibli oksidlər əmələ gətirir. Lakin istisnalar da var: serium dioksid CeO_2, terbium və prazeodim – mürəkkəb oksid fazaları Pr_6O_{11} ($PrO_{1,83}$) və Tb_4O_7 ($TbO_{1,75}$) əmələ gətirir, bu fazalarda atomların bir hissəsi +4 oksidləşmə dərəcəsində olur.

Lantan və lantanidlər asanlıqla duru turşulardan hidrogeni sıxışdırıb çıxarır: $2La + 6HCl = 2LaCl_3 + 3H_2\uparrow$, qızdırılma zamanı isə sudan hidrogeni çıxarırlar:

$$2La+6H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2La(OH)_3\downarrow+3H_2\uparrow.$$

Əksər lantanidlərin duzlarının suda məhlulları rənglidir. Prazeodim və tuliumun duzları – yaşıl, erbiumun duzları – açıq-çəhrayı, neodimin – çəhrayı-bənövşəyi, samarium və seriumun(IV) duzları isə sarı rənglidir. Maraqlıdır ki, bu duzları *d*-elementlərin (mis, dəmir, nikel) duzları ilə səhv salmaq mümkün olmur: lantanidlərin rəngi daha mürəkkəb, polixromdur, elə bil ki, müxtəlif rənglərin qarışmasından alınmışdır. Skandium, ittrium, lantan və serium(III)-ün birləşmələri rəngsizdir.



Erbium Er_2O_3 və terbium Tb_4O_7 oksidləri.

EDİSON LAMPASININ RƏQİBİ VƏ YA AVSTRİYA BARONU BRAZİLİYALILARI NECƏ ALDADIRDI

İndi bizim həyatımızı elektriksiz təsəvvür etmək çətindir. Lakin yaxın keçmişdə küçədəki fənərlərə naqillər və elektrik kabelləri deyil, qaz boruları birləşirdi. Qazla işıqlandırılma XIX əsrin əvvəlində yaranmışdır. İşıqlandırıcı qazı daş kömürü və ya ağacı havasız şəraitdə qovmaqla alırdılar və bu, istehsalat sənayesinin güclü sahələrindən biri idi. Ümumilikdə baxdıqda yanan qazın özü az işıq verir. Alova hər hansı, qızdıqda özü işıqlanmağa başlayan maddə yerləşdirməklə odluğun işıqlılığını kəskin artırmaq olar. Əvvəllər belə gücləndirici, "işçi cisim" rolunu platin məftil oynayırdı, lakin bu cür odluqlar çox baha idi.

Avstriya kimyaçısı Karl Auer (1858-1929) işıqlanma işində əsil inqilab etmişdir. Yeri gəlmişkən, onun əsas tədqiqatları nadir torpaq elementlərinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Alman kimyaçısı Robert Bunzenin laboratoriyasında işləyərkən Auer fikir vermişdir ki, əgər nadir torpaq elementlərinin çətinəriyən oksidlərini odluğun alovunda qızdırsaq, onlar parlaq işıq saçmağa başlayır. Alim qaz odluğunun təkmilləşməsi üzərində intensiv işləməyə başladı.



Karl Auer fon Velsbaxın anadan olmasının 100-illiyinə buraxılmış Avstriya pulu (25 şillinq).

Auer parçanı lantan-nitrat $La(NO_3)_3$ məhlulu ilə işləyir, sonra onu tam kül şəklinə keçənə qədər qızdırırdı. 745°C-dən yuxarı temperaturda lantan-nitrat parçalanır: $4La(NO_3)_3=2La_2O_3+12NO_2+3O_2$. 1885-ci ildə Auer lantan və sirkonium oksidlərindən ittrium oksid əlavə edilməklə közərmə tozlarının hazırlanması üsuluna özünün ilk patentini aldı. Parçanı təmizlədikdən sonra müvafiq metalların nitratlarının və ya asetatlarının məhlulları ilə doydurur, ammonyakla işləyir, qurudur, sonra zolaqlara kəsib hörürdülər. Sonunculardan onların içinə hörülmüş karkas rolunu oynayan platin məftillərin köməyilə qapaqlar "tikirdilər". Alovda parça sürətlə yanır və oksid-toru qalırdı o da başlanğıc qapağın formasını saxlayırdı, lakin ölçülərinə görə bir qədər kiçilirdi. Məmulat çox kövrək idi.

İxtira bir çox ölkələrdə maraq doğurdu. 1887-ci ildə Auer Venadan bir qədər aralıda fabrik tikdi. Bu fabrikdə parçaları işləmək üçün məhlullar hazırlanırdı. Eyni zamanda alim yeni tərkiblər axtarırdı. O müəyyən etdi ki, torium nitrat közərmədən sonra çox çətinəriyən və alovda parlaq işıq saçan ThO_2 oksidinə çevrilir. Lakin torium bahalıdır və onun mineralı torit $ThSiO_4$ çox az tapılır. Buna görə də Auerin iştirakı ilə Braziliyanın Atlantik okean sahilindəki daha asan tapılan xammalın – monasit qumunun yataqları istifadə olunmağa başladı.

Monasit (Ce, Th) PO_4 – çox vacib serium və torium mənbəyidir. Bundan başqa onda lantan, neodim, digər lantanidlər və uran var. Monasitdə toriumun miqdarı az deyil, 2,5%-dən 12%-ə qədərdir. Nəql olunmaya sərf olunan xərcləri azaltmaq üçün Auer hiylə işlətdi: o, Latın Amerikası ölkələrilə ticarət edən kompaniyalardan birini geri qayıtdıqda ballast kimi adi qum yox, ağır monasit qum götürməyə razı saldı. Və beləliklə, Avropaya monasitin böyük miqdarını gətirməyə nail oldu. Lakin tezliklə Braziliya hökuməti bildi ki, çox qiymətli xammal gəlirsiz əldən gedir. Bundan sonra Auer monasit qumunu böyük məbləğə almalı oldu.

Lakin közərmə torlarının istehsalı dayanmağa başladı. Məlum oldu ki, odluqlar qeyri-stabil işləyir: məlum olmayan səbəbdən onların parlaqlığı artıq bir neçə gündən sonra çox azalırdı. Bu defekti aradan qaldırmaq mümkün olmurdu, odluqlara olan tələbat get-gedə azaldı və 1889-cu ildə fabrik bağlanmalı oldu.

Bu problemlə Auerlə yanaşı, həm də fabrikin keçmiş rəhbəri Lüdviq Xaytinger (1860-1945) məşğul olmağa başladı. O öz təcrübələrinin nəticələrini Auerdən gizlətmirdi, hətta ona reaktivlərlə kömək edirdi. Xaytingerin böyük ehtiyatı var idi – 50 kq-a yaxın təmizlənmiş torium-oksalat $Th(C_2O_4)_2$ monasit qumunun bir tonunun işlənməsi nəticəsində alınmışdı. O, Auerin əsasən toriumla işlədiyini bilərək ona oksalatın közərdilməsindən alınmış böyük miqdarda torium oksid göndərdi.

3350°C-də əriyən torium oksidin (müqayisə üçün CaO – 2630°C-də, Al_2O_3 – 2050°C-də əriyir) çox yüksək termiki davamlılığını bilərək Auer inadla bu birləşmə ilə təcrübə aparmağa davam edirdi. O, 1% CeO_2 saxlayan ThO_2 torunu sınaqdan keçirdikdə axır ki, istədiyinə nail oldu. Bu toz həm əvvəlkilərə nisbətən stabil, həm də davamlı oldu. 1891-ci ilin avqustunda Auer yenə də patent almaq üçün ərizə verdi və artıq üç aydan sonra yeni odluqlar əsl sensasiyaya səbəb oldu. Onlarla Venadakı opera teatrı işıqlandırılmışdı. Qəzetlər yazırdılar ki, işıq yumşaqlıqla seçilir və insan gözləri üçün çox xoşdur və gün işığını xatırladır. Bundan başqa, bu odluqlar digərlərinə nisbətən daha qənaətcil idi.

Auerin yeni odluqlarına çox güclü tələbat yarandı. Torların stabil istehsalı təhlükə altında idi: parçaları işləmək üçün maye çatışmırdı. Köməyə yenə də Xaytinger gəldi. O, universitetdə işini tərk edib, yenə də müəssisənin rəhbərliyini öz üzərinə götürdü. Torları başqa ölkələr: Almaniya, İngiltərə, Fransa, ABŞ-da istehsal etməyə başladı. Kompaniyaların gəlirləri çox yüksək idi – illik 125%-ə qədər. Əl işini tezliklə mexanizmlər əvəz etdi, istehsal rekord rəqəmə çatdı – gündə 50 min ton. Auerin odluqları əvvəllər yeni yaranan elektrik işıqlanması ilə uğurlu rəqabət aparırdı. Məs., XIX əsrin sonunda Liverpulda 1 km küçənin elektriklə işıqlanması ildə 330 funt, qazla işıqlanması isə 80 funtdan az xərc tələb edirdi. Həm də ki qaz odluqları get-gedə təkmilləşirdi. Çevrilmiş odluq ixtira olundu. Onda qaz yuxarıdan aşağı verilirdi; bu işıqlandırıcının altındakı işıqlanmayan "ölü" sahəni aradan qaldırmağa imkan verdi.

Auerin uğuru onun patent ərizələrinə görə məhkəmə proseslərilə pozuldu. 1900-cü ildə alman məhkəməsi işi Auerin əleyhinə həll etdi və əvvəllər sirr saxlanan qazközərmə torlarının kimyəvi tərkibi hamıya məlum oldu. Auerə təskinlik ona baron titulunun verilməsi oldu. O indi Auer fon Velsbax adlanırdı. Auerin xidmətləri həqiqətən də böyük idi: odluqları ixtira etməklə yanaşı, o iki yeni element – neodim və prazeodimi və fransız həmkarı kimyaçı Jorj Urbenlə (1872-1938) təxminən eyni vaxtda sonuncu nadir torpaq elementi olan lütesiumu kəşf etmişdir. 1929-cu ildə ixtiraçının ölümünə qədər 5 mlrd-a yaxın tor hazırlanmışdı.

Lakin vaxt keçdikcə elektrik işığının üstünlükləri aydın olurdu. Əgər 30-cu illərin əvvəlində London küçələrinin yarısı qaz, yarısı isə elektrik vasitəsilə işıqlandırılırdısa, müharibədən sonra elektrik tamamilə qazı sıxışdırıb çıxardı. Maraqlıdır ki, Auer də buna səbəb olmuşdur: 1900-cü ildə o, közərmə lampalarında kömür sapı osmiumla əvəz etməyi təklif etmişdi. Doğrudur, osmium tezliklə daha ucuz volframla sıxışdırılıb çıxarıldı. Volfram həm də osmiuma nisbətən daha yüksək ərimə temperaturuna malikdir: osmiumda bu temperatur 3027°C, volframda isə 3420°C-dir. İndi qaz işıqlandırılması praktik olaraq unudulub, Auer odluqlarını isə yalnız muzeylərdə görmək olar.





Prazeodim, erbium və holmium nitratlarının suda məhlulları (soldan sağa). Bu birləşmələrin rəngi işıqlanmadan asılı olaraq dəyişir.

Uran qatranı – hidratlaşmış uran oksiddir; xarici görünüşünə görə qatranı xatırladır.
Transuran elementləri dedikdə, dövri sistemdə urandan sonra yerləşmiş elementlər, yəni sıra nömrəsi 92-dən böyük olan elementlər nəzərdə tutulur.

▸ Uran külçəsi.

Nadir torpaq elementləri texnikanın bir çox sahələrində geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Hələ XIX əsrdə Karl Auer fon Velsbax (o didimi neodim və prazeodimə ayırmışdır) müəyyən etmişdir ki, serium və onun ərintiləri pirofor xassələrinə malikdir, yəni havada öz-özünə alışır. Bu elm tarixində çox vacib hadisə idi: seriumun dəmirlə ərintisi (ferroserium) indi də alışqanlarda istifadə olunur.

Alim özünün kəşfinin praktiki faydasını qiymətləndirmiş və alışqan istehsal edən zavod tikdirmişdir. Onların satışından əldə olunan gəlir hesabına o nadir torpaq elementlərinin öyrənilməsi üzrə elmi-tədqiqat institutunun əsasını qoymuşdur.

Metallurgiyada nadir torpaq elementləri turşulaşdırıcılar kimi, həmçinin çuqun və poladlara legirləyici əlavə kimi tətbiq olunur ("Üç triada" məqaləsinə bax).

Bəzi lantanidlərin oksidləri neftin krekinqində katalizator kimi ("Neft. Dəyişikliklər" məqaləsinə bax) və şüşələrin rənglənməsi üçün istifadə olunur: şüşəyə neodim oksid əlavə etdikdə bənövşəyi, erbium oksid çəhrayı, prazeodim oksid – yaşıl, serium(IV) oksid – sarı rəng verir.

Nadir torpaq elementlərinin sulfid (Ln_2S_3) və oksidsulfidləri (Ln_2O_2S) əsasında alınan birləşmələr rəngli televizorların ekranlarında və kompüter displeylərində lüminofor kimi istifadə olunur. Halogen lampalarına lantanidlərin yodidləri əsasında lüminoforlar daxil edirlər. Onlar müxtəlif rəngli lüminessent şüalanma əmələ gətirir.

AKTİNİUM VƏ AKTİNİDLƏR

Lantanidlərdən fərqli olaraq, 5*f*-elementlərinin hamısı radioaktivdir, yəni onların stabil izotopları mövcud deyil. Torium və uran üçün yarımparçalanma müddəti milyard illərlə ölçülən izotoplar mövcuddur, lakin transuran elementləri üçün, yəni urandan sonra gələn elementlər üçün



Nadir torpaq elementlərinin birləşmələrilə rənglənmiş şüşələr.

yaşama müddəti bir qayda olaraq sıra nömrəsinin artması ilə azalır. Aydındır ki, əgər element saniyənin hissələri qədər yaşayırsa, bu onun kimyəvi xassələrinin öyrənilməsində böyük çətinliklər törədir.

Bütün aktinid ailəsindən təbiətdə, yalnız sıranın əvvəlində yerləşən torium və uran tapılır. Digər elementlər süni – insan tərəfindən sintez edilmiş elementlərdir. Transuran elementlərinin bəziləri yüz tonlarla (Pu) alınmışdır, digərləri üçün bu kütlə qramlar və mikroqramlarla ölçülür, bəziləri isə hətta bir neçə atom miqdarında alınıb.

1789-cu ildə alman kimyaçısı Martin Klaprot tərəfindən uran qatran filizindən (*uran qatranından*) ayrılmış uran oksid U_3O_8 uzun müddət bəsit maddə hesab olunmuşdur. Bu maddəyə ondan səkkiz il əvvəl kəşf olunmuş planetin adını vermişlər.

Metal uranı ilk dəfə 1841-ci ildə fransız alimi Ejen Peliqo (1811-1890) uran tetraxloridi kaliumla reduksiya etməklə almışdır: $UCl_4+4K=U+4KCl$. Analoji üsulla 1828-ci ildə Bertselius tərəfindən torium alınmışdır. Onu Skandinaviya mifologiyasında ildırım allahı Torun şərəfinə torium adlandırmışlar.



AKTİNİDLƏRİN XASSƏLƏRİ

Aktinidlər – gümüşü rəngli çətinəriyən metallardır. 4*f*-elementləri kimi onlar da yüksək kimyəvi aktivliyə malikdir. Lakin lantanidlərlə müqayisədə aktinidlər ailəsinin ayrı-ayrı üzvləri arasında fərq daha çoxdur: onların hər birinin öz xüsusiyyətləri var. Ailənin nümayəndələrindən uran daha böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Bir zamanlar, nüvə tədqiqatları yenicə başlayanda, hətta XX əsri uran əsri adlandırırlar.

Xarici görünüşünə görə uran poladı xatırladır: asanlıqla döyülür, cilalanır, yayılır və çətinəriyəndir ($t_{ər}$=1130°C). Uran istiliyi və elektriki pis keçirir: onun istilik keçiriciliyi misin istilik keçiriciliyindən 13 dəfə kiçikdir.

Metallik uran asanlıqla nitrat turşusunda həll olub sarı rəngli uranil-nitrat (dioksouran nitrat) $UO_2(NO_3)_2$ məhlulu əmələ gətirir. Burada uran ən yüksək +6 oksidləşmə dərəcəsindədir. Bu maddə həm də turşuda uran(VI) oksidin həll olunmasından alına bilər.

Açıq-sarı rəngli uranil-hidroksid $UO_2(OH)_2$ amfoter birləşmə xassəsi göstərir. Onu bəzən uranat turşusu da adlandırırlar. Onu turşularda həll etdikdə uranil duzları: $UO_2(OH)_2+2HCl=UO_2Cl_2+2H_2O$, qələvilər həll etdikdə isə uranatlar – uranat turşusunun duzları: $2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 3H_2O + 4NH_4NO_3$ əmələ gəlir.



Rəngli uran duzları.

URAN İSTEHSALI

Uran nadir elementlər sırasına aiddir. Yer qabığında onun miqdarı $2 \cdot 10^{-4}$%-dir, yəni kadmium, gümüş, civə və bismuta nisbətən çoxdur. Uranın 200-ə yaxın mineralı məlumdur, onların əksəriyyəti dəyişən tərkibli oksidlər və ya mürəkkəb uranatlardır (məs., fransız dağ mühəndisi M.A.Karnonun şərəfinə adlandırılmış karnotit $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$). Uranın kiçik miqdarı flüorapatitdə $Ca_5(UO_4)_3(OH, F)$, monasitdə, bəzi gillərdə və qranit növlərində olur. Ən sadə mineral – uraninitdir UO_{2+x}. Bu havanın oksigeni və yaxud uranın qurğuşuna radioaktiv çevrilməsi zamanı UO_2-in quruluşunun yenidən qurulması nəticəsində ayrılmış oksigenin təsiri ilə qismən oksidləşmiş uran dioksiddir. Uranın qurğuşuna çevrilməsi zamanı PbO_2 oksidi əmələ gəlir, sərbəst halda ayrılan artıq qalmış oksigen isə uranı oksidləşdirir. Uran filizinin işləndiyi zavodlarda uraninit zənginləşdirilir, sonra uran qarışıqlarından UO_2 şəklində ayrılır.

Metal uran almaq üçün dioksid tetraflüoridə çevrilir: $UO_2 + 4HF = UF_4 + 2H_2O$ və sonra metallotermik üsulla reduksiya olunur: $UF_4 + 2Mg \xrightarrow{t} U + 2MgF_2$. Belə bir sual yaranır: əgər uranı onun oksidindən kalsium və ya maqneziumla reduksiya etməklə almaq mümkündürsə, onda oksidi flüoridə çevirmək nəyə lazımdır. Flüoriddən reduksiyaya ona görə üstünlük verilir ki, yalnız bu halda reaksiya nəticəsində ayrılan istilik həm metalın,



Uran filizi və uran(IV) oksid.



Akademiklər İqor Vasilyeviç Kurçatov və Anatoliy Petroviç Aleksandrov elektrik stansiyaları və gəmiləri üçün nüvə energetikasının yaranmasına rəhbərlik etmişlər.

NÜVƏ GÜLLƏLƏRİ

Bir vaxtlar perspektivli nüvə yanacağı kimi nüvə xassələrinə görə uran-235-ə yaxın olan kaliforniumun ^{251}Cf izotopuna böyük ümidlər verilirdi. Lakin bu izotopun kritik kütləsi təyin olunduqdan sonra ona olan praktik maraq azaldı: bu kütlə cəmi 10 q təşkil edir. Belə kütlədə baş verən miniatür nüvə partlayışının gücü yalnız xüsusi güllə və mərmilərdə istifadə oluna bilər.



Nüvə partlayışının başlanğıcı. Şəkil reaksiya başlandıqdan 0,025 san sonra çəkilmişdir.

AES-də nüvə yanacağı kimi adətən UO_2 oksidi istifadə olunur.

həm də şlakın əridilməsi üçün kifayət edir. Ərintini soyutduqda uran külçəsi əmələ gəlir. Oksidin reduksiyası zamanı isə uran şlakdan çətinliklə ayrılan toz şəklində əmələ gəlir.

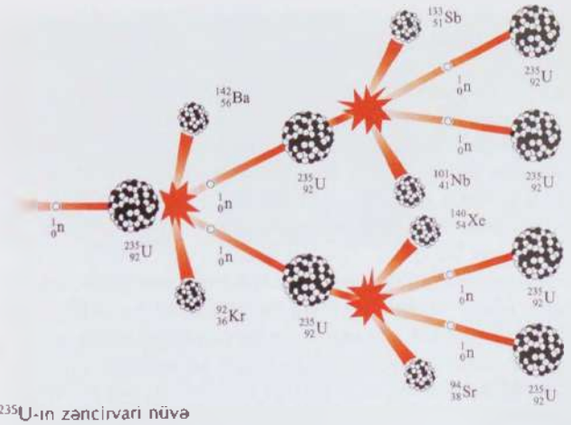
NÜVƏ YANACAĞI

Təbii uran üç izotopun: ^{235}U(0,72%), ^{238}U(99,274%) və ^{234}U(0,006%) qarışığından ibarətdir. Nüvə texnikası üçün adətən ^{235}U izotopu ilə zənginləşdirilmiş uran tələb olunur. Bu tədqiqatçıların qarşısında çətin bir məsələ – izotopların ayrılması məsələsini qoyur. Sənayedə daha geniş yayılmış üsul – *qaz-diffuziya üsuludur*. Bu üsul müxtəlif kütləli hissəciklərin məsaməli təbəqədən – membrandan diffuziya (keçmə) sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. ^{235}U izotopunu ayırmaq üçün metalın hamısını asanuçucu kristal birləşmə, flüorid UF_6 şəklinə keçirirlər. Ayırma prosesini məsaməli təbəqələr saxlayan çoxlu sayda xanaları olan xüsusi kaskadın köməyilə dəfələrlə təkrar edirlər. Uranın 235 izotopunu onun təbii qarışıqdakı miqdarından 95%-ə qədər zənginləşdirilməsi üçün 5 min pilləli kaskad tələb olunur.

^{235}U və ^{238}U izotopları eyni kimyəvi xassələrə, lakin müxtəlif nüvə xassələrinə malikdir. Belə ki, uran-235 nüvələri zəif sürətli (istilik) neytronlarla bombardman zamanı hissəciklərə parçalanaraq böyük miqdarda enerji ayırır:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n = \overset{\text{parçalanma məhsulları}}{} + E + 2{,}2\,{}^{1}_{0}n.$$

Parçalanma məhsulları adətən dövri sistemin ortasında yerləşən elementlərin, məs., barium, kripton, qalay və lantanidlərin nüvələri olur. Kritik kütlənin



^{235}U-ın zəncirvari nüvə parçalanma reaksiyasının sxemi.

17 ATOMUN TƏQİB OLUNMASI

Mendeleyev cədvəlində kimyəvi elementlərin ikinci yüzlüyü cədvəlin yaradılmasının şərəfinə adlandırılmış elementlə başlayır. 101-ci elementin kəşfinə aid maraqlı hadisəni 1951-ci ildə transuran elementlərinin kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə görə Nobel mükafatı almış Qlenn Siborqun əməkdaşları – Alfred Giorso, Beruell Xarvi, Qreqori Çoppin və Stenli Tompson danışmışlar.

Yeni element mendeleyevium 99-cu elementin – eynşteyniumun helium nüvələrilə bombardman edilməsi yolu ilə alınmışdır. Nüvə reaksiyası çox sadədir: $^{253}_{99}Es + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$. Biz onu tsiklotronda həyata keçirmişik. Orada helium nüvələri dəstəsi kiçik hədəfə dəyir. Hədəf çox nazik qızıl folqa hissəsidir. Onun arxa hissəsinə elektrolitik üsulla gözlə görünməyən eynşteynium təbəqəsi çəkilmişdir. Bu təbəqənin qalınlığı bir neçə milyard atomdan artıq deyil. Əgər bombardman nəticəsində bəzi eynşteynium atomları mendeleyeviuma çevrilərsə, onlar hədəfi tərk etməlidir, çünki toqquşma zamanı helium nüvələrilə çıxarılırlar. Hədəfin arxasında daha bir qızıl folqa yerləşdirilmişdir, o hədəfdən çıxan yeni element atomlarını dərhal tutur. Yüksək sürətə malik olan helium nüvələri Berklidə Kaliforniya Universitetinin idman meydançasında yerləşmiş köhnə 1,5 metrlik tsiklotronda alınmışdır. Əgər güclü helium nüvələri axınına hədəfin yanından keçib çölə, havaya çıxmasına imkan versək, onu görmək olar – bu, nazik mavi işıq dəstəsidir. Hətta tsiklotronun yerləşdiyi otağa aparan baxış pəncərəsi rolunu oynayan 1,5 metrlik su təbəqəsindən onun şəklini də çəkmək olar. Bu məhz hədəfin üzərinə düşən və eynşteyniumun 99 protonuna iki helium protonu əlavə edərək sonuncunu mendeleyeviuma çevirən dəstədir.

Real təcrübə şəraitində – hədəfin bombardman edilməsi zamanı tsiklotronun yerləşdiyi otaq tamamilə bağlı idi. Xarvi və Giorso çöldə "su qapısının" – rolik təkərlərin üzərində yerləşdirilmiş su ilə dolu böyük çənin arxasında idilər. Bu "maneələrlə qaçışı" başlamaq üçün yalnız start atəşini gözləmək qalırdı. Biz birinci təcrübəmizdə cəmi bir və bəlkə də, ola bilər ki, iki atom 101-ci element almağı ehtimal edirdik. Bu bir və ya iki atomu yarım saatdan az müddətə milyardlarla eynşteynium atomundan ayırmaq və identifikasiya etmək lazım idi. Bitmə siqnalı verilən kimi Xarvi və Giorso "su qapısını" kənara çəkib içəri daxil oldular. Giorso sürətlə hədəfdən "tutacağı" çıxardı, Xavri iki pinsetlə ikinci qızıl folqanı çıxarıb onu sınaq şüşəsinə qoydu. Sonra o, dəhlizlərlə və pilləkənlərlə sürətlə müvəqqəti laboratoriya üçün nəzərdə tutulmuş otağa qaçdı. Bu laboratoriyada Xavri folqanı Qreqori Çoppinə verdi. Çoppin qızılı əritmək üçün onu məhlulda qızdırmağa başladı. Nəticədə biz qızıl, digər elementlərin qarışığı və ola bilsin ki, bir neçə atom mendeleyevium saxlayan maye aldıq...

Digər lazımlı kimyəvi əməliyyatlar tsiklotrondan bir mil aralıda, təpənin üstündə, Radiasiya laboratoriyasında aparılmalı idi. Giorso artıq tsiklotronun yerləşdiyi binanın yanında, avtomobilin sükanı arxasında oturmuşdu. O hər an sürətlə yerindən tərpənib getməyə hazır idi.

Biz ümid edirdik ki, bizdə bir neçə atom 101 nömrəli element var və bizim məsələmiz onu parçalanmadan əvvəl ayırmaq və identifikasiya etmək idi. Mendeleyevium o qədər azömürlü elementdir ki, onun istənilən miqdarının yarısı təxminən yarım saata parçalanaraq fermium izotopuna çevrilir, o da öz növbəsində öz-özünə (spontan) bölünmə ilə parçalanır. Qiymətli məhlul damcıları Berkli təpəsinə, nüvə kimyası korpusuna gətirildi. Çoppin və Xavri laboratoriyaya qaçdılar. Burada onları 101-ci eynşteyniumu məhlulda ola bilən bütün digər elementlərdən ayırmaq üçün nəzərdə tutulmuş qurğu ilə Stenli Tompson gözləyirdi.

Əvvəlcə maye qızılı ayırmaq üçün məhlul iondəyişdirici kolonkadan keçirildi. Bu zaman qızıl kolonkada qalır, mendeleyevium saxlayan məhlul isə onun dibindən damcılayır. Bu damcılar quruduldu və yenidən həll olundu. Bundan sonra Tompson onları ikinci kolonkadan keçirdi ki, mendeleyevium məhlulda hələ də qalmış istənilən digər elementlərdən ayrılsın.

Kalonkanın dibindən axan damcılar ardıcıl olaraq kiçik platin lövhələr üzərinə qəbul edilirdi, onlar da qızdırıcı lampalar altında qurudulurdu. Sonra lövhələr "hesablama otağına" aparıldı. Burada Giorso onları xüsusi hesablayıcılara – hər lövhəni öz hesablayıcısına daxil etdi. Əgər tədqiq olunan damcılardan birində mendeleyevium artardısa, onu radioaktiv parçalanma xarakterinə görə təyin etmək olardı. Yeni element atomu parçalandıqda bu zaman əmələ gələn qəlpələr hesablayıcıda güclü ionlaşma "alışması" yaradır. Bu cərəyan impulsu qeyd edən cihazın qeydetmə lentində qələmin sıçrayışına səbəb olur.

Bu tutula bilməyən ağır elementlərin xarakter cəhəti odur ki, atom məhz bu element kimi ömrünü başa vurub hər hansı digər atoma parçalanana qədər onu müsbət identifikasiya edə bilmirik. Bu, bir qədər pulunu xərclədikdən və ya itirdikdən sonra onu sayan insana bənzəyir.

Birinci təcrübə zamanı qələm şkalanın ortasına qədər sıçrayıb geri qayıdaraq xətt çəkənə qədər biz bir saatdan artıq gözləməli olduq. Bu, yeni kəşf olunmuş mendeleyevium atomunun parçalanmasını bildirirdi. Radiasiya laboratoriyasında fövqəladə hadisə baş verdiyindən biz hesablayıcıları dəhlizdə yerləşən yanğın zənginə qoşduq və beləliklə, hər dəfə 101№-li element atomu parçalandıqda həyəcan siqnalı çalınırdı. Bu atom nüvəsi dünyasında vacib hadisə haqqında məlumat vermək üçün effektiv üsul idi, lakin tezliklə o daha mükəmməl rabitə vasitəsilə əvəz olundu və bu artıq yanğından mühafizə xidmətinin qaydalarını pozmurdu.

Biz ilk təcrübələrimizin hər birində bir atom mendeleyevium müəyyən edirdik. Ona yaxın təcrübə qoyuldu və bizim yekun nəticəmiz 17 atom yeni element oldu!

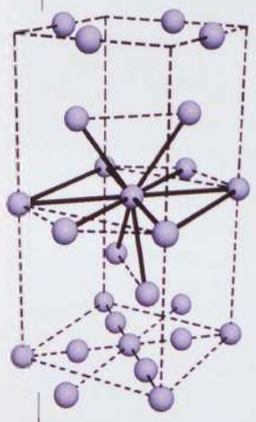
Q.Siborq və E.Velensin "Kainatın elementləri" kitabında özüyazanın lentinin qələmin bir neçə kəskin kənaraçıxması qeyd olunmuş hissəsinin fotoşəkli yerləşdirilmişdir. Lentin üzərində təcrübə aparanların kifayət qədər aydın qeydləri var. Əvvəlcə tarix: 2.19.55 (1955-ci il 19 fevral) və "101-100 ayrılmasının başlanğıcı" yazısı durur. Yəni bu, mendeleyeviumun və onun parçalanma məhsulu – fermiumun digər elementlərdən ayrılma anıdır. Birinci pikin yanında "Hooray" (Ura) və "ilk dəfə" – ^{256}Mv (müasir cədvəldə mendeleyeviumun işarəsi – Md-dir) yazılmışdır. İkinci pikin yanında "İkiqat ura", üçüncü pikin yanında "Üçqat ura" sözləri qeyd olunmuşdur. Təcrübə bitdikdən sonra lentin üzərində son yazı "Bu təcrübə 101-ci elementin kimyəvi identifikasiyasını tam sübut edir" və imzalar: A.Giorso, B.Harvey var. Kəşf ilində Giorsonun 40, Xarvinin isə 63 yaşı tamam olmuşdu.

Hazırda mendeleyeviumun 14 izotopu – ^{247}Md-dan ^{260}Md qədər alınmışdır. Sonuncu ən uzunömürlü izotopdur: onun yarımparçalanma periodu 27,8 sutka təşkil edir.

Sonluq kimi E.Xayd, İ.Perlman və Q.Siborqun "Transuran elementlər" kitabından bir parçanı misal gətirək: "Yeni elementin adını "mendeleyevium" qoymaq təklif olunmuşdur... Bu, ilk dəfə kəşf olunmamış elementlərin kimyəvi xassələrini qabaqcadan söyləmək üçün elementlərin dövri cədvəlindən istifadə etmiş böyük rus kimyaçısı D.İ.Mendeleyevin xidmətlərini qiymətləndirmək üçündür. Onun dövri cədvəlinin prinsipləri əksər transuran elementlərinin kəşfi üçün açar rolunu oynamışdır".

NÜVƏ BULUDUNDA KƏŞF

Sıra nömrələri 99 və 100 olan elementlər 1952-ci ilin noyabrında, amerikalılar Sakit okeanın cənub hissəsində Bikini mərcan adasında termonüvə partlayışını həyata keçirdikdə kəşf olunmuşdur. Partlayış nəticəsində diametri təxminən 200 km olan radioaktiv bulud yarandı. Onun episentrinə pilotsuz radioidarəli təyyarələr göndərildi. Onlardan alınmış nəticələr göstərirdi ki, termonüvə qurğusunun tərkibinə daxil olan uran atomlarının bir qismi 17-yə qədər neytron zəbt etmişdir. Bu zaman əmələ gələn ifrat ağır uran izotoplarının radioaktiv parçalanması transuran elementlərinin və hətta sıra nömrəsi 99 və 100 olan elementlərin alınmasına səbəb olmuşdur. Onların mümkün qədər böyük miqdarını ayırmaq üçün tədqiqatçılar partlayış sahəsindən yığılmış tonlarla mərcanı işləməli oldular. Sonra bu elementləri nüvə reaktorunda almaq mümkün olmuşdur. Onlar eynşteynium (Es) və fermium (Fm) adlandırılmışlar.



Plutonium – yumşaq gümüşü-ağ metaldır (t_{er}=640°C), havada PnO_2 oksidinə oksidləşir. Plutonium altı (!) polimorf modifikasiyaya malikdir. Onlardan birinin (γ-Pu) quruluşu şəkildə verilmişdir. Bu modifikasiya 207-315°C temperaturda davamlıdır. Bu quruluşda hər bir plutonium atomunun on qonşusu var. Bu bir çox aktinoidlər üçün xarakterdir.



Dmitriy İvanoviç Mendeleyev.

artması zamanı (kritik kütlə radioaktiv nuklidin özbaşına zəncirvari nüvə reaksiyasının başlanması üçün lazım olan minimal kütləsidir) parçalanma prosesi şaxələnmiş zəncirvari reaksiya xarakteri alır, o da nüvə partlayışına gətirib çıxarır.

^{238}U izotopu neytron dəstəsinin təsiri ilə parçalanmağa qabil deyil. Onun nüvələri sürətli neytronları tutaraq uran-239 izotopuna çevrilir, o da öz növbəsində ardıcıl olaraq neptunium-239-a və plutonium-239-a çevrilir:

$$^{239}_{92}U + ^{1}_{0}n = ^{239}_{92}U + \gamma,$$

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\beta} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} ^{239}_{94}Pu.$$

$T_{1/2}$ = 23,5 dəq $T_{1/2}$ = 2,3 gün $T_{1/2}$ = 24113 il

Nüvə rektorlarında əmələ gələn ^{239}Pu nuklidi də nüvə yanacağı kimi istifadə olunur: onun nüvələri də uran-235-ə analoji olaraq neytronların təsiri altında enerji ayırmaqla parçalana bilir. Plutonium uran-238-dən bilavasitə reaktorda əmələ gəlir və dərhal parçalanma prosesinə qoşulur.

^{239}Pu nuklidindən də ^{235}U kimi nüvə silahının hazırlanmasında istifadə edirlər. ^{235}U üçün kritik kütlə 0,8 kq, ^{239}Pu üçün 0,5 kq-dır. Nüvə partlayışı anında atom bombasındakı nüvə yanacağının iki hissəsi xüsusi üsulla birləşir. Onların hər birinin kütləsi kritik kütlədən kiçikdir. Uran ən ağır metallardan biridir (onun sıxlığı 19 q/sm^3-dur, bu qurğuşunun sıxlığından demək olar ki, iki dəfə çoxdur), buna görə də kütləsi kritik kütləyə bərabər olan uran kürəcik cəmi 2,2 sm radiusa malikdir.

URANDAN LAURENSİUMA QƏDƏR

Uran-238-in neytronlarla və ya yüngül atomların nüvələrilə bombardman edilməsi yolu ilə XX əsrin 40-50-ci illərində bir çox transuran elementlərini sintez etmək mümkün olmuşdur.

Burada Kaliforniya universitetinin professorları Qlenn Teodor Siborq (1912-1999) və Edvin Mattison Makmillanın (1907-1991) böyük xidmətləri vardır. Onlar 1951-ci ildə kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

İlk transuran elementləri – neptunium (Np, Naptun planetinin şərəfinə) və plutonium (Pu, Pluton planetinin şərəfinə) uran nüvələrinin β-parçalanması zamanı əmələ gəlir. Növbəti elementi (№95) sintez etmək üçün daha güclü neytron selindən istifadə etmək lazım gəlmişdir. Onunla ^{239}Pu nuklidinin nüvələri bombardman edilmişdi. Alınan element "amerisium" (Am) adını almışdır.

Bəzi elementlər, məs., eynşteynium və fermium, ilk dəfə 1952-ci ildə termonüvə partlayışı məhsullarından ayrılmışdır. 1955-ci ildə eynşteyniumun izotoplarından birinin helium nüvələri (α-hissəcikləri) ilə şüalandırılması zamanı sıra nömrəsi 101 olan element alınmışdır. Onu Siborqun təklifi ilə D.İ.Mendeleyevin şərəfinə adlandırmışlar:

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He = ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n.$$

Əgər neptunium, plutonium və amerisium uran kimi yüksək oksidləşmə dərəcələrində: +5, +6 və hətta +7 (bu uran üçün mümkün deyil) davamlı birləşmələr əmələ gətirirsə, ondan sonra gələn aktinidlər, məs., mendeleyevium öz birləşmələrində adətən üçvalentli olur. Mendeleyevium(III) xlorid sulu məhlulda asanlıqla dixloridə reduksiya oluna bilər: $2MdCl_3 + Zn = 2MdCl_2 + ZnCl_2$.

60-cı illərdən transuran elementlərinin sintezi üzrə işi paralel olaraq Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda (Dubna) akademik Georgi Nikolayeviç Flyorovun rəhbərliyi altında sovet alimləri də aparmışlar. Onlar bir neçə atom miqdarında əmələ gələn elementlərin kimyəvi xassələrinin təyin metodunu işləmişlər.

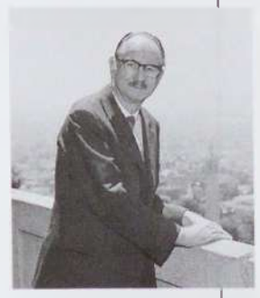
Siborq və onun əməkdaşlarının tədqiqatlarına qədər dövri sistem uranla bitirdi. Onda xüsusi aktinidlər qrupu yox idi, uran isə xrom yarımqrupuna aid edilirdi. Beləliklə, dövri sistem öz müasir görünüşünü çox yaxın keçmişdə – haradasa bundan yarım əsr əvvəl almışdır.





◄ Akademik Georgi Nikolayeviç Flyorov.

◄◄ Qlenn Siborq.



Edvin Mattison Makmillan.

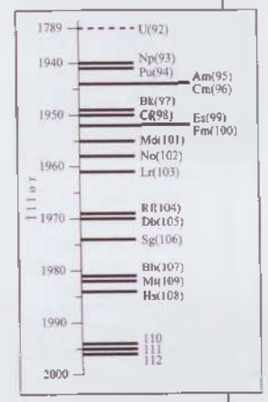
ORADA, ÜFÜQÜN ARXASINDA NƏ VAR?

Ən yüngül element – hidrogendir: onun atom nömrəsi 1, nüvəsinin yükü +1-dir, bundan kiçik qiymət olmur, buna görə də daha yüngül elementlərin mövcud olub-olmaması sual doğurmur. Bəs dövri sistemin aşağı sərhədi haqqında nə demək olar? Ümumiyyətlə, o mövcuddurmu?

XX əsrin 60-cı illərinin əvvəlində sintez olunmuş 103№-li element – lourensium (Lr) aktinidlər sırasında sonuncu xananı doldurmuşdur. Daha ağır elementlərin alınması üçün Moskvanın yaxınlığında yerləşən Dubna şəhərində unikal ağır ion sürətləndiricisi yaradılmışdır. 1968-1969-cu illərdə onun köməyilə plutonium saxlayan hədəfi neon-22 ionları ilə şüalandırmaqla 104№-li elementi almaq mümkün olmuşdur: $^{242}_{94}Pu + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{259}104 + 5^{1}_{0}n$. Bu element rezerfordium (Rf) adlandırılmışdır. O eyni zamanda Amerika tədqiqatçıları tərəfindən də sintez olunmuşdur. 104№-li element aktinidlər ailəsinə daxil olmayan ilk transuran elementdir; onun birləşmələrinin xassələri aktinidlərin birləşmələrinin xassələrindən kəskin fərqlənir.

1970-ci ildə Dubnada G.N.Flyorovun və ABŞ-da A.Giorsonun rəhbərliyilə 105№-li elementin ilk atomları alınmışdır, onu "dubnium" (Db) adlandırmışlar.

Qısaömürlü nuklidlərlə kimyəvi tədqiqatlar aparmağa imkan verən cihazlardan istifadə etməklə sözün əsil mənasında bir neçə saniyə ərzində 104 və 105-ci elementlərin kimyəvi xassələri haqqında kifayət qədər böyük məlumat toplanmışdır. Məlum olmuşdur ki, rezerfordium dördüncü qrup elementidir və titan, sirkonium və hafniumun analoqudur, dubnium isə beşinci qrupun *d*-elementlərinin – vanadim, niobiumun və tantalın analoqudur.



Transuran elementlərinin kəşf ardıcıllığı.



Dubnada nüvə reaksiyaları laboratoriyasının binası.

XX əsrin 60-cı illərində fiziklər belə bir fərziyyə irəli sürdülər ki, 114№-li element nüvəsinin quruluşunun bəzi xüsusiyyətlərinə görə yüksək stabil nuklidlərə malik olmalıdır. Hətta ehtimal edirdilər ki, bu elementi təbiətdə tapmaq olar. Ədəbiyyatda "stabillik adası" termini meydana çıxdı: hesab olunurdu ki, "ikinci yüzilliyin" bəzi digər elementləri də nisbətən yüksək davamlılıqla xarakterizə oluna bilər. Lakin intensiv axtarışlara baxmayaraq, təbiətdə 114-cü elementi tapmaq mümkün olmamışdır.



Kaliforniya universitetinin professoru Qlenn Siborq uzun müddət yeni elementlərin sintezi ilə məşğul olan qrupa rəhbərlik etmişdir. Onun adı hələ sağlığında 106№-li elementin adı ilə tarixə yazılmışdır. Diqqət yetirin ki, 105№-li qonşu element dövri sistemdə İUPAK-ın qəbul etdiyi kimi Db – dubnium kimi deyil, Ha (hanium) ilə işarə olunmuşdur. Bu ABŞ-da indi də belə qəbul olunmuşdur.

80-ci illərdə Dubna və Darmştadt (Almaniya) laboratoriyalarında yeni ifrat ağır elementlərin alınması üzvə işlər başladı. Atom nömrələri 106-112 olan elementlər sintez olundu. Uzun müzakirələrdən sonra Beynəlxalq Alimlər Birliyi 106№-li elementi Amerika kimyaçısı və fiziki Qlenn Siborqun şərəfinə siborgium (Sg); 107№-li elementi Danimarka fiziki Nils Borun şərəfinə Borium (Bh); 108№-li elementi Darmştadt şəhərinin yerləşdiyi Hassen torpağının adı ilə hassium (Hs); 109№-li elementi nüvə bölünməsinin mexanizminin izahında əsas rol oynamış Avstriya alimi Lize Maytnerin (Meytner) şərəfinə Meytnerium (Mt) adlandırmağı qərara almışdır. 110№-li element darmştadtium (Ds), 111№-li element rentgenium (Rg) adlandırılıb. Daha ağır elementlərin adları ilə əlaqədar məlumatlar hələ ki yoxdur. Atom nömrələri 100 və daha çox olan elementlərin bütün nuklidləri o qədər kiçik yarımparçalanma periodu ilə xarakterizə olunur ki, onların adi kimyəvi metodlarla kimyəvi xassələrini tədqiq etmək üçün "kütlə" miqdarında almaq olmur. Atom nömrələri 105 və 106 olan daha davamlı element nüvələrinin yarımparçalanma periodu bir neçə dəqiqə olduğu halda, 10 saniyədən bir az çoxdur. Atom nömrəsi 114 olan element üçün yarımparçalanma periodu 2,6 saniyə olan 283 kütlə ədədli nuklidi alınmışdır. Bu günə qədər sintez olunmuş sıra nömrəsi 115 və böyük olan bütün element nuklidlərinin yarımparçalanma periodu çox kiçikdir və saniyənin yüz minlərlə bir hissəsinə bərabərdir. Aydındır ki, belə atomların heç bir praktik tətbiqindən söhbət gedə bilməz və onların sintezi yalnız təmiz elmi maraq kəsb edir.

Atom nömrəsi 113 və daha böyük olan elementlərin sintezində qeyri-adi "mərmilər" – nadir, lakin stabil təbii ^{48}Ca nuklidinin ionları, hədəf kimi nömrəsi 93-98 olan element atomları istifadə olunmuşdur. Hədəfin atomlarının nüvələrində və bombardıman edən ionlarda neytronların sayının çox olması yeni ifrat ağır nüvənin alınması ehtimalını artırır.

Mərmi kimi ağır ^{48}Ca ionlarının istifadəsi müəyyən problemlər də doğurur. Kalsium – nisbətən ağıruçucu metaldır və onun atom dəstəsini almaq (sonradan ionlaşma üçün) neon atomları dəstəsi almaqdan çox çətindir. Bundan başqa, kalsium buxarları kimyəvi çox aktivdir: onlar asanlıqla oksigen, azot, su buxarı və digər maddələrlə reaksiyaya girir.

1998-1999-cu illərdə Dubna tədqiqatçılarının 111-ci elementin ilk atomlarını almaq üzrə işi uğurla nəticələndi. Əvvəlcə $^{244}_{94}Pu + ^{48}_{20}Ca = ^{289}114 + 3^1_0n$ nüvə reaksiyası nəticəsində $^{289}114$ nuklidinin alınmasını qeyd etmək mümkün oldu. Əmələ gələn nuklid üç ardıcıl α-parçalanmaya uğrayaraq, ardıcıl olaraq $^{285}112$, $^{281}110$ və ^{277}Hs nuklidlərini əmələ gətirir. ^{277}Hs nüvələri sonradan spontan parçalanmaya uğrayır.

Tezliklə Dubnada $^{242}_{94}Pu + ^{48}_{20}Ca = ^{287}114 + 3^1_0n$ reaksiyası üzrə $^{287}114$ nuklidinin iki atomu alındı. Yeni nüvələrin yaşama müddəti bir neçə saniyəyə bərabər oldu.

* * *

Yeni ifrat ağır elementlərin sintezinin sərhədi varmı? Yoxsa burada məsələ üfüq xəttini xatırladır: ona yaxınlaşdıqca o səndən uzaqlaşır?

XX əsrin ikinci yarısında və indi də müntəzəm olaraq yeni elementlər sintez olunmuşdur və olunur. Əlbəttə, yeni element atomlarının nüvələrinin fiziki qanunlarla müəyyən olunan davamlılıq sərhədi olmalıdır. İfrat ağır atomların daxili təbəqələrinin elektronları nüvəyə çox yaxınlaşır və onunla tutulmalıdır. Bundan başqa nüvədə protonların qarşılıqlı itələnməsi də artır. Göründüyü kimi, əvvəl-axır elə bir an gələcək ki, yeni element almaq mümkün olmayacaq. Lakin bunun nə vaxt baş verəcəyini hələ ki, söyləmək olmaz.

Tədqiqatçılara isə yalnız "üfüq xəttinə" tərəf getmək qalır.



QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İŞ ZAMANI

Qeyri-üzvi kimyaçılar daha çox maddənin hansı xassələrini almağa çalışırlar? Əksər hallarda ekstremal xassələri. Yada salaq ki, üzvi birləşmələrin iştirak etdiyi proseslərin (ola bilsin ki, polimerlər istisna olmaqla) çox böyük hissəsi bioloji şəraitə yaxın şəraitdə gedir – çox məhdud temperatur və təzyiq intervalında. Bir çox üzvi birləşmələr 200-300°C-dən yüksək temperatur və bir neçə yüz atmosfer təzyiqindən yüksək təzyiqlərə dözmür – onlar bu şəraitdə parçalanır. Və əgər sərt şəraitdə işləyən material tələb olunursa, qeyri-üzvi kimya işə başlayır.

Kosmik aparatlar üçün xüsusi örtüyün hazırlanması buna misal ola bilər. Kosmik aparatlar enməyə başladıqda yüksək sürətlə atmosferin sıx təbəqələrinə daxil olur. Hava ilə sürtünmə nəticəsində aparatın səthi çox yüksək temperatura qədər qızır – burada yana bilən nə varsa, hər şey məhv olur. Deməli, material oksidləşməyə qarşı davamlı, çətinəriyən olmalı və kiçik istilik keçiriciliyinə malik olmalıdır – axı onun daxilində həssas elmi qurğular və ya hətta canlı varlıqlar olacaq.

Aydındır ki, belə örtüyün hazırlanması üçün maddələri çətinəriyən oksidlər arasında axtarmaq lazımdır. Bu zaman onların kimyəvi xassələrini də unutmamaq lazımdır (məs., CaO və ya BaO çox yüksək temperaturda əriyir – müvafiq olaraq 2600 və 1920°C, lakin təbii şəraitdə kimyəvi davamlı deyillər). Bundan başqa maddənin istilik keçiriciliyi və nəhayət, qiyməti də nəzərə alınmalıdır. Və məsələ həll olundu: bəzi kosmik aparatların örtüyü ən inert və eyni zamanda çətinəriyən oksidlərdən biri – Ta_2O_5 ($t_{ər}$=1890°C) əsasında keramikadan hazırlanmışdır.

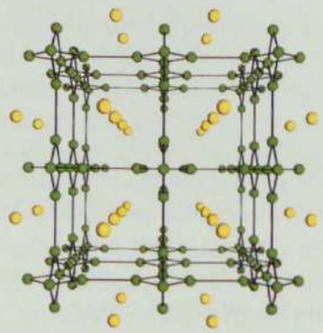
Tantal oksid Ta_2O_5 – sıxlığı 4,6-5,2 q/sm³ olan ağ rəngli çətinəriyən tozdur, suya və mineral turşulara qarşı inertdir.

Elektronika da qeyri-üzvi kimyanın qarşısında böyük məsələlər qoyur. Ona yalnız ifrat təmiz silisium və germanium deyil, həm də qeyri-standart və çox mürəkkəb dielektrik xassələrinə malik olan maddələr, məs., seqnetoelektriklər də lazımdır.

Əgər seqnetoelektriki hər hansı müddətə xarici elektrik sahəsinə daxil etsək, o özü maqnitlənmiş dəmir hissəsinə oxşar olaraq sahə mənbəyinə çevrilir. Əgər sonradan xarici sahəni əks sahə ilə əvəz etsək, seqnetoelektrikin öz sahəsi də sıçrayışla dəyişəcək.



LANTAN HEKSABORİD

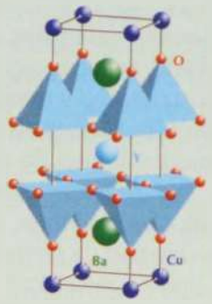


LaB_6-nın quruluşu.

Bizim dövrümüzdə praktiki cəhətdən vacib xassələrə malik birləşmələrin sintezinə böyük diqqət yetirilir. Belə birləşmələrə misal kimi bənövşəyi-qırmızı rəngli lantan heksaborid LaB_6 kristallarını göstərmək olar. Onlar olduqca istiyədavamlıdırlar ($t_{ər}$=2740°C), yüksək bərkliyə malikdirlər, qızdırıldıqda isə asanlıqla elektron buraxırlar. Məhz buna görə də LaB_6 elektron-şüa borularının katodlarında – displey və televizorların elementlərində istifadə olunmağa başlamışlar. Katod "elektron şüa"sı göndərir, bu şüa ekrana düşərək təsvir yaradır. Bu hadisə termoelektron emissiya adlanır. Lantan heksaborid kristalında bu hadisə, adətən, tətbiq olunan materiallara, məs., volfram sapın üzərinə çəkilmiş bariumoksid pastasına nisbətən xeyli dərəcədə aşağı temperaturda baş verir.

Qövs sobalarında bor və lantan tozlarının əridilməsi zamanı alınan lantan heksaborid qeyri-bircins quruluşa malikdir. Kristallik LaB_6 lantan və borun əridilmiş alüminiumda məhlulunun kristallaşmasından alınır. Rentgen-quruluş analizi metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, LaB_6-da bor atomları düzgün səkkizüzlülər – oktaedrlər əmələ gətirir. Bu oktaedrlər öz təpələrilə birləşərək vahid üçölçülü karkas əmələ gətirir, bu karkasın boşluqlarında isə lantan atomları yerləşir. Məhz belə karkasın olmasına görə bu maddə yüksək möhkəmliyə malikdir.

İFRATKEÇİRİCİ BARİUM-İTTRİUM KUPRATIN KRİSTAL QURULUŞU



$YBa_2Cu_3O_{7-x}$-nin quruluşu.

$YBa_2Cu_3O_7$ birləşməsində mis atomları iki oksidləşmə dərəcəsindədir: $[CuO_5]$ kvadrat piramidalarının mərkəzində Cu^{2+} və $[CuO_4]$-də oksigen atomları ilə müstəvi-kvadrat şəklində əhatə olunmuş Cu^{3+} şəklində.

Hesab olunur ki, barium-ittrium kupratın – 180°C-dən aşağı temperaturda ifratkeçiricilik xassəsi mis atomlarının 3*d*- və oksigen atomlarının 2*p*-orbitallarının örtülərək keçiricilik zonaları əmələ gətirməsilə əlaqədardır.

$[CuO_4]$ kvadratlarının əmələ gətirdiyi $[CuO_2]$ laylarında oksigen atomlarının bir qisminin olmaması oksigen qeyri-stexiometriyasına səbəb olur, bu da *x* indeksilə ifadə olunur: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Bu zaman belə laylarda mis atomlarının oksidləşmə dərəcəsi Cu^{2+} və Cu^{3+} arasında aralıq yer tutan qeyri-kəsr qiymətlər alır. Bundan sonra oksigenin daha bir qisminin itirilməsi misin tamamilə Cu^{2+}-yə qədər reduksiya olunmasına və ifrat keçiriciliyin itirilməsinə səbəb olur ($YBa_2Cu_3O_6$ birləşməsi).

Maqnitdə olduğu kimi, seqnetoelektrikdə yaranan sahə xarici sahə olmadıqda uzun müddət saxlana bilər. Belə bir sual yarandı: bu hadisəni elektronikada istifadə etmək olarmı? Alimlər, təbii ki, birinci növbədə informasiyanın saxlanılması lazım olan yerlərdə, məs., yaddaş qurğularında – deyə cavab verdilər. Yalnız gələcək materialın əsası olan maddəni tapmaq lazımdır. Üzvi və qeyri-üzvi seqnetoelektriklər mövcuddur. Lakin birincilər yalnız dar temperatur intervalında işləyə bilər və adi şəraitdə çox davamlı deyil: adi kif onları sıradan çıxara bilər. Buna görə də seçim qeyri-üzvi "namizədlərin" üzərinə düşdü.

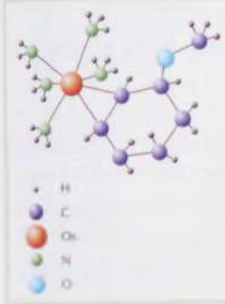
Onları harada axtarmaq lazımdır? Burada qeyri-üzvi kimyaçıya toplanmış elmi təcrübə köməyə gəlir. Seqnetoelektrik xassəsinə malik olan və kristal quruluşu kalsium titanatın (perovskitin $CaTiO_3$) quruluşuna yaxın olan birləşmələr o qədər də çox olmadığından onları bir-bir araşdırmışlar. Məlum olmuşdur ki, ən yaxşı xassələrə tərkibində bismut olan birləşmələr malikdir. Axtarış dairəsi daraldı və nəticə belədir: $SiBi_2Nb_2O_9$ birləşməsi artıq yeni nəsil yaddaş qurğularında istifadə olunur.

Heç kim üçün sirr deyil ki, məhz "qeyri-üzvi komandada" çempionlar – ifrat keçiricilər toplanmışdır. Onların hamısı misin birləşmələridir. İfrat keçiricilik xassələrini isə bu birləşmələrdə olan $[CuO_2]$ layları təmin edir. Lakin yaxşı ifrat keçiriciliyə nail olmaq o qədər də asan deyil. Təbiət iki tələb qoyur: misin müəyyən, 2-dən bir qədər böyük oksidləşmə dərəcəsi və mis-oksigen rabitələrinin çox dar uzunluq diapazonu. Bu şərtlərin ödənilməsi üçün birləşmələrin kristal quruluşu necə olmalıdır? Bu zaman həm ionların ölçülərini, həm də bu və ya digər oksidləşmə dərəcəsinə üstünlük verilməsini və hətta bu və ya digər ionun hansı koordinasiya əhatəsinə

malik olmasını nəzərə almaq lazımdır. Burada kimyaçının əsaslana biləcəyi heç bir mənbə yoxdur – bütün ifrat keçiricilər XX əsrdə alınmışdır. Buna görə də əsasən intuisiyaya arxalanmalı olurlar. Hələlik 93°C temperaturda ifrat keçirici hala keçməyə nail olunmuşdur, lakin fiziklər bunun son həddi olmadığını söyləyirlər. Çünki heç də bütün imkanlar təhlil olunmamışdır və ola bilər ki, tədqiqatçıların arzusu – otaq temperaturunda ifrat keçiricilik həyata keçsin.

Buna əlavə etmək olar ki, 1986-cı ildə yüksək temperaturlu ifratkeçiricilərin kəşfindən sonra 20 il ərzində bu mövzuda 10 mindən artıq məqalə yazılmışdır.

Metallokompleks katalizatorlar – metalların (bir qayda olaraq keçid metallarının) müxtəlif liqandlarla kompleksləri kimyada böyük rol oynayır. Osmiumun(III) – $[Os(NH_3)_5(CF_3SO_3)]^{2+}$ kompleksi unikal xassələrə malikdir. Onda altı koordinasiya yerindən beşi ammonyak molekulları ilə, altıncısı isə triflüormetilsulfonat ionu ilə tutulmuşdur. Osmium reduksiya olunduqda sonuncu ionunu asanlıqla itirir. Əmələ gələn $[Os(NH_3)_5]^{2+}$ ionu kimyəvi cəhətdən çox aktivdir. O hətta çox stabil benzol molekulu ilə birləşir. Əmələ gələn maddədə osmium atomu kimyəvi cəhətdən benzol nüvəsinin yalnız bir ikiqat rabitəsilə əlaqədə olur. Qalan iki ikiqat rabitə asanlıqla doymamış birləşmələr kimi H_2 birləşdirə bilər. Bu, benzoldan yüksək çıxışla tsikloheksen almağa imkan verir.



Hidrogenləşməyə uğradılmış $[Os(NH_3)_5]^{2+}$-lə anizolun (fenolun metil efiri) kompleksi. Bu ion asanlıqla $[Os(NH_3)_5]^{2+}$ ayıraraq 3-metoksitsikloheksen molekulu (anizolun qismən hidrogenləşmə məhsulu) əmələ gətirir.

Qeyri-üzvi sintez üçün hələ sona qədər həll olunmamış bir məsələ belədir: böyük boş molekul daxilinə və yaxud başqa cür desək "qəfəsə" (yeri gəlmişkən bu molekullar məhz belə adlandırırlar) yerləşdirilmiş hər hansı çox aktiv metal atomunu nəzərdən keçirək. Atom asanlıqla elektronlarını itirə bilər: onlar əvvəlcə qəfəs-molekula, sonra isə reaksiya mühitinə keçir. Maddə çox aktiv reduksiyaediciyə çevrilir və bu reduksiyaedicini istifadə etdikdən sonra reaksiya qarışığından asan ayırmaq olur. Lakin metal atomunu qəfəsə salmaq çətin işdir. Belə növ ən sadə qəfəs-füllerendir. Lantan atomu öz ölçülərinə görə fülleren qəfəsinə daxil edilmək üçün istifadə oluna bilər. Lakin proses sərt şəraitdə gedir – qrafitə lantanın hər hansı

Seqnetoelektriklər – xarici elektrik sahəsinin təsiri kəsildikdən sonra polyarlaşmanı (müsbət və mənfi yüklərin birbirinə nəzərən yerdəyişməni) saxlayan dielektriklərdir. Seqnetoelektriklərə barium titanat $BaTiO_3$, kalium niobat $HNbO_3$, seqnet duzu $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ daxildir.

ÖZÜYAYILAN YÜKSƏK TEMPERATURLU SİNTEZ

Nə qədər qəribə olsa da yanma zamanı həmişə alov yaranmır. Məs., əgər hər hansı çətinəriyən metalın (sirkonium, hafnium, niobium və s.) kömürlə qarışdırılmış tozunu bir kənardan yandırsaq, tezliklə ayrılan istilik hesabına yanma reaksiyası qarışığın bütün həcmi boyunca yayılacaq. Lakin alov yaranmayacaq, çünki reaksiya nəticəsində uçucu maddələr əmələ gəlmir, onun yeganə məhsulu çətinəriyən metalın karbididir (məs., NbC).

Bərk (və adətən çətinəriyən) birləşmələrin əmələ gəlməsilə gedən ekzotermik kimyəvi reaksiyaların belə aparılma metodu özüyayılan yüksəktemperaturlu sintez adını almışdır. Onun nəzəri əsasları XX əsrin 60-70-ci illərində, bərk fazada yanma prosesləri dərindən öyrənildikdən sonra işlənmişdir, lakin metodun özü əvvəllər də tətbiq olunurdu. Ən sadə özüyayılan yüksəktemperaturlu sintez – bəzi metal sulfidlərinin bəsit maddələrdən alınmasıdır. Bunun üçün kükürd və dəmir tozlarının 4:7 kütlə nisbətində qarışığını hazırlamaq, onu sınaq şüşəsində yerləşdirmək və aşağıdan odluğun alovu ilə bərk qızdırmaq lazımdır. Fe + S = FeS reaksiyası gedəcək və közərmiş reaksiya zonası tədricən sınaq şüşəsinin yuxarısına doğru sürüşəcək.



Niobium-karbid NbC qatı ilə örtülmüş qrafit lövhələr.

XROM(III) SULFİD

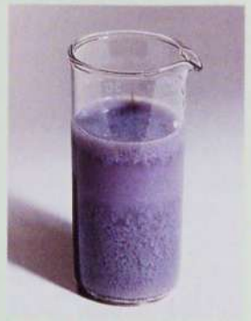
Bəzi hallarda reaksiya nəticəsində alınan birləşmənin xassələri onun sintez edildiyi şəraitdən çox asılı olur. Misal göstərək. Sulu məhluldan xrom-sulfid Cr_2S_3 almaq cəhdləri həmişə uğursuz olur: əmələ gələn maddə su ilə asanlıqla parçalanaraq xrom-hidroksid çöküntüsü və böyük miqdarda hidrogen sulfid əmələ gətirir:

$$2CrCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow.$$

Lakin əgər kvars boruya bir neçə qram susuz xrom-xlorid tozu yerləşdirib onun üzərindən quru hidrogen sulfid cərəyanı keçirsək və temperaturu tədricən 600°C-ə qədər artırsaq, qara, metal parıltılı kristallar şəklində Cr_2S_3 əmələ gələcək:

$$2CrCl_3 + 3H_2S \xrightarrow{t^\circ} Cr_2S_3 + 6HCl.$$

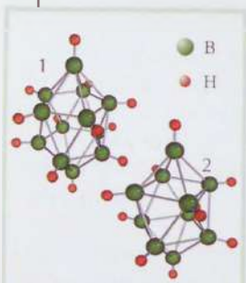
Bu birləşmə yalnız suya qarşı deyil, həm də duru turşulara qarşı inertdir.



Sulu məhlulda $CrCl_3$ və Na_2S arasında reaksiya.



"Quru" üsulla alınmış xrom-sulfid kimyəvi inertdir.



$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (1), $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (2) ionlarının quruluşu.

duzunun məhlulunu hopdururlar və lazerin təsirilə buxarlandırırlar. Təbii ki, bu şəraitdə təmiz maddə almaq mümkün deyil: o cəmi 40% əmələ gəlir, qalan hissə isə sonradan ayrılması tələb olunan müxtəlif qarışıqlardır.

İndi kimyaçılara məlumdur ki, borun hidridləri, məs., $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ və ya $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ də buna oxşar qəfəslər əmələ gətirə bilər. Bu ionlar hətta sulu məhlulda davamlıdır. Turş mühitdə qəfəs qismən "açılır" və hər hansı ionun daxil ola biləcəyi boşluq yaranır. Əgər bu zaman məhlulda qələvi mühit yaradılsa, qəfəs yenidən "bağlanacaq". Lakin belə qəfəsin daxilinə metal atomunun daxil edilməsi hələ həll olunmamışdır.

İndi maddələrlə iş üsulları canlı hüceyrədə baş verən əməliyyatlara oxşardır, lakin bu əməliyyatlar ayrı-ayrı molekullar səviyyəsində aparılır. Bunlar yüksək məhsul çıxımına malik reaksiyaların kifayət qədər yumşaq şəraitdə aparılmasına imkan verir. Bu metodların işlənməsi müasir qeyri-üzvi sintezin əsas məsələlərindən biridir.

ÖZÜN DÜZƏLT

Müasir insanları, xüsusilə də şəhər sakinlərini məişətdə böyük miqdarda, çox müxtəlif kimyəvi birləşmələr əhatə edir. Onların demək olar ki, hamısı çoxlu komponentdən ibarət mürəkkəb qarışıqlardır. Lakin onlar arasında individual maddələr də tapılır. Bu maddələrin köməyilə kimyaçı ev şəraitində bir sıra maraqlı təcrübələr apara bilər.

TƏHLÜKƏSİZLİK HAQQINDA FİKİRLƏŞƏK

İbn Sina demişdir: "Hər şey zəhərdir və hər şey dərmandır və yalnız miqdar maddənin sağalma, yoxsa ölüm gətirəcəyini müəyyən edir". İstənilən, hətta adi maddələr düzgün istifadə olunmadıqda sağlamlığa ciddi xələl yetirə bilər. Məs., hamıya məlum olan xörək sirkəsi – sirkə turşusunun suda 10%-li məhluludur. Sirkəni xörəklərə, konservlərə və s. əlavə edirlər. Kiçik miqdarlarda onun ziyanı yoxdur. Lakin əgər xörək sirkəsi əvəzinə essensiyadan – 70-80%-li sirkə turşusundan istifadə edilərsə, nəticələr çox kədərli olacaq – qida borusunun güclü yanmasına gətirib çıxaracaq.

Belə halların qarşısını almaq üçün təhlükəsizlik texnikası qaydalarına əməl etmək lazımdır.

Qablaşdırmanın üzərindəki etiketləri diqqətlə oxuyun.

Qida üçün nəzərdə tutulan maddələrdən başqa heç bir maddənin dadına baxmayın.

Təcrübə aparmaq üçün xüsusi qablardan istifadə etmək lazımdır. Yemək yeyilən qabda təcrübə aparmaq olmaz!

Bütün kimyəvi qabları yemək qablarından ayrı saxlayın və təcrübə bitdikdən dərhal sonra yuyun, çünki maddə qalıqları növbəti təcrübənin nəticələrini təhrif edə bilər. Hər şeyi tam yumaq üçün xüsusi süngərlərdən və ya mis məftil üzərinə dolanmış pambıqdan istifadə edin.



Su ilə qarışmayan həlledicilərı heç bir halda əlüzyuyana boşaltmaq olmaz, çünki onlar plastik boruları yeyə bilər. Onlar üçün xüsusi bağlanan qablardan istifadə edin və zibillə birlikdə tullayın.

Reaktivlərin dəriyə düşməməsinə çalışın. Xüsusilə gözlərinizi qoruyun. Əgər eynək taxırsınızsa, onu təcrübə zamanı çıxarmayın.

Dəriyə və ya gözlərə düşmüş maddələri soyuq su ilə yuyun.

Yadda saxlayın ki, bir çox kimyəvi reaktivlər mebeli xarab edə bilər. Təcrübə zamanı müşəmbədən və ya metal lövhədən istifadə edin. Bu zaman köhnəlmiş tavadan da istifadə etmək olar.

TƏCRÜBƏLƏRİ NECƏ APARMALI

Ən sadə təcrübələr üçün işlədiyiniz maddələrlə reaksiya verməyən materialdan hazırlanmış şəffaf qablar tələb olunur. Ən yaxşı qablar rəngsiz şüşədən hazırlanmış dərman qablarıdır. Onlar çox rahatdır və qaynayan suda qızdırılmaya qarşı davamlıdır. Rəngin dəyişməsilə gedən reaksiyalar üçün plastik stəkanlardan istifadə etmək olar. Lakin onların həcmi çox böyükdür, asanlıqla aşırlar və hətta zəif qızdırılmaya qarşı davamsızdırlar.

Məhlulları ikiqapaqlı – daxili plastik və xarici burularaq bağlanan qapaqlara malik qablarda saxlamaq daha məqsədəuyğundur.

Məhlulu su hamamında qızdırmaq olar: reaksiya qarışığı olan qabı isti su olan qaba yerləşdirirlər. Bunun üçün köhnə qazandan və ya konserv qutusundan istifadə etmək olar. Reaktiv olan qabı mis məftillə bərkitmək olar: onun bir ucunu qabın boğazında bərkidib, digər ucundan qarmaq düzəltmək və qazanın divarından asmaq olar. Qaynayan su reaksiya qarışığı olan qaba düşməməlidir, buna görə qabı qazanın içərisinə yarıya qədər salırlar.



Alman rəssamı məişətdə təhlükəsizliyə xəbərdarlıq edir: "Jederzeit Sicherheit" – sərbəst tərcümədə belə alınır: əgər evdə təhlükəsizlikdirsə, deməli, sizi təhlükə gözləmir!

◄ Evdə təcrübə apardıqda təhlükəsizlik texnikası qaydalarına əməl etmək vacibdir.



Ev şəraitində təcrübə aparmaq üçün qablar.



Bütün bu adi məhsullar ev təcrübələri üçün istifadə oluna bilər.

Bərk maddələrin kiçik miqdarlarını götürmək üçün tənəkədən xüsusi qaşıqlar hazırlanır. Mayelərin və ya bərk reaktivlərin böyük həcmlərini götürmək üçün alüminium qaşıqlardan istifadə olunur. Çay qaşığına adətən 5 ml maye və az miqdarda götürdükdə 5 q, qaşığı tam doldurduqda ("təpəcik" şəklində) 10 q bərk maddə yerləşir. Xörək qaşığına müvafiq olaraq 15 ml, 15 q və 30 q maddə yerləşir. Əgər eyni qaşıq vasitəsilə bir neçə maddə götürmək lazım gəlirsə, qaşığı hər dəfə yumaq və silmək lazımdır.

Bəzi reaktivləri damcı-damcı əlavə etmək lazım gəlir. Bunun üçün göz pipetindən istifadə etmək olar (lakin onu işarələmək yadınızdan çıxmasın!). Hər təcrübədən sonra pipeti yuyun.

Reaktivlərə qənaət məqsədilə yadınızda saxlayın ki, əksər təcrübələr üçün 5-10 ml məhlul və 0,1 q bərk maddə kifayət edir.



Su hamamında qızdırılma zamanı qabı belə bərkitmək olar.

Mətbəxə baxaq. Mətbəxdə istifadə olunan maddələrin bir çoxu ilkin kimyəvi təcrübələr üçün istifadə oluna bilər. Məs., çay sodası və ya natrium hidrokarbonat $NaHCO_3$. Bundan başqa, sirkə, yəni sirkə turşusu CH_3COOH məhlulu, şəkər $C_{12}H_{22}O_{11}$, xörək duzu NaCl, nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$, limon turşusu $C_3H_5O(COOH)_3$. Ən sadə kimyəvi təcrübələrdə həmçinin un, tünd şirələr (qırmızıbaş kələm, quşarmudu və s. şirəsi), günəbaxan yağı, mineral su və müxtəlif qazlı içkilər – fanta, pepsi-kola və s. istifadə oluna bilər.

Başlanğıc üçün ən sadə və hamıya tanış olan maddələr – çay sodası və xörək sirkəsilə təcrübə aparaq. Əgər sodanı suda həll edib alınmış məhlulu sirkəyə töksək, qaz qabarcıqlarının ayrılmasını müşahidə etmək olar. Onların əmələ gəlməsi belə izah olunur. Natrium hidrokarbonat zəif və davamsız karbonat turşusunun duzudur. Sirkə turşusu ondan qüvvətli olduğundan onu öz duzundan sıxışdırıb çıxarır. Əmələ gələn karbonat turşusu karbon qazına və suya parçalanır:

$$CH_3COOH + NaHCO_3 = CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Karbon qazı yanmaya kömək etmir. Buna asanlıqla əmin olmaq olar: nazik taxta qırıntısı götürün, yandırın və üfürüb söndürün. Onun közərən ucunu qazın ayrılması müşahidə olunan qaba salın (lakin o məhlula toxunmasın), o dərhal sönəcək.

Digər turşular da soda ilə eyni cür reaksiyaya girir. Buna görə də sodadan



istifadə etməklə istənilən məhlulda turşunun olmasını müəyyən etmək olar. Məs., bir çox qazlı içkilərə (fanta, pepsi-kola və s.) turşuların əlavə edilməsinə əmin olmaq üçün bu içkilərdən istənilən götürüb ehtiyatla qızdıraq. Qızdırmanı o vaxta qədər davam etdirirk ki, karbon qazı ayrılmasın. Bundan sonra içkini soyudaq və ora bir az soda əlavə edək. Əgər onda turşu varsa, yenidən karbon qazı ayrılacaq:

$$H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2\uparrow.$$

Turşular yeyici maddələrdir. Əgər bürünc qəpiyi bir gecəlik fanta və ya pepsi-kola olan stəkana salsaq, səhərə tünd rəngli mis oksid qatı həll olacaq və qəpik parıldayacaq: $CuO + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2O$.

Sirkə turşusu da eyni təsirə malikdir.

Bəzən qəpik bir neçə gün qazlı içkidə və ya suda qaldıqdan sonra o qırmızı qatla örtülür. Bu ona görə baş verir ki, misin alüminium və ya sinklə qarışığı turşunun təsiri altında daha aktiv metalı (alüminiumu və ya sinki) itirir və qəpiyin səthində yalnız mis qalır. Çay sodası məhlulunu su hamamında qızdırdıqda karbon qazının ayrılmasını müşahidə etmək olar. Bu zaman natrium hidrokarbonatın natrium karbonat, karbon qazı və suya parçalanması baş verir: $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$.

Aşpazlar çay sodasının bu xassəsindən istifadə edərək onu xəmirə əlavə edirlər. Bu zaman xəmir məsaməli olur. Təcrübə nəticəsində aldığımız məhlulu qida kimi istifadə etmək olmaz, çünki natrium karbonat hidrokarbonata nisbətən daha yeyicidir və yüksək qatılıqlarda qida borusunun qələvi yanığına səbəb ola bilər.

Əgər mineral suyu, xüsusilə kalsium-hidrokarbonat və ya maqnezium-hidrokarbonat suyunu (məs., narzanı) qızdırsaq, karbon qazının ayrılması ilə yanaşı çöküntünün əmələ gəlməsini müşahidə etmək olar. Bu zaman mineral suda olan kalsium-hidrokarbonat çay sodasında olduğu kimi parçalanaraq, karbonat və karbon qazı əmələ gətirir. Lakin kalsium-karbonat natrium-karbonatdan fərqli olaraq suda həll olmadığından çökür:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Əgər quşarmudu şirəsinə çay sodası əlavə etsək, onun rəngi bənövşəyidən maviyə və yaxud göyə keçəcək. Şirəyə bənövşəyi rəngi antosian boyaları verir. Bu maddələr indikator xassəsinə malikdir. Turşu iştirakında onlar bənövşəyi, neytral və qələvi mühitdə isə göy rənglidir. Soda şirədə olan turşuları neytrallaşdırır və boyanın rəngi dəyişir. Əgər bir neçə damcı quşarmudu şirəsini bir stəkan kran suyunda həll etsək, o da göy rəng alacaq. Bu göy rəngi bir qədər sirkə və ya limon turşusu əlavə etməklə yenidən bənövşəyiyə keçirmək olar. Şirənin rənginin dəyişməsi göstərir ki, kran suyu neytral və ya zəif qələvi mühitə malikdir.

RESEPT

Limon turşusunun çay sodası ilə reaksiyası əsasında suda həli olduqda qazlı içki əmələ gətirən toz və həbləri hazırlamaq olar. Onu hazırlamaq üçün çay qaşığının dörddə biri qədər çay sodası, yarım çay qaşığı limon turşusu və bir çay qaşığı şəkəri qabda qarışdırın. Əgər bu qarışığı su olan stəkana töküb qarışdırsaq qaz ayrılacaq, su isə turş dad alacaq. Əgər sodanı çox götürsək, turşunun hamısı reaksiyaya girəcək və məhlul turş yox, acı dad alacaq. Siz özünüz soda və limon turşusunun elə nisbətini götürə bilərsiniz ki, içkinin dadı sizə xoş gəlsin.





Bir neçə saatlıq fantaya yerləşdirilmiş bürünc qəpik üzərindəki oksid təbəqəsi həll olur.



Yodun suda məhluluna bitki yağı əlavə etdikdə yodun su fazadan üzvi fazaya keçməsini (ekstraksiyanı) müşahidə etmək olar. Əgər qarışığı yaxşı çalxalasaq, ekstraksiya sürətlənər.

Ekstraksiya – maddənin bir həllediciдən digərinə keçməsidir.

Aptekə baxaq. Sonrakı təcrübələrin aparılması üçün aptekçənin tərkibini nəzərdən keçirək. Buradan bizə yod məhlulu, fenolftalein, naşatır spirti (ammonyak NH_3 məhlulu), hidrogen peroksid H_2O_2 lazım ola bilər.

Təcrübələri yodla başlayaq. Yod məhluluna bir neçə damcı hidrogen-peroksid əlavə edək və qarışdıraq. Müəyyən vaxtdan sonra məhluldan qara parlaq çöküntü ayrılacaq. Bu kristallik yod – suda pis həll olan birləşmədir. Əgər məhlulu isti su vasitəsilə bir qədər qızdırsaq, yod daha sürətlə ayrılacaq.

Peroksid məhlulda olan kalium-yodidi KI (onu yodun həll olmasını artırmaq üçün əlavə edirlər) oksidləşdirmək üçün lazımdır.



Yod, naşatır spirti və hidrogen peroksidlə təcrübə aparmaq olar.

Yodun suda pis həll olması onun digər xassəsinin – sudan qeyri-polyar həlledicilərlə (yağ, benzin və s.) *ekstraksiya* olunmasının əsasını təşkil edir. Hər hansı bir şəffaf qaba azca su tökək və ora bir neçə damcı günəbaxan yağı əlavə edək. Qarışdırdıqda görəcəyik ki, yağ su ilə qarışmır. Əgər bura iki-üç damcı yod məhlulu əlavə edib güclü çalxalasaq, yağ qatı tünd-qəhvəyi, su qatı isə zəif sarı rəng alacaq, yəni yodun əksər hissəsi yağa keçəcək.

Yod yeyici maddədir. Buna əmin olmaq üçün bir neçə damcı yod məhlulunu metal səth üzərinə yerləşdirək. Bir qədər keçdikdən sonra məhlul rəngsizləşəcək, metalın səthində isə ləkə qalacaq. Metal yodla reaksiyaya girərək duzyodid əmələ gətirdi. Metalın üzərinə yazı yazılması üsullarından biri yodun bu xassəsinə əsaslanır.

Nişasta üzərinə bir damcı yodun düşməsi zamanı onun səthində tünd-göy ləkə əmələ gəlir. Belə üsulla kartofun kəsiyində nişastanın olmasını müəyyənləşdirmək olar. Əgər bir çay qaşığı unu cunadan düzəldilmiş kiçik torbaya töksək və onu suda yaxalasaq və bundan sonra suya yod əlavə etsək, su göy rəngə boyanacaq, bu da unda nişastanın olmasını göstərir.

Ammonyak məhlulu (naşatır spirti) ilə də maraqlı təcrübə aparmaq olar. Ammonyak mis ionları ilə rəngli birləşmə əmələ gətirir. Tünd örtüklü bürünc və ya mis qəpik götürün və onun üzərinə naşatır spirti tökün. Məhlul dərhal və yaxud bir neçə dəqiqədən sonra göy rəngə boyanacaq. Bu zaman havanın oksigeninin təsirilə mis kompleks birləşmə – ammiakat əmələ gətirir:

$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

XÖRƏK DUZU HAQQINDA DAHA BİR MƏLUMAT

Bəzən xörək duzunu yodlaşdırırlar, yəni ona natrium və ya kalium yodid əlavə edirlər. Bunu ona görə edirlər ki, yod orqanizmində bir çox fermentlərin tərkibinə daxildir və o çatışmadıqda qalxanabənzər vəzinin işində nasazlıq müşahidə olunur. Duzda yodun olmasını asanlıqla aşkar etmək olar. Bunun üçün nişasta yapışqanı bişirmək lazımdır: çay qaşığının dörddə biri qədər nişastanı bir stəkan soyuq suda həll edir, qaynayana qədər qızdırır, beş dəqiqə qaynadır və soyudurlar. Yapışqan quru nişastaya nisbətən yoda qarşı daha həssasdır. Bundan sonra çay qaşığının üçdə biri qədər duzu bir çay qaşığı suda həll edirlər, alınmış məhlula bir neçə damcı sirkə essensiyası (və ya yarım çay qaşığı sirkə) və yarım çay qaşığı hidrogen-peroksid, iki-üç dəqiqədən sonra isə bir neçə damcı yapışqan əlavə edirlər. Əgər duz yodlaşdırılmışdırsa, onda hidrogen peroksid sərbəst yodu sıxışdırıb çıxaracaq:

$$2I^- + H_2O_2 + 2CH_3COOH = I_2 + 2H_2O + 2CH_3COO^-$$

və yod nişastanı göy rəngə boyayacaq (əgər duzu yodlaşdırmaq üçün KI əvəzinə KIO_3 istifadə olunubsa, təcrübə alınmayacaq).



Oksigenin iştirakı ilə mis özü də naşatır spirtində yavaş həll olur:

$$2CuO + 8NH_3 + H_2O + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2.$$

Hamama baxaq. Təcrübələr üçün sabun (ən yaxşısı paltar sabunu), paltar sodası Na_2CO_3 və yuyucu tozlardan istifadə etmək olar.

Ən sadə paltar sabunu stearin turşusunun natrium duzudur $C_{17}H_{35}COONa$. Bu maddə uzun karbohidrogen zəncirinə malikdir. Sabunun xassələrini tədqiq etmək üçün onun, kibrit başı ölçüsündə çox kiçik qırıntısını bir çay qaşığı suda həll edək. Köpüklü məhlul alınacaq. Əgər ona qatı limon turşusu və ya sirkə essensiyası əlavə etsək, köpük yatacaq və maye bulanacaq. Aşağıdakı reaksiya baş verdi:

$$C_{17}H_{35}COO^- + H^+ = C_{17}H_{35}COOH\downarrow.$$



Məktəb çantasının daxilində olan əşyalardan da istifadə etmək olar.



◄◄ Çörəkdə və ya kartofda nişastanın olmasını onların üzərinə yod məhlulu damcısı əlavə etdikdə göy-bənövşəyi rəngin əmələ gəlməsi sübut edir.

◄ Paltar sodası, yuyucu toz və adi sabunla bir neçə maraqlı təcrübə aparmaq olar.

Bu reaksiyanın məhsulu zəif stearin turşusu – suda həll olmayan və köpük əmələ gətirməyən bərk maddədir. Bu nəticə onu sübut edir ki, sabun məhlulu qələvi xassəlidir, buna görə də o gözləri alışdırır. Bu onun əsas çatışmayan cəhətidir. İnsan dərisi turşular saxlayır və onların sabunla neytrallaşması dərinin bərkiməsinə və çatlamasına səbəb ola bilər. Ən keyfiyyətli sabunlar və yuyucu maddələr qələvi saxlamır.

Məktəb çantasını nəzərdən keçirək. Hətta məktəb çantasında belə təcrübələr aparmaq üçün maddələr tapmaq olar. Məs., silikat yapışqanı (natrium-silikat məhlulu Na_2SiO_3), flomasterlər və tabaşir.

Flomasterlərdə istifadə olunan boyaların əksəriyyəti turşu və qələvilərin təsirilə öz rəngini dəyişə bilir. Kağızda müxtəlif flomasterlərlə bir neçə xətt



Flomasterlə çəkilmiş xəttin üzərinə turşu məhlulu (və ya soda məhlulu) çəkdikdə onun rəngi dəyişir.

çəkib və onun üzərinə sirkə və ya soda damızdırıb bunu müşahidə edin.

Lakin nəzərdə tutun ki, bunu eyni zamanda etmək olmaz, çünki sirkə sodanı neytrallaşdırır.

Məktəb tabaşiri əsasən kalsium karbonatdan ibarətdir. İstənilən karbonat kimi o sirkə ilə qaz ayırmaqla reaksiyaya girir:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH =$$
$$= Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

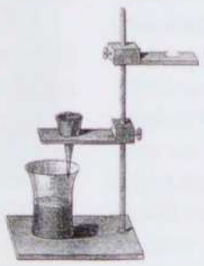
Lakin tabaşiri turşuda tam həll etmək mümkün olmayacaq, çünki tabaşirə əlavə olunan gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ suda pis həll olur və sirkə ilə reaksiyaya girmir.

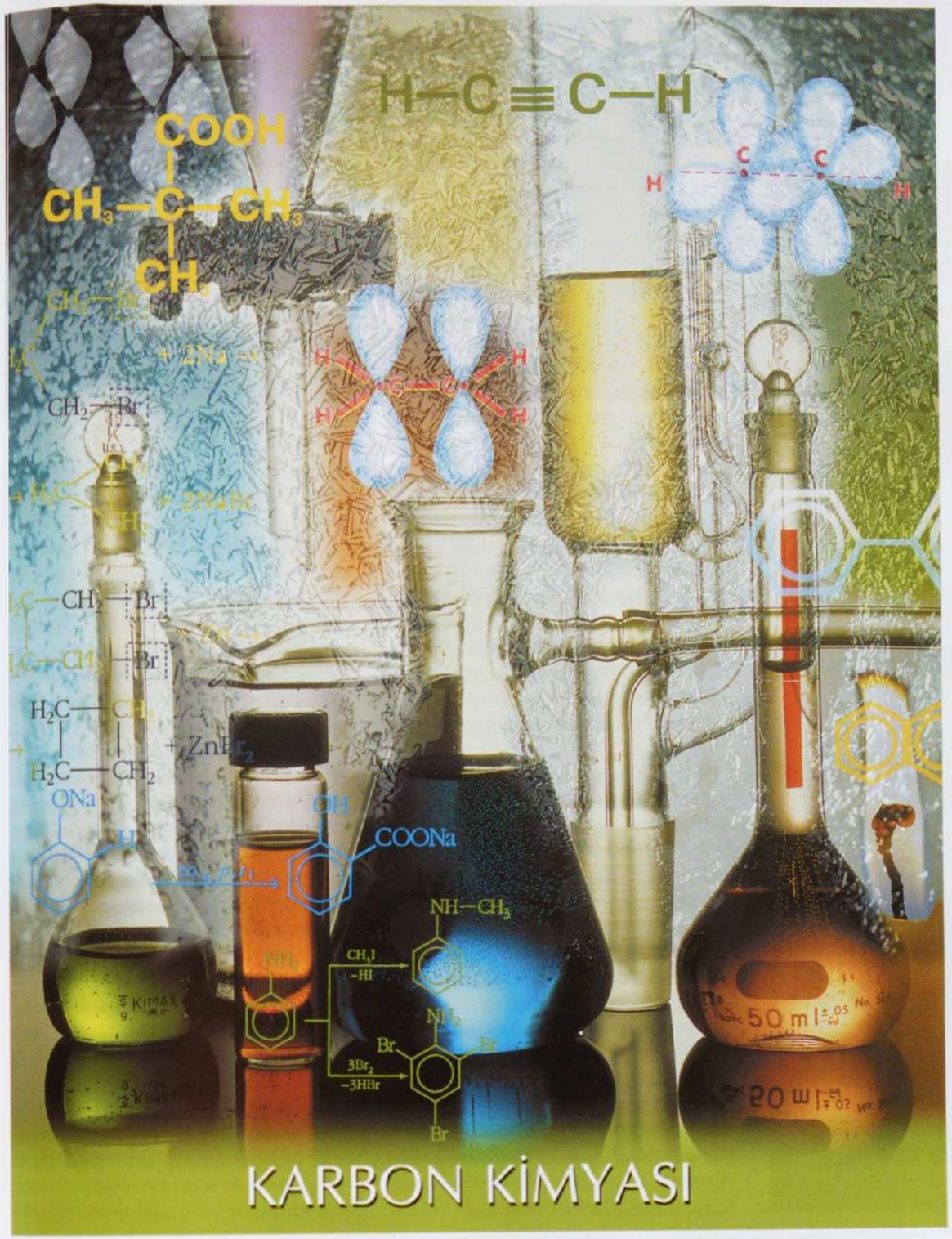
Silikat yapışqanı ilə təcrübələr də maraqlıdır. Fenolftaleindən istifadə etməklə asanlıqla əmin olmaq olar ki, yapışqanda olan natrium silikat qələvi mühit yaradır. Həqiqətən də, əgər silikat yapışqanına sirkə turşusu məhlulu əlavə etsək, silikat turşusu – hidratlaşmış silisium oksid çökəcək:

$$Na_2SiO_3 + 2CH_3COOH =$$
$$= 2CH_3COONa + H_2SiO_3\downarrow.$$

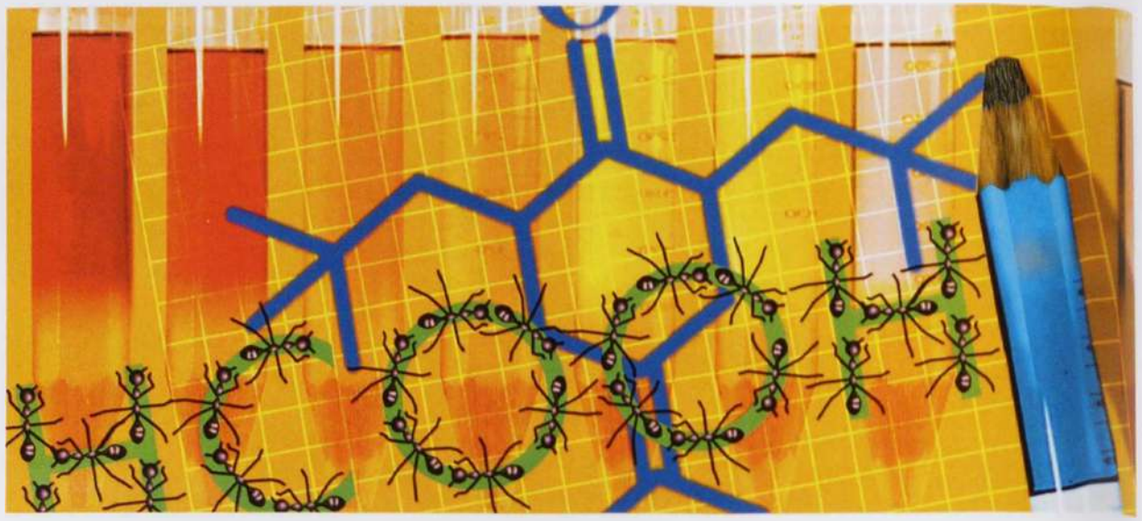
Alınmış çöküntünü sobada qurudub, onun üzərinə suda həll olan mürəkkəbin duru məhlulundan əlavə etmək olar. Nəticədə mürəkkəb silisium oksidin səthinə çökəcək və onu yumaq (təmizləmək) mümkün olmayacaq.

Bu hadisə adsorbsiya adlanır (*lat.* "ad" – "üstündə" və "serbeo" – "uduram"), silisium oksid isə yaxşı adsorbentdir.





KARBON KİMYASI



BAŞLANĞICDA

ÖZ TƏDQİQAT OBYEKTİNİ YARADAN ELM

1860-cı ildə fransız kimyaçısı Marselen Bertlo belə qəribə sözlər söyləmişdi: "Kimya öz tədqiqat obyektini (predmetini) yaratdı. Bu yaradıcılıq qabiliyyəti kimyanı incəsənətə oxşadır və onu əsaslı surətdə digər təbiət və humanitar elmlərindən fərqləndirir". 2005-ci ilin sonuna qədər təxminən 26 milyon fərdi kimyəvi maddə məlum idi. Onların təqribən 80 faizini karbonun hidrogen, oksigen, azot, kükürd, fosfor və halogenlər kimi elementlərlə birləşmələri təşkil edirdi. Karbon atomları sadalanan elementlərlə yanaşı, bir-biri ilə davamlı təkqat və çoxqat rabitələr yaratmaq qabiliyyətinə malikdir. Bu nadir qabiliyyət sayəsində karbon atomları uzun xətti və şaxəli zəncirlər, tsikllər və mürəkkəb qəfəs quruluşları əmələ gətirir. Bu maddələrin xassələri karbonun digər elementlərlə birləşmələrindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Ona görə də bu maddələri öyrənən elmin müasir tərifini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: "Üzvi kimya – karbon birləşmələri kimyasıdır".

Marselen Bertlo.



Hər il üzvi birləşmələrin sayı 300–400 min ədəd artır. Bu maddələrin əksəriyyəti təbiətdə mövcud deyil. Onlar kimya laboratoriyalarında sintez olunur. Üzvi kimya özünün xüsusi, "qeyri-təbii" material dünyasını qətiyyətlə genişləndirir. Üçüncü minilliyin astanasında o yeni materialların, dərman preparatlarının, bitki qoruyucu vasitələrin, boyaların, müxtəlif yanacaq növlərinin və insan üçün lazım olan digər maddələrin alınmasında əsas mənbə oldu. Lakin müasir nailiyyətlərin zirvəsinə gedən yol çox uzun və qeyri-hamar olmuşdur.

ƏLƏKEÇMƏZ "HƏYAT GÜCÜ"

Üzvi kimya hələ çox gəncdir: sərbəst nəzəri fənn kimi o, XIX əsrdə formalaşıb. Bununla belə, onu elmlərin ən qədimi hesab etmək daha düzgün olardı. Axı əcdadlarımızın üzvi maddələrlə tanışlığı bizim eradan çox-çox əvvəllər baş vermişdir.



Həmin dövrdə insanlar, onlara gündəlik həyatda, yaşamaq uğrunda mübarizədə lazım olan materialları əldə edir və emal edirdilər. Məhz buna görə kimya elminin inkişafının ilkin mərhələsini adətən, praktiki kimya dövrü adlandırırlar. Bizim uzaq əcdadlarımız bitki və heyvan mənşəli xammaldan müxtəlif qida məhsulları əldə edirdilər: çörək bişirir, pivə, pendir, sirkə və s. hazırlayırdılar. Minilliklər boyunca qıcqırma prosesi nəticəsində əmələ gələn alkoqol və karbon qazının mənbəyi qeyri-müəyyən olaraq qalırdı. Lakin qədim dövrlərdə insanlar üzüm suyunun qıcqırdılmasından şərab hazırlamaq texnikasına malik idilər. Hindistanda, Misirdə və Finikiyada təbii boyaqlardan – indiqo, marena, purpur qədimdən geniş istifadə olunurdu. Uzaq keçmişdə dərinin bəzi bitki mənşəli maddələrlə aşılanması prosesi məlum idi. Yağların bitki külü və əhənglə işlənməsi yolu ilə sabun hazırlanması metodu Böyük Pliniyin "Təbii tarix" kitabında qeyd olunmuşdur.

Bizim eradan əvvəl II əsrdə kimya tarixində yeni – əlkimya dövrü başlandı. Əcdadları kimi əlkimyaçılar da, əvvəlcə üzvi və qeyri-üzvi maddələr arasında fərq qoymurdular. Yalnız IX əsrdə ərəb alimi ər-Razi "Sirlər kitabı"nda ilk dəfə olaraq, həmin dövrdə məlum olan bütün maddələrin təsnifatını verdi və onları üç böyük qrupa ayırdı: torpaq (mineral), bitki və heyvan mənşəli maddələr.

Bütövlükdə, əlkimyaçıların üzvi maddələrə nisbətən, qeyri-üzvi maddələrin tədqiqində əldə etdikləri nailiyyətlər daha əhəmiyyətli idi. Üzvi kimya sahəsində bəzi nailiyyətlər qovma texnikasının inkişafı sayəsində baş verdi. Məhz əlkimyaçılar, tünd şərabın qovulmasından təmiz spirt almağı öyrəndilər. Qovma qurğusu XI əsrdə İtaliyada meydana çıxdı və tezliklə digər ölkələrə də yayıldı. Çaxır (etil) spirtini ilk dəfə ispan əlkimyaçısı və həkimi Vilanovlu Arnaldo (1240–1311) təsvir etmişdir. Arnaldo qeyd etmişdi ki, üzüm çaxırını qovmaqla etil spirti almaq olar. Onun həmvətəni Raymund Lulliy isə tünd çaxır spirtinin bir neçə hazırlanma üsulunu təqdim etmişdir.

XVI yüzillikdə kimyada, Paratselsin adı ilə bağlı olan daha bir istiqamət yarandı. Bu alim əlkimya və təbabəti birləşdirməyi təklif etdi. Beləliklə, yeni elm – yatrokimya (*yun.* "yatros" – "həkim" deməkdir), yəni "müalicə" və ya "tibbi" kimya yarandı. Doğrudur, Paratsels və onun davamçıları dərman preparatları kimi adətən, metalları və onların birləşmələrini təklif edirdilər. Yalnız, çox az sayda yatrokimyaçılar üzvi materiallardan müalicəvi xassəli maddələr almağa cəhd etdilər. Paratsels özü tibb praktikasına, tiryək əsasında alınan, landanum adlı, mürəkkəb tərkibli dərman maddəsi daxil etdi. Flamand yatrokimyaçısı Q. van Minzixt sürmə oksidilə çaxır daşına (şərab çəlləklərinin divarlarındakı çöküntü – kalium-hidrotartrat $C_4H_5O_6K$) təsir edərək "qusdurucu" daş aldı. Alman əlkimyaçısı Andreas Libaviy (təxminən 1550–1616) isə kəhrəbanın quru qovulmasından kəhrəba turşusu aldı.

◀ Rəngsaz J.Ammanın qravürası. 1568-ci il nəşri.



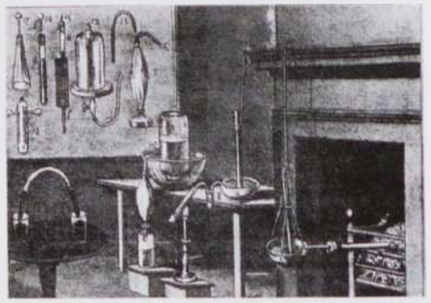
Kleopatranın "Xrizopeyaları" P.E.M.Bertlo. "Əlkimyanın başlanğıcı" kitabı. 1885-ci il.



Vilanovlu Arnaldo.



Eliksir və Paratsels cövhəri. Qravüra. 1598-ci il.



Cozef Pristlinin laboratoriyası. 1775-ci il.

Alınan yeni məhsullara adətən, onun ilk dəfə alındığı təbii maddənin adını verirdilər. Məs., 1787-ci ildə italiyalı Luici Brunyatelli (1761-1818) mantarın oksidləşməsindən mantar turşusu, 1670-ci ildə ingilis Con Rey qarışqaların qovulmasından qarışqa turşusu almışdır.

1747-ci ildə alman tədqiqatçısı Andreas Marqqraf çuğundur şirəsində şəkər tapmış və onun çuğundurdan və digər şəkər saxlayan bitkilərdən çıxarılması üsulunu işləyib hazırlamışdır. Bu kəşf şəkərin sənayedə alınmasının başlanğıcını qoydu və kimyaçıları bitki şirələrinin tərkibini fəal surətdə araşdırmağa ruhlandırdı. Məqsədyönlü araşdırmalar nəticəsində bir neçə bitki mənşəli turşular ayrıldı.



Andreas Sigizmund Marqqraf.

İsveç alimi Karl Şeyele bitki mənşəli turşular qrupunu əhəmiyyətli dərəcədə genişləndirdi. O, şirələri əhənglə işləyir, sonra isə alınan maddəyə sulfat turşusu ilə təsir edərək, uyğun turşunu təmiz halda ayırırdı. Bu yolla Şeyele, 1784-cü ildə limon, 1785-ci ildə alma, 1786-cı ildə isə qallol turşusunu almışdır. Düzdür, o dövrdə qallol turşusu məlum idi, lakin Şeyele daha uğurlu metodika təklif edirdi. Bu metodikada, qallol turşusu qıcqırdılmış palıd qozası ekstraktından ayrılırdı. Şeyele zeytun yağına qurğuşun-oksidlə təsir etməklə şirintəhər, özülü maye ("yağların şirin başlanğıcı") aldı və onu qliserin adlandırdı. O, nitrat turşusunun köməyi ilə qliserini şəkərə çevirməyə cəhd göstərdi, lakin bu zaman oksalat turşusu alındı. 1780-ci ildə Şeyele ilk olaraq süd turşusunu kəşf etdi, bundan dörd il əvvəl isə o, böyrək daşlarında sidik turşusunu aşkar etmişdi.



Karl Şeyelenin şərəfinə hazırlanmış gümüş medal. 1944-cü il.

XVIII əsrdə üzvi birləşmələr haqqında məlumatlar toplusu yarandıqda, onların daxili quruluşlarının ümumi qanunauyğunluqlarını axtarmağa başladılar. Onların element tərkibinin xüsusiliyini ilk dəfə A.L.Lavuazye göstərdi və müəyyən etdi ki, bu maddələr karbon, hidrogen, oksigen, bəziləri isə hətta azot, kükürd və fosfor saxlayır. Lakin həmin dövrdə üzvi maddələrin təbiətini izah edən nəzəriyyə hələ məlum deyildi.

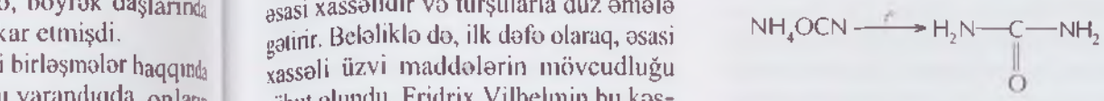
1784-cü ildə İsveç kimyaçısı Tombern Ulaf Berqmanın "Qazıntı halında tapılan sistemlər haqqında düşüncələr" kitabı nəşr olundu. Bu dövrdən başlayaraq elmdə belə bir rəy formalaşdı ki, bitki və heyvan mənşəli maddələr hansısa "həyat gücü" (*lat.* "vis vitalis") hesabına yaranır. "Həyat gücü" qeyri-materialdır və kimyəvi tədqiqatlar zamanı yox olur. Belə olan halda üzvi və qeyri-üzvi maddələr arasında keçid heç bir halda mümkün deyil. Yəni qeyri-üzvi maddələrdən kimyəvi yolla üzvi maddə almaq olmaz. Elmi ideyanın bu istiqaməti "Vitalizm" adını aldı.

Hətta üzvi kimyanın yaranmasında böyük rolu olan Yakob Bertselius da belə hesab edirdi ki, üzvi maddələrin mineral maddələrlə heç bir əlaqəsi yoxdur. Üzvi maddələr, yalnız bitki və heyvan orqanizmlərində, onlara məxsus "həyati qüvvənin" təsiri ilə yaranır. Həyati qüvvə üzvi maddələri orqanizmdə yaşadıqları müddətdə və orqanizmdən kənarlaşdıqları zaman daima müşayiət edir.

XIX əsrin əvvəllərində üzvi maddələrin tərkibi haqqında məlumatlar çox sürətlə artırdı. Belə ki, alman tədqiqatçısı *Fridrix Vilhelm Adam Sertyümer* (1783-1841) tiryəkdən (xaş-xaş laləsinin şirəsindən) morfi (yunan allahının oğlu Morfeyin adına uyğun) adlandırdığı birləşmə aldı. Müəyyən etdi ki, bu birləşmə əsasi xassəlidir və turşularla duz əmələ gətirir. Beləliklə də, ilk dəfə olaraq, əsasi xassəli üzvi maddələrin mövcudluğu sübut olundu. Fridrix Vilhelmin bu kəşfinə qədər yalnız üzvi mənşəli turşular məlum idi. Kəşf böyük maraq doğurdu və kimyaçılar *alkaloidlər* adlanan (*ərəb.* "al-kali" – "qələvi" və *yun.* "eydos" – "oxşar" və ya "sima" deməkdir) bitki mənşəli əsasların axtarışına başladılar. Alkaloid hərfi mənada qələviyəbənzər deməkdir. 10 il müddətində ondan çox alkaloid ayrıldı (strixnin, brutsin, kofein, nikotin, xinin və s.).

Kömürün kokslaşma tullantısı olan daş-kömür qatranının tərkibindəki maddələrin istifadəsi probleminin həlli üzvi kimyanın inkişafının mühüm stimullarından biri oldu. XIX əsrin əvvəllərində, İngiltərədə daş kömür qatranının termiki parçalanmasından alınan qaz küçələrin işıqlandırılmasında tətbiq olunmağa başladı. Bu münasibətlə işıqlandırıcı qaz intensiv tədqiq olurdu. Nəticədə bir neçə qiymətli maddəni ayırmaq mümkün oldu. Məs., 1825-ci ildə Maykl Faradey işıqlandırıcı qaz doldurulan balonların dibindəki kondensatı araşdırarkən benzol aldı. 1834-cü ildə alman alimi Fridlib Ferdinand Runqe bu kondensatda fenol kəşf etdi.

Maraqlıdır ki, yüz illər boyunca kimyaçıların sevimli tədqiqat obyektləri sidik olmuşdur. 1785-ci ildə Şeyele sidikdə "uçan qələvilər" aşkar etdi. 1799-cu ildə fransız alimləri Antuan Furkrua və Lui Voklen bu maddəni karbamid (sidik cövhəri) adlandırdılar. Bu maddəni təmiz halda, ilk dəfə 1808-ci ildə Bertselius ayırdı. Yəqin təsadüfi deyil ki, məhz bu maddə vitalizm ideyalarını inkar etməkdə həlledici rol oynadı. 1828-ci ildə, alman kimyaçısı Fridrix Völer sianat turşusu və ammonium qarışığını buxarlandırmaqla ammonium-sianat almaq istəyirdi, lakin təsadüfən karbamid aldı:



$$NH_4OCN \xrightarrow{t^\circ} H_2N{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}NH_2$$

Bu isə o demək idi ki, təbii üzvi maddələri qeyri-üzvi maddələrdən almaq olar! Völerin kəşfindən sonra kimyada sintetik tədqiqat metodları tətbiq olunmağa başlandı – təbii maddələrin analizindən yeni birləşmələrinin Vitro (*lat.* "sınaq şüşəsində") sintezinə keçdilər. Məhz, XX əsrin əvvəllərində



Fridrix Völer.

ANİLİN – O KİANOLDUR, O KRİSTALLİNDİR, O BENZİDAMDIR

Elə hallar olmuşdur ki, kimyaçılar müxtəlif mənbələrdən eyni bir məhsul ayırmış, lakin bu məhsulu hər kəs öz bildiyi kimi adlandırmışdır. İllər keçdikdən sonra məlum olurdu ki, söhbət eyni bir maddədən gedir. Belə bir hadisə anilinlə də baş vermişdir. İlk dəfə olaraq 1826-cı ildə Otto Unferdorben (1806-1873) indiqonun quru qovulma məhsulları arasında anilini aşkar etmişdir. Bu maddənin duzları asan kristallaşdığından, Otto bu maddəni kristallin adlandırdı. 1834-cü ildə alman kimyaçısı Fridlib Ferdinand Runqe (1784-1867) daş kömür qatranını tədqiq edərkən, naməlum əsas aşkar etdi və ona kianol adı verdi. 1840-cı ildə Peterburq EA-nın akademiki Yuliy Fyodroviç Fritsşe (1808-1871) kalium qələvisilə indiqo boyasına təsir etdikdə yeni əsas aldı və onu anilin (*ərəb.* "indiqo" – "an-nil" deməkdir) adlandırdı. Sonra, rus kimyaçısı Nikolay Nikolayeviç Zinin (1812-1880) 1842-ci ildə nitrobenzolu ammonium-sulfidlə reduksiya etməklə yeni maddə – benzidam aldı. Nəhayət, 1843-cü ildə Avqust Vilhelm Hofman müəyyən etdi ki, bütün bu dörd maddə – kristallin, kianol, anilin və benzidam – eynidir və bu maddəni anilin adlandırmağı təklif etdi.





Avqust Vilhelm Hofman (1818-1892).



Malyariyanın müalicəsində istifadə olunan xinin törəmələrinin formulları və kinə ağacının budağı.



Kimya üzrə ikinci Nobel mükafatı laureatı (1902-ci il) Emil German Fişer.



Nobel mükafatı laureatı Robert Börns Vudvordu hələ şagird olarkən üzvi sintezin dahisi adlandırırdılar.

üzvi kimya sərbəst fənn kimi formalaşdı və onun tədqiqat obyekti tamam müəyyən olundu.

Qısa müddət ərzində, bir çox kimyaçıların səyləri nəticəsində, laboratoriyalarda başlanğıc qeyri-üzvi maddələrdən müxtəlif sinif üzvi birləşmələr sintez olundu: doymuş karbohidrogenlər və onların halogenli törəmələri, spirtlər, aminlər, aldehidlər, karbon turşuları, mürəkkəb efirlər, xloranhidridlər, nitrillər və s.

1861-ci ildə üzvi kimya yeni dövrə qədəm basdı. Alimlər bu tarixə münasibətdə tam yekdildirlər. Belə ki, 1861-ci il sentyabrın 19-da görkəmli rus alimi Aleksandr Mixayloviç Butlerov (1828-1886) Şpeyer şəhərində alman kimyaçıları və həkimlərinin qurultayında çıxış etdi. Butlerov öz məruzəsində faktiki olaraq nəzəri üzvi kimyanın əsaslarını təqdim etdi: "kimyəvi quruluş" anlayışına yeni tərif verdi, kimyəvi quruluşun yeni nəzəriyyəsinin əsas müddəalarını ifadə etdi və üzvi maddələrin kimyəvi quruluşunu "yeni" formullarla göstərməyi təklif etdi. İndi bütün dünyada yüz minlərlə alimin istifadə etdiyi kimyəvi formullar, yarım əsr bundan əvvəl, istedadlı rus kimyaçısı tərəfindən işlənib hazırlanmışdır!

Üzvi kimyanın inkişafı prosesində üzvi kimya elminin məqsədləri də dəyişirdi. XIX əsr kimyaçıları artıq məlum olan təbii birləşmələri, laboratoriyada, yalnız onların kimyəvi quruluşlarını tədqiq etmək üçün almağa çalışırdılar. Orqanizmlərin həyat fəaliyyəti üçün vacib olan qlükoza – şəkər belə alınmışdı. Bu sintezi 1890-cı ildə görkəmli alman kimyaçısı Emil German Fişer (1852-1919) aparmışdır.

Xoş iyli və dezinfeksiyaedici xassəyə malik kamfora spirti – etil spirtində kamfora məhlulu hamıya məlumdur. Ancaq, çoxları bilmir ki, ilkin təsiredici dərman maddəsi olan kamforanı, 1904-cü ildə ingilis kimyaçısı Uilyam Perkin-kiçik, bu maddənin quruluşunu təyin etmək üçün sintez etmişdir.

Orta əsrlərdə minlərlə insan həyatına son qoymuş dəhşətli malyariya xəstəliyinin qarşısını alan xinin maddəsinin – alkaloidin tarixi çox maraqlıdır. Xininı Peruda bitən kinə ağacının kökündən ayırırdılar. XVII əsrin ortalarında, katolik monaxları malyariyaya qarşı dərman kimi kökdən alınmış bu tozun sulu ekstraktını hazırlamağa başladılar. Yalnız 1944-cü ildə Amerika kimyaçıları Robert Börns Vudvord və Uilyam Eqqers Döринq xininin sintezini həyata keçirdilər. Xinin, həqiqətən də, laboratoriyada çox çətin alınan təbii birləşmədir.

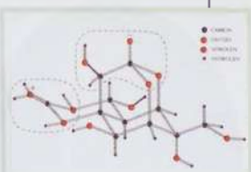
Müasir üzvi kimya hər yerdə mövcuddur. Daim yeniləşən və təkmilləşən polimer materialları arsenalı (süni liflər və parçalar, boyalar və plyonka örtükləri, plastmaslar), qida əlavələri və əvəzediciləri, yuyucu vasitələr və çoxlu sayda digər praktiki istifadə olunan maddələr tədqiqatçı üzvi kimyaçıların əməyinin nəticəsidir. Üzvi kimyanın daha bir vacib məqsədi süni dərman preparatlarının sintezi oldu. Burada, istehsalata veriləcək, daha effektiv dərmanı tapmaq üçün yüzlərlə üzvi maddənin çoxillik tədqiqatı tələb olunur. Hər bir yeni dərman maddəsinin ilkin bioloji sınağından klinik praktikada tətbiqinə qədər, ən azı, 10 il keçir.

Sadə aseton molekulunun sintezindən başlamış kimyaçılar, indi təbiətin özü ilə yarışmaq gücünə malikdirlər: onlar laboratoriyalarda, quruluş mürəkkəbliyinə görə bioloji maddələrə yaxın olan xolesterin və ya B_{12} vitamini yaradırlar. Beləliklə, təbiətlə yarışmaq istəyini - laboratoriyada mürəkkəb quruluşlu, təbii molekullar almağı, üzvi kimyanın digər bir məqsədi hesab etmək olar.

Mürəkkəb quruluşun sintezi prosesi, mahiyyətcə, uşaq konstruktorunun işini xatırladır. Eksperimentatorun ixtiyarında başlanğıc bloklar (sadə, asan tapılan molekullar), onları "boltların" və "qaykaların" köməyi ilə birləşdirmə üsulu – düzgün seçilmiş reaksiyalarda əmələ gələn kimyəvi rabitələr olur. Əsas fərq ondadır ki, konstruktorla iş zamanı, "inşaatçıya" qutudakı hissələrlə birlikdə çertyoj – ardıcıl həyata keçirilən elementar mərhələlər sxemi verilir. Hissələrin sxemə uyğun birləşdirilməsi arzu olunan nəticəyə gətirib çıxarır. Onlarla və yüzlərlə atomdan ibarət olan üzvi molekulların sintezi zamanı isə bir qayda olaraq, lazımi əməliyyatların ardıcıllığı məlum olmur. Bundan başqa, mürəkkəb molekulların sintezi zamanı müxtəlif maddələrdən istifadə etmək olar (kimyaçılar bunu, sadəcə olaraq, başlanğıc maddələr və ya sələflər adlandırırlar). Bu zaman müxtəlif başlanğıc maddələr yığımı üçün, birləşmə metodları və son quruluşun yaradılma üsulları əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir.

* * *

Müasir kimya laboratoriyalarında, artıq on illərdir ki, həqiqi elektron "kiber-kimyaçılar" adlanan mürəkkəb cihazlar fəaliyyət göstərir. Ətdən və qandan ibarət olan "canlı" kimyaçı başlanğıc maddələri daxil edir və proqram yükləyir. Bundan sonra fantastik dəqiqliyə malik olan maşın reagentləri lazımi temperaturda qarışdırır, həlledici əlavə edir, təmizləyir, qovur, süzür və onlarla mərhələdə baş verən reaksiyaların məhsullarını qurudur. Çox da böyük olmayan zülallar belə sintez olunur (böyük, "ciddi" zülal molekulunu sintez etmək hələ mümkün olmayıb, ancaq bu gələcək "texnikanın işidir"). Bununla belə, texnikanın və elektronikanın sonsuz, geniş imkanlarına baxmayaraq, üzvi kimyaçının – "xalatlı insanın" fantaziyası, insan biliyinin bir sahəsi olan üzvi kimyada əvəzedilməz mühərrikdir.



Çuxur balığından alınan güclü zəhər – tetrodotoksinin mürəkkəb molekulu. Kimyaçılar bundan da mürəkkəb olan molekullar sintez edə bilirlər.

NƏ ÜÇÜN ONLAR BU QƏDƏR ÇOXDUR?

QURULUŞ NƏZƏRİYYƏSİNİN TAPILMASINA GEDƏN YOL

XX əsrin əvvəllərində alimlərə bir neçə yüz min qeyri-üzvi maddə məlum idi. Söhbət üzvi birləşmələrdən getdikdə isə, onların sayı milyonlarla idi. Görəsən, bu cür müxtəlifliyin səbəbi nədir? Bu suala cavab vermək üçün, uzun illər ərzində gərgin tədqiqatlar tələb olunmuşdu.

Üzvi maddələrin quruluş nəzəriyyəsinin əsası XVIII əsrdə A.L.Lavuazye tərəfindən qoyulmuşdur: o, azot, kükürd və fosforla birlikdə, bütün üzvi maddələrin əsas elementlərinin karbon, hidrogen və oksigen olduğunu sübut etmişdir. Üzvi maddələrin quruluşu haqqında dağınıq təsəvvürləri nizama salmaq – "radikal" anlayışını elmə daxil etmiş Lui Qiton de Morvo (1737-1816) və Lavuazyeyə aiddir. Təcrübi faktlar əsasında yaradılmış radikal nəzəriyyəsi, üzvi birləşmələrin quruluşunun başa düşülməsinə irəliyə doğru atılan əhəmiyyətli bir addım idi.

Yustus Libix (1803-1873) və Fridrix Völer benzoil radikalını kəşf etdikdən sonra, yəni XIX əsrin 30-cu illərindən başlayaraq bu nəzəriyyə əsil mənada inkişaf etməyə başladı. 1837-ci ildə Yustus Libix və Jan Batist Düma "Üzvi kimyanın müasir vəziyyəti haqqında" məqaləsində üzvi kimyaya mürəkkəb radikalların kimyası kimi təyinat verdilər. Düma və Libix qeyd edirdilər ki, "üzvi kimyanın özünün xüsusi elementləri var. Bu elementlər mineral kimyada xlor, oksigen və ya metal atomlarının oynadığı rolu oynayırlar. Sianid, amid, benzoil, ammonyak radikalları, yağlar, spirt-



Aleksandr Mixayloviç Butlerov.

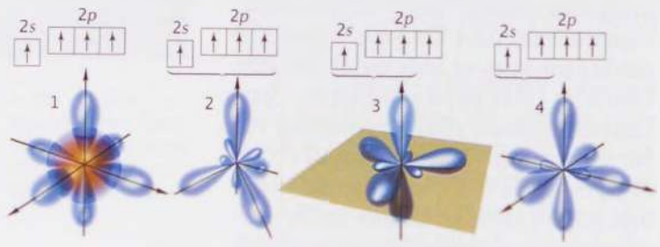


A.M.Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə əsasən molekullarda atomlar bir-birilə müəyyən ardıcıllıqla birləşiblər.

lər və onların törəmələri üzvi təbiətin əsas elementlərini əmələ gətirirlər". Həmin illərdə radikalların quruluşu müəyyən deyildi. Çoxsaylı təcrübələr yalnız, onların kimyəvi reaksiyalarda dəyişmədiyini sübut edirdi.

Sonralar mürəkkəb radikallar nəzəriyyəsini, Şarl Frederik Jerar (1816-1856) tərəfindən yaradılmış kimyəvi tiplər nəzəriyyəsi əvəz etdi. Bu nəzəriyyədə bütün üzvi birləşmələr dörd əsas tipə ayrılır (su, hidrogen, hidrogen-xlorid və ammonyak tipli maddələr). XIX əsrin 60-cı illərinə kimi, heç kim molekulda atomların bir-biri ilə necə birləşdiyini aydınlaşdırmağa cəhd etmirdi. Üzvi birləşmələrin quruluşunu təyin etməyin nə qədər vacib olduğunu ilk dəfə A.M.Butlerov başa düşdü. O, atomlar arasında qarşılıqlı əlaqəni izah etmək üçün "quruluş" terminini daxil etdi və göstərdi ki, tərkiblə birlikdə quruluş maddənin fiziki və kimyəvi xassələrini təyin edir. Alim öz fikirlərini ilk dəfə 1961-ci ildə Şpeyerdə, alman təbiətşünaslarının və həkimlərinin qurultayında, məşhur "Maddələrin kimyəvi quruluşu haqqında" məruzəsində həmkarlarına təqdim etdi.

Butlerovun *kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə* uyğun olaraq (müasir anlamda) üzvi molekullarda atomlar bir-biri ilə onların valentliyinə müvafiq olan, təyin edilmiş tərtibdə kimyəvi rabitələrlə birləşirlər. Karbon bütün üzvi birləşmələrdə dördvalentlidir. Üzvi birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələri yalnız onların molekullarının tərkibilə deyil, həm də onların elektron və fəza quruluşları ilə təyin edilir. Molekulda atom və atom qrupları bir-birinə qarşılıqlı təsir göstərirlər.



Həyəcanlanmış karbon atomunun orbitalları:
1 – hibridləşməmiş;
2 – sp^3-hibridləşmə;
3 – sp^2-hibridləşmə;
4 – sp-hibridləşmə.

KİMYƏVİ RABİTƏDƏN KİMYƏVİ QURULUŞA

Həyəcanlanmamış karbon atomunun elektron buludu $1s^22s^22p^2$ quruluşuna malikdir. Kimyəvi reaksiyada iştirak etdikdə karbon atomu müəyyən enerji udaraq həyəcanlanır və bu zaman $1s^22s^12p^3$ konfiqurasiyaya malik olur. Həyəcanlanmış halda o, bir $2s$ və üç $2p$ – orbitalı hesabına kimyəvi rabitə əmələ gətirə bilər. Buradan belə çıxır ki, metan molekulundakı rabitələrin xarakteri bir-birindən fərqlənməlidir. Lakin, metan molekulundakı bütün dörd C-H rabitələri eynigüclüdür: fəzada tetraedrik oriyentasiyaya malikdir, uzunluqları və enerjiləri eynidir.

Bu faktı izah etmək üçün, Amerika alimi Laynus Polinq (1901-1994) atom orbitallarının hibridləşməsi ideyasını irəli sürdü. Əgər kimyəvi rabitəyə daxil olan atom müxtəlif orbitallarda (s-, p-, d- və ya f-) cütləşməmiş elektrona malikdirsə, onda kimyəvi rabitənin formalaşması prosesində orbitalların *hibridləşməsi* (qarışması) baş verir. Yəni, müxtəlif tip atom orbitallarından, eyni tipli atom orbitalları dəsti əmələ gəlir. Eyni dəstdə yerləşən hibrid orbitalları bir-biri ilə ekvivalentdir: onların formaları və enerjiləri eynidir, yalnız fəzada oriyentasiyaları üst-üstə düşmür.

Karbon atomu kimyəvi rabitə əmələ gətirən zaman onun orbitalları üç müxtəlif hibridləşmə tipini əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir.

sp^3-hibridləşmədə, eyni zamanda dörd hibrid orbital əmələ gəlir və onlar fəzada tetraedrik oriyentasiyada yerləşirlər. Bu orbitalların iştirakı ilə iki elektronlu, sadə kovalent rabitələr əmələ gəlir. Etan molekulundakı karbon-karbon və karbon-hidrogen rabitələri buna misal ola bilər ("Qara qızılın uşaqları" məqaləsinə bax).

sp^2-hibridləşmədə, eyni zamanda üç hibrid orbital əmələ gəlir və onlar bir müstəvi üzrə yerləşirlər. Karbon atomunun bir p-orbitalı isə hibridləşməmiş qalır və bu müstəviyə perpendikulyar yerləşir. İki hibrid və iki qeyri-hibrid orbitalların kombinasiyasından ikiqat rabitə əmələ gəlir. Etilen molekulunda, dörd elektronlu C=C rabitəsinin formalaşması buna əyani misaldır.

Nəhayət, *sp-hibridləşmədə* xətti oriyentasiyaya malik olan iki hibrid orbital əmələ gəlir. Üçqat rabitənin C≡C əmələ gəlməsində hər bir karbon atomunun bir hibrid və iki qeyri-hibrid orbitalı iştirak edir. Bu, altıelektronlu rabitədir. Karbon atomları təkcə bir-biri ilə deyil, eyni zamanda bəzi digər element atomları ilə də ikiqat və üçqat rabitələr əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Məs., karbon-oksigen ikiqat rabitəsi bir çox üzvi maddələrin – aldehidlər və turşuların molekullarında mövcud olur, nitrillərdə isə C≡N üçqat rabitəsi mövcuddur.

Quruluş formullarında müvafiq atomlar arasında təkqat, ikiqat və üçqat rabitələri bir, iki və üç xətlə (valentştrixlərlə) göstərirlər (səhifənin kənarındakı formullara bax).

KARBON QƏFƏSİNİN UNİKAL XASSƏSİ

Karbon atomları praktiki olaraq, istənilən uzunluqlu zəncirlərdə birləşə bilər. Təbiətdə elə üzvi maddələr mövcuddur ki, onların molekulu uzun karbon zənciri saxlayır. Məs., bal arısının mumunun əsasını mürəkkəb miritsilpalmitat efiri $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$ təşkil edir. Sintetik polimerlər yüz minlərlə atomlardan ibarət olan karbon zənciridir.

Qeyd etmək lazımdır ki, karbon qəfəsi kifayət qədər möhkəmdir: C–C rabitəsinin enerjisi C–O rabitəsinin enerjisi ilə müqayisə oluna bilər.

Bu səbəbdən də karbon birləşmələri həm qızdırmağa, həm də digər dağıdıcı amillərə – aqressiv kimyəvi mühitə və işıqlanmaya qarşı davamlı olur.

Nəhayət, karbon qəfəsi sərt deyil, hərəkətlidir: sadə təkqat rabitələrlə birləşmiş karbon atomlarının zənciri əyilmə, çevrilmə, fırlanma və digər üsullarla öz formasını dəyişə bilər.

Üzvi maddələrin sayca çox olmasının səbəblərindən biri də *izomerlik* hadisəsidir. Elə üzvi maddələr mövcuddur ki, onlar eyni element tərkibinə malikdir, lakin həm fiziki (aqreqat halı, qaynama və ərimə temperaturu), həm də kimyəvi xassələrinə görə bir-birindən fərqlənir. Məs., C_2H_6O formuluna malik iki müxtəlif maddə – n.ş.-də maye olan etil spirti və qazabənzər dietil efiri mövcuddur.

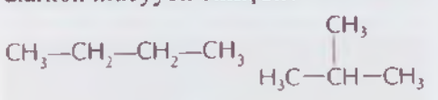
Eyni element tərkibinə malik olan, lakin molekulun quruluşuna görə fərqlənən müxtəlif maddələr izomerlər adlanır.

İzomerlik hadisəsi 1824-cü ildə Yustus Libix və Fridrix Völer tərəfindən kəşf edilmişdir. Onlar bir-birindən xəbərsiz halda, tədqiqatlar apararaq müəyyən etmişdilər ki, eyni tərkibli, müxtəlif xassəli iki maddə mövcuddur: sianat turşusu H–O–C≡N və partlayıcı (fulmin) turşu H–C≡N→O. İzomer termini (*yun.* "izos" – "bərabər" və "meros" – "ölçü", "hissə" deməkdir) 1830-cu ildə Yakob Bertselius tərəfindən təklif edilmişdir.

İzomerləri iki böyük sinfə ayırırlar – *quruluş* və *həndəsi* izomerlər.

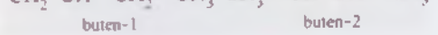
Quruluş izomerləri molekulun quruluşu ilə fərqlənən maddələrdir (molekulda atomların birləşmə ardıcıllığı ilə fərqlənirlər). Üzvi molekullarda üç növ quruluş izomerliyi müşahidə olunur:

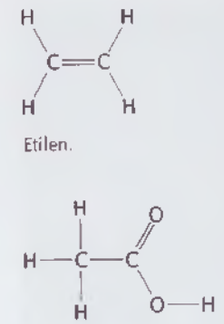
1. Karbon skeletinin izomerliyi. Onun doymuş karbohidrogenlər – alkanlar üçün mövcudluğunu ilk dəfə olaraq 1866-cı ildə A.M.Butlerov izobutan (metilpropan) alarkən müəyyən etmişdir:



Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca, izomerlərin də sayı artır.

2. Əvəzedicilərin və ya çoxqat rabitənin molekulda yerləşmə vəziyyətinə görə izomerlik:





Karbon zənciri yüksək davamlı olmaqla bərabər, böyük çevikliyə malikdir.

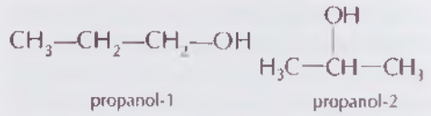


"n" hərfi ilə xətti quruluşlu molekulları işarə edirlər.

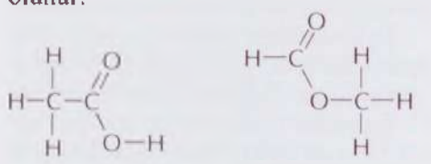
Hidrogeni əvəz etmiş istənilən atom və ya atomlar qrupu əvəzedicilər hesab olunur.



Kimya üzrə ilk Nobel mükafatı laureatı (1901-ci il) Yakob Hendrik Vant-Hoff.

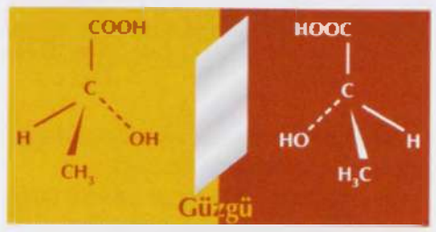


3. Siniflərarası izomerlik. Bu halda müxtəlif funksional qruplara malik olan və üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinə aid olan maddələr izomerlər hesab olunur:



Fəza izomerliyinə gəldikdə isə, hələ XIX əsrin birinci yarısında eyni bir molekulyar formula malik olan, yalnız bəzi fiziki xassələrinə görə fərqlənən bir neçə maddənin mövcud olduğu məlum idi. 1832-ci ildə Bertselius müvafiq hal kimi üzüm və çaxır daşı turşularını qeyd etmişdi. Lakin bu hadisəni molekulyar skeletin quruluşundakı müxtəlifliyə görə izah etmək mümkün olmadı. Belə ki, bu maddələr kimyəvi cəhətdən özlərini eyni cür aparırdılar. Problem 1848-ci ildə fransız alimi Lui Pasterin sola firlanan çaxır və mezovin turşularını kəşf etməsilə daha da mürəkkəbləşdi. Təqribən on illik tədqiqatlardan sonra Paster belə bir nəticəyə gəldi ki, bu hadisənin səbəbi molekulyar asimmetriyanın mövcudluğu ilə əlaqədardır (verilən məsələ ilə bağlı onun işləri "Molekulyar dissimmetriya" ümumi başlığı altında çap olunmuşdur). Asimmetrik karbon atomu haqqında nəzəriyyə 1874-cü ildə Yakob Vant-Hoff tərəfindən təfsilatı ilə işlənmiş və onun "Fəzada kimya" kitabında şərh edilmişdir. Vant-Hoff stereokimyasının əsasını metan molekulunun tetraedrik quruluşu haqqındakı təlim təşkil edir.

Süd turşusunun optiki izomerləri.



"Çətinləşmiş" konformasiyalar optiki aktivlik göstərə bilirlər.

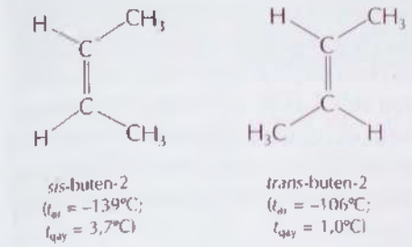


Bir-birinin güzgü əksi olan və buna görə də fəzada firlanma zamanı sağ və sol əl kimi bir-birilə uyğunlaşmayan molekullar *optiki* izomerlər adlanır. Elə quruluş elementləri mövcuddur ki, onlar molekulu onun güzgü əksinə asimmetrik və qeyri-identik edir.

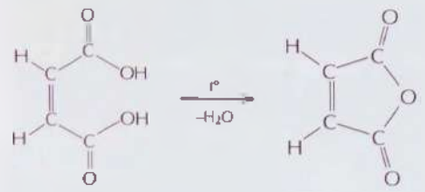
Daha çox rast gəlinən və daha vacib optiki izomerlər, dörd müxtəlif əvəzedici ilə əlaqədə olan asimmetrik karbon atomuna malik olurlar. Ən sadə nümunə kimi, süd turşusu (2-hidroksipropan turşusu) molekulunu göstərmək olar: $CH_3CH(OH)COOH$.

Bir çox birləşmələr asimmetrik karbon atomu saxlamırlar, lakin onlarda da optik izomerlik müşahidə olunur. Molekulun ayrı-ayrı fraqmentlərinin bir-birinə nisbətən firlanması mümkün olmadıqda bu tip optiki izomerlik mümkün olur. Məs., allen molekulu $CH_2=C=CH_2$ karbon atomlarının ikiqat rabitələri hesabına möhkəm hesab olunur və onun kənar CH_2 qrupları iki qarşılıqlı perpendikulyar müstəvidə yerləşir. Buna görə də tamamilə əvəz olunmuş XYC=C=CXY (burada, X və Y müxtəlif əvəzedicilərdir) tip allenlər asimmetrikdir və iki müxtəlif optiki izomer kimi mövcud ola bilərlər.

Alkenlərdə və digər ikiqat rabitəli birləşmələrdə də fəza izomerliyi mövcuddur. Bu izomerlik ikiqat rabitə ətrafında karbon atomlarının firlanmasının qeyri-mümkünlüyü ilə bağlıdır. Onu həndəsi və ya *sis-trans* (*lat.* "cis" – "eyni tərəfdə" və "trans" – "əks tərəfdə" deməkdir) izomerlik adlandırmışlar. Hər bir sp^2-hibrid karbon atomu iki müxtəlif əvəzedicilə əlaqədar olduqda həndəsi izomerlik yaranır. Sadə nümunə kimi buten-2-ni göstərmək olar:



Həndəsi izomerliyin ilk dəfə müşahidə olunan halı XIX əsrin 70-ci illərində alman alimi Yohannes Vislitsenus tərəfindən fumar və malein turşuları misalında qeyd olunmuşdur. Bu alim Vant-Hoff nəzəriyyəsini tətbiq etməklə fumar və malein turşularının düzgün həndəsi formullarını yazmış və bu formullar əsasında onların xassələrindəki müxtəlifliyi izah edə bilmişdi. Baxmayaraq ki, hər iki turşu butendikarbon turşusunun həndəsi izomerləridir, onlar kimyəvi reaksiyalarda özlərini müxtəlif cür aparırlar. *Sis*-izomer və ya malein turşusu ($t_{ər}$=139°C) 160°C qızdırıldıqda tərkibindəki suyu itirərək, tsiklik malein anhidridinə çevrilir:



Trans-izomer və ya fumar turşusu ($t_{ər}$=288°C) birbaşa malein anhidridinə çevrilə bilmir: 300°C-yə qədər qızdırıldıqda o sublimasiya olunur, bu zaman malein turşusu ilə az miqdarda malein anhidridinin qarışığı əmələ gəlir.

İzomerliyin mövcud olması üzvi molekulların müxtəlifliyini "qorxulu dərəcədə" artırır. Əgər bir neçə karbon atomu saxlayan sadə molekullar üçün izomerlərin sayı onlarladırsa, onda təbii birləşmələrin mürəkkəb molekulları üçün izomerlərin sayının çox böyük ədəd olduğunu təsəvvür etmək olar. Belə ki, əgər zülal molekulunda 100 müxtəlif asimmetrik mərkəz (bu adi haldır və o qədər də böyük ədəd deyil) olarsa, onda 10^{43} sayda mümkün optiki izomerlər mövcud olmalıdır.



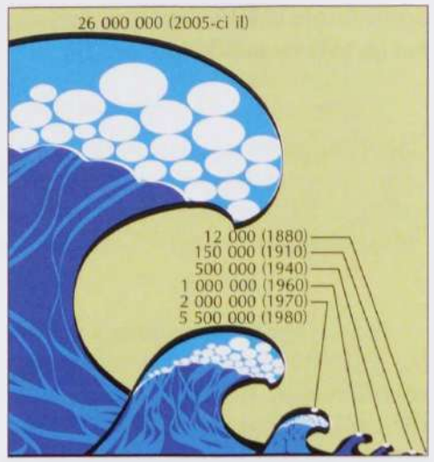
Fransız kimyaçısı və mikrobioloqu Lui Paster (1822-1895) ilk dəfə olaraq çaxır turşusunun iki izomerinin kristallarını (onun ammonium duzları şəklində) ayırdı.

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ADLARI

Kimyaçılara məlum olan birləşmələrin sayının artım sürətini təsəvvür etmək belə, çox çətindir. Son 120 ildə üzvi maddələrin siyahısı 1500 dəfə artmışdır. Bu maddələri nəhəng qoşun birləşməsinə bənzətmək olar! Bu qədər adlar və quruluşlar okeanında necə batmamaq olar? Bu halda, yalnız hamı tərəfindən qəbul edilmiş, vahid və ciddi *adlandırma* sistemi köməyə çata bilər.

Alimlər tərəfindən, belə bir təsnifata cəhd üzvi kimyanın bir sərbəst elm sahəsi kimi formalaşmağa başladığı zaman həyata keçirildi. 1839-cu ildə fransız kimyaçısı Jan Batist Düma (1800-1884) tiplər nəzəriyyəsini təklif etdi. Alim eyni əsas reaksiyalarla xarakterizə olunan və oxşar quruluşlu maddələri bir tipə aid edirdi: spirt, turşu, aldehid, asetat, efir və s. Dümanın ideyaları onun həmyerlisi Şarl Frederik Jeranın işlərində inkişaf etdirilmişdir. "Üzvi turşuların anhidridləri haqqında" məqaləsində Jerar təklif etdi ki, bütün üzvi maddələri dörd əsas qrupa (tipə) bölmək olar: hidrogen, hidrogenxlorid, su və ammonyak. Bu dörd tipə daxil olan maddələrdə hidrogen atomunu müəyyən atomlar qrupu ilə əvəz etməklə

Alimlərə məlum olan üzvi birləşmələrin sayının artması bizi heyran edir.



istənilən üzvi maddəni almaq olar. O dövrdə kimyaçılar əvəzedici qrupların və bütövlükdə molekulun quruluşu haqqında heç nə bilmirdilər.

Jerar hidrogen tipinə karbohidrogenləri, hidrogen-xlorid tipinə isə karbohidrogenlərin halogenli törəmələrini və nitrilləri aid edirdi.

Su tipinə o, ən geniş öyrənilmiş və ən çoxsaylı turşuları, sadə və mürəkkəb efirləri, turşu anhidridlərini və aldehidlərini daxil edirdi.

Jerara görə ammonyak tipinə aminlər, amidlər, imidlər və s. aid olmalıdır.



Jan Batist Düma.

JERARIN KİMYƏVİ TİPLƏR NƏZƏRİYYƏSİNƏ GÖRƏ ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏSNİFATI

H H hidrogen	CH_3 H metan	CH_3 C_2H_5 propan		H Cl hidrogen-xlorid	CH_3 Cl xlor-metan	C_2H_5 CN asetonitril
H O H su	CH3 O H metil spirti	C_2H_3O O H sirkə turşusu	C_2H_5 O C_2H_5 dietil efiri	C_2H_3O O C_2H_5 etil-asetat	C_2H_3 O H sirkə aldehidi	C_2H_3O O C_2H_3O sirkə anhidridi
H HN H ammonyak	CH_3 HN H metilamin	C_2H_3O HN H asetamid	C_2H_3O HN C_2H_3O diasetimid			

Bu sistemdə rasional (təbii) başlanğıcın olmasını qəbul etməmək olmaz. 1842-ci ildə Yakob Şil belə bir ideya söylədi ki, spirtlər müəyyən sıra əmələ gətirir və bu sırada hər bir birləşmə özündən əvvəlkindən müəyyən atomlar qrupu ilə fərqlənir. Sonralar Jan Düma doymuş turşular üçün oxşar sıranı müəyyən etdi. Lakin, o dövrdə üzvi birləşmələrin quruluşu haqqında məlumatlar az idi və bütün məlum üzvi birləşmələrin dəqiq molekulyar formulu belə, məlum deyildi.

XIX əsrin ikinci yarısında üzvi kimya yalnız eksperimental deyil, həm də nəzəri fənn kimi güclü inkişaf etməyə başladı. Kimyaçılara məlum olan birləşmələrin sayı kəskin artdı və tiplər nəzəriyyəsinin çərçivəsinə sığışmadı. 1861-ci ildə Aleksandr Mixayloviç Butlerov elmə molekulda atomların birləşmə ardıcıllığını, yəni *kimyəvi quruluş* haqqında təsəvvürlər daxil etdi. Butlerov nəzəriyyəsi üzvi birləşmələrin müasir təsnifatının başlanğıcı oldu.

Karbon skeletinin quruluşu, bu təsnifatın əsasını təşkil edirdi. Birləşmə, onun karbon zəncirinin quruluşundan asılı olaraq, müəyyən sinfə daxil edilirdi: şaxələnmiş və ya xətti; digər element atomlarını saxlayan və ya yalnız karbon atomlarından ibarət; tsiklik qapalı və ya xətti uzanmış.



Adolf Bayer.

Alman kimyaçıları Fridrix Avqust Kekule və Adolf Bayerin (1835-1917) aromatik birləşmələrin quruluşu sahəsində işlərindən sonra, yəni XIX əsrin ikinci yarısında, üzvi birləşmələrin "nəsil ağacına" oxşar təsnifat sxemi yaradıldı.



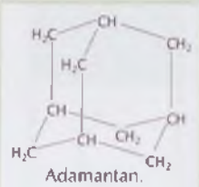
Fridrix Avqust Kekule fon Stradonis.

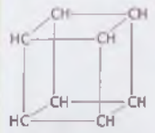
Üzvi birləşmələrin əsas tipləri.

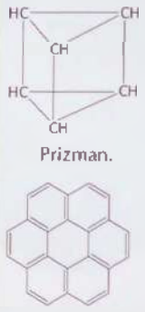
Üzvi birləşmələrin təsnifatının digər prinsipi homoloji sıra və funksional qruplar anlayışına əsaslanır. Xassələrinə görə oxşar, tərkibinə görə isə bir-birindən CH_2 qrupu – *homoloji fərq* qədər fərqlənən üzvi birləşmələr mövcuddur. Oxşar birləşmələrin sırası *homoloji*, bu sıranın üzvləri isə *homoloqlar* adlanır. Məs., etilen C_2H_4, propen C_3H_6, buten C_4H_8 və digər karbohidrogenlər C_nH_{2n} ümumi formuluna malik olan homoloji sıra əmələ gətirirlər. Əksər homoloji sıraların üzvləri xarakterik *funksional qrupa* malik olur. Funksional qrup homoloqların ümumi kimyəvi xassələrini müəyyən edən atom və ya atomlar qrupu ola bilər. Məs., metil və etil spirti spirtlər homoloji sırasının ilk üzvləridir, onlar üçün molekulda hidroksil qrupunun olması xarakterikdir. "C_1 – metan, C_2 – etan, C_3 – propan, C_4 – butan..." formulları və funksional qrupların siyahısı ilə "silahlanıb", sanki, asanlıqla istənilən maddəni təsnif etmək və ona ad vermək olar. Lakin burada tədqiqatçılar yeni problemlərlə üzləşirlər.

Nomenklatura (*lat.* "nomino" – "adlandırıram") yekun adların siyahısıdır. Terminologiya (*lat.* "termino" – "müəyyən edirəm", "məhdudlaşdırıram") anlayış və təyinatlar məcmusudur.




Adamantan.


Kuban.


Prizman.

Koronen.

Əgər molekulda bir neçə funksional qrup iştirak edirsə və ya karbon zənciri şaxələnmişdirsə, onda necə olacaq? Digər tərəfdən, əksər üzvi molekullara bir neçə "düzgün" ad vermək olar. Bu kimi çətin vəziyyətlərdən çıxmaq üçün, üzvi birləşmələrin nomenklaturası yaradılmışdır.

Kimyəvi nomenklatura qaydalar külliyyatıdır (toplusudur) və ona əsasən maddələri adlandırırlar. Nomenklaturanın vacib prinsipi birmənalılıqdır, yəni verilmiş quruluşa yalnız bir ad uyğun gəlməlidir və əksinə. Üzvi birləşmələrin çoxlu sayda olması, mürəkkəbliyi və quruluşlarının müxtəlifliyi kimyanın bu sahəsində nomenklaturanın mürəkkəbliyini şərtləndirir. Onu demək kifayətdir ki, 1979-cu ildə üzvi birləşmələr üçün nəşr olunmuş "Nəzəri və tətbiqi kimyanın beynəlxalq ittifaqı – İUPAK" qaydaları 550 səhifədən çoxdur ("İUPAK" əlavə məqaləsinə bax).

Əvvəllər üzvi maddələri, onların təbii mənbələri – ayrıldıqları bitki və ya heyvan mənşəli xammala görə adlandırırdılar. Kimyada indi də mövcud olan, bəzi trivial (qeyri-sistematik) adlar bu qəbildəndir. Buna bəzi üzvi turşuların trivial adlarını misal göstərmək olar (cədvələ bax).

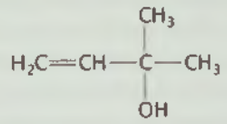
Trivial adlar maddənin quruluşu təyin edilməmişdən əvvəl meydana gəlmişdir. Kimyaçılar təbii xammaldan hazır maddəni ayırdıqda, trivial adlandırma kifayət idi. Lakin, onlar müxtəlif quruluşlu üzvi maddələri sintez etməyi öyrəndikdən sonra, bu yeni maddələrin adlandırılması problemi aktual oldu. Alimlər başa düşdülər ki, hər hansı vahid qaydalar lazımdır. Yeni nomenklatura sisteminin xarakterik xüsusiyyəti o idi ki, adlar *maddəyə* görə yox, *quruluşa* görə yazılırdı. Buna baxmayaraq, indi də maddələrə, əksər hallarda, hamı tərəfindən qəbul olunmuş və molekulun xüsusi cəhətlərini əks etdirən trivial adlar verilir. Buna adamantanı (*yun.* "adamac" ["adamantos"] – "almaz" deməkdir) misal göstərmək olar. Adamantanın, həmçinin, korenen, kuban və prizmanın kristal quruluşu almazın kristal quruluşunu xatırladır.

Nomenklaturanın rasional (radikal-funksional) sistemi, XIX əsrin ortalarında hakim ideya olan, Yerarın "ümumiləşmiş tiplər nəzəriyyəsi" əsasında yaradılmışdır. Rasional nomenklaturada istənilən maddəyə hidrogen atomlarının bir və ya bir neçə radikalla əvəz edilməsi yolu alınan sadə prototip kimi baxılırdı. Bu sistemdə ilkin sadə maddənin adə-

Formul	Azərbaycanca trivial adı	İngiliscə adı	Təbii mənbəyi	Sistematik adı
HCOOH	Qarışqa t. (duzları – formiatlar)	Formic acid	Qarışqadan alınmış yeyici (*lat.* "formica" – "qarışqa").	Metan t.
CH_3–COOH	Sirkə t. (duzları – asetatlar)	Acetic acid	Çaxır sirkəsi (*lat.* "acetum" – "sirkə")	Etan t.
CH_3–CH_2–COOH	Propion t. (duzları – propionatlar)	Propionic acid	Heyvani yağlar (*yun.* "protospion" – "ilk yağ")	Propan t.
CH_3–CH_2–CH_2–COOH	Yağ t. (duzları – butiratlar)	Butyric acid	Acıtəhər inək yağı (*yun.* "butiron" – "yağ")	Butan t.
CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–COOH	Valerian t. (duzları – valeratlar)	Valeric acid	Valerian bitkisinin kökü	Pentan t.
HOOC–COOH	Oksalat t. (duzları – oksalatlar)	Oxalic acid	Turşəng yarpağı	Etandikarbon t.
CH_3–CH(OH)–COOH	Süd t. (duzları – laktatlar)	Lactic acid	Turşumuş süd (*lat.* "lac [lactis]" – "süd")	2-hidroksipropan t.

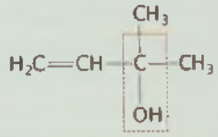
SƏNCƏ, MƏNİM ADIM NƏDİR?

Qaydalara əməl edib, aşağıdakı maddəni adlandıraq:

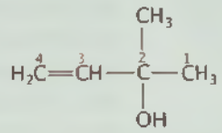


Əvvəlcə bu maddənin adını rasional nomenklatura ilə müəyyən edək. Bu maddə spirtlər sinfinə aid olduğu üçün, ən sadə metil spirtinin qədim adını – karbinolu əsas (nüvə) kimi götürürük.

Maddəyə bu nöqteyi-nəzərdən baxdıqda aydın olur ki, karbinolun (CH_3–OH) metil qrupundakı üç hidrogen atomlarından ikisi metil, biri isə vinil qrupu ilə əvəz olunmuşdur. Ona görə də bu maddənin adı belə səslənəcək: vinildimetilarbinol.



İndi isə bu birləşməni İUPAK nomenklaturası ilə adlandıraq. Qaydalara uyğun olaraq ən uzun karbon zənciri seçib, onu funksional qrupun (OH) yaxın olduğu tərəfdən nömrələyirik:

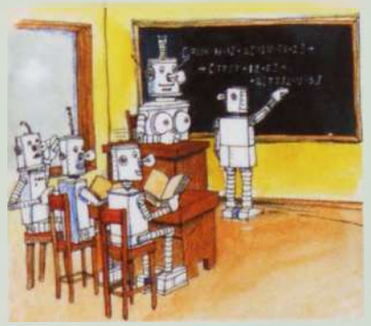


Əsas zəncirdə dörd karbon atomu yerləşir, deməli, adın kökü – *but* – olacaq. Üçüncü karbon atomunda ikiqat rabitə yerləşdiyindən – *en*-3 şəkilçisi əlavə olunur: buten-3.

Bu birləşmədə yeganə funksional qrup hidroksildir və bu birləşmə spirtlər sinfinə aid olduğu üçün biz, *-ol* şəkilçisi istifadə etməliyik. Digər tərəfdən hidroksil qrupu ikinci karbon atomunda yerləşdiyindən, *-ol* şəkilçisindən sonra *-2* yazmaq lazımdır: buten-3-ol-2.

Bu maddə molekulunda yeganə əvəzedici ikinci karbon atomunda yerləşən metil qrupudur. Ona görə də biz, *2-metil* ön şəkilçisi istifadə edirik. Nəhayət, maddənin tam adı belə olacaqdır: 2-metilbuten-3-ol-2.

ADI KOMPÜTER VERİR



Bizim dövrümüzdə informasiya texnologiyalarının inkişafı, əvvəllər mümkün olmayan problemləri kompüterin köməyilə həll etməyə imkan verir.

Referativ kimya jurnalları (məs., Rusiyada "Химия" və ya Amerikada "Chemical Abstracts") üzvi maddələrin nomenklaturasının əsas istifadəçiləridir. Bu sahənin "dəb qoyanları" olan bu jurnallar, məxsusi nomenklatura sistemlərini hazırlayır və birləşmələrin şifrləmə sistemini işləyirlər.

CAS ("Chemical Abstracts Servise" – "Chemical Abstracts" jurnalı yanında xüsusi xidmət) hər bir kimyəvi birləşməyə individual qeydiyyat nömrəsi verir (CAS RN adlanan – CAS qeydiyyat nömrəsi). Bu nömrə defislə ayrılmış üç rəqəmdən ibarətdir. Hər bir yeni maddəyə verilən nömrələr tam təsadüfidir və bu maddənin hansı sinfə aid olması və ya quruluşu haqqında heç bir məlumat daşımır. Çox zaman bir maddənin iki fəza izomeri tamam müxtəlif nömrələr alır. Belə nömrələmə kompüterlər sayəsində mümkün olmuşdur. Bu kompüterlər indiyə qədər məlum olan milyonlarla maddənin adı və nömrəsi qeyd olunmuş cədvəlləri asanlıqla yaddaşda saxlayır.

Belə sistemin üstünlüyü aydındır. Belə ki, bir çox mürəkkəb (xüsusən də, təbii) üzvi birləşmələrin adı o qədər uzun olur ki, bəzən bir neçə sətrə güclə sığışır; yeni birləşməyə trivial ad vermək isə absurd olardı. Tədqiqatçı üçün CAS RN qeydiyyat nömrələrini bilmək çox əlverişlidir. Belə ki, bu nömrələr elmi məqalələrdə, satışda olan kimyəvi maddələrin kataloqunda və müxtəlif ölkələrin dərman maddələrinin dövlət reyestrində qeyd olunur. RN bilməklə biblioqrafik məlumatlar bazasında bu və ya digər birləşməyə aid ədəbiyyat tapmaq çox asan olur.

tən, trivial adı götürülür, ondan əvvəl isə önşəkilçisi kimi mürəkkəbləşdirici radikallar qeyd olunurdu. Rasional nomenklaturaya "fenilsirkə turşusu", "tetrametilmetan", "asetilaseton" adlarını misal göstərmək olar. Bu nomenklatura sistemi kimyaçılar tərəfindən, uzun müddət laboratoriya praktikasında və kimyəvi jurnalların səhifələrində istifadə olunmuşdur. Lakin zaman keçdikcə məlum oldu ki, daha mürəkkəb quruluşlara rasional nomenklatura ilə ad vermək çətinlik yaradır və birləşmələrin tipini birmənalı təyin etmək, çox vaxt mümkün olmur. Bu isə sonrakı axtarışlar üçün stimul oldu.

Üzvi maddələr üçün yeni, daha əlverişli və hər şeyi əhatə edən adlandırma sistemi 1892-ci ildə Cenevrədə, kimyaçıların beynəlxalq konqresində qəbul edildi. İUPAK tərəfindən işlənilmiş və məsləhət görülmüş, müasir beynəlxalq nomenklatura qaydaları, Cenevrə konqresinin prinsipləri əsasında yaradılmışdır.

İUPAK-ın əvəzedici nomenklaturasında üzvi birləşməni adlandırarkən, əsas zəncirin (sözün kökü), əvəzedici və funksional qrupların (ön şəkilçisi və ya şəkilçi kimi) adları istifadə olunur. Əvvəlcə, əsas zəncir seçilir və ondakı karbon atomları nömrələnir. Hidrogeni əvəz etmiş istənilən atom və ya atomlar qrupuna əvəzedicilər kimi baxılır. Birləşmənin bu və ya digər sinfə aid olmasını müəyyən edən qeyri-karbohidrogen xarakterli atom və ya atomlar qrupu funksional qrup hesab olunur. Əgər bir neçə funksional qrup varsa, onda böyük olan dominant seçilir. 334-cü səhifədəki cədvəldə, böyüklüyünün azalması sırası ilə, əsas funksional qruplar sadalanmış və onları işarə edən ön şəkilçiləri və şəkilçilər verilmişdir.

Əsas zəncirdə karbon atomlarının nömrələnməsi böyük qrupun yerləşdiyi ucdan başlanır. Əgər funksional qrup olmazsa, nömrələməni müxtəlif üsullarla həyata keçirmək olar, bu zaman elə variant seçilir ki, çoxqat rabitənin nömrəsi kiçik olsun.

Karbotsiklik birləşmələrdə nömrələmə böyük qrup yerləşən karbon atomundan başlayır və tsikl elə nömrələnir ki, əvəzedicilərin nömrələrinin cəmi minimum olsun.

Əsas zəncirdə karbon atomları nömrələndikdən sonra, adın müəyyənləşdirilməsinə başlanır. Adın əsasını zəncirdəki karbon atomlarının sayı qədər karbon saxlayan doymuş karbohidrogenin adının kökü (*met-, et-, prop-, but-, pent-, heks-, hept-, okt-, non-, dek-* və s.) təşkil edir. Kökə doymuşluq dərəcəsini xarakterizə edən şəkilçilər qoşulur. Molekulda çoxqat rabitələr olmadıqda *-an*, ikiqat rabitə olduqda *-en*, üçqat rabitə olduqda *-in* şəkilçiləri istifadə olunur.

Əgər molekulda bir neçə çoxqat rabitə olarsa, onların sayı şəkilçi ilə (*-dien, -triin* və s.), çoxqat rabitələrin vəziyyəti isə şəkilçidən sonra ərəb rəqəmləri ilə göstərilir (məs., pentadien-1,4). Sonra, ərəb rəqəmi ilə vəziyyəti göstərilməklə, ən böyük qrupun adı şəkilçiyə əlavə olunur. Digər əvəzedicilər ön şəkilçisi ilə işarə olunur və onlar böyüklüyə görə yox, əlifba sırası ilə sadalanır.

Əvəzedicinin vəziyyəti ərəb rəqəmi ilə ön şəkilçisindən əvvəl yazılır. Məs., 2-hidroksi-3-metil -. Əgər molekulda bir neçə eyni əvəzedici olarsa, uyğun qrupun sayı onun adı qarşısında ön şəkilçilərilə (*di-, tri-, tetra-, penta-* və s.) göstərilir. Məs., 1,2-dixlor-; 3,3-dimetil- və s.

Karbohidrogen radikalları *metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-* və s. kimi adlanır.

İUPAK nomenklatura qaydaları, bir sıra maddələrin və radikalların ümumi qəbul olunmuş trivial adlarından istifadə etməyə icazə verir. Məs., toluol, stirol, fenol, asetilen kimi maddələrin və vinil-, amil-, izopropil- kimi radikalların bu trival adları BN-da istifadə olunur.

Sistematik kimyəvi nomenklatura mütləq deyildir, bu sistemdə daima dəyişikliklər və təkmilləşmələr baş verir. Bu, qaçılmaz prosesdir. Belə ki, tədqiq olunan maddələrin sayı və mürəkkəbliyi ildən-ilə artır və hər dəfə yeni sinif birləşmələr tədqiqat obyekti olur.



Şarl Jerar.

İUPAK

Hələ XIX əsrdə kimyaçılar terminologiya və nomenklaturanın beynəlxalq razılaşdırılmasına və ümumi qəbul edilmiş kəmiyyətlərə böyük ehtiyac hiss edirdilər. Üzvi birləşmələrin quruluşunun nəzəri mübahisələrində, həmçinin terminologiya məsələlərində müxtəlif elmi məktəblər tam əks mövqedən çıxış edirdilər. Hətta sadə maddələrin formulları belə, eyni yazılmırdı. Məs., su molekulunu ifadə etmək üçün dörd formul, sirkə turşusu üçün isə on doqquz formul mövcud idi.



İUPAK-ın şərəfinə buraxılmış marka. 1965-ci il.

Bu problemlərin bir qismi 1860-cı ildə Karlsruyedə keçirilən beynəlxalq kimya konqresində öz həllini tapdı. Orada "atom", "molekul", "ekvivalent" anlayışları qəbul edildi, atom kütləsinin qiymətinə düzəlişlər edildi. Oxşar konqreslər sonralar da keçirilirdi. Məs., 1892-ci ildə, İsveçrədə keçirilmiş konqresdə maddələrin nomenklaturası üçün Cenevrə sisteminin əsas prinsipləri müəyyən edilmişdi.

XX əsrdə kimyanın sürətli inkişafı ilə əlaqədar olaraq, işləri razılaşdırılmış qaydada və sistematik standartlaşmaya əsasən həyata keçirmək tələbi meydana çıxdı. 1911-ci ildə İUPAK – Nəzəri və Tətbiqi Kimyanın Beynəlxalq İttifaqı (*ing.* International Union of Pure And Applied Chemistry – IUPAC) yaradıldı. 40-dan artıq ölkənin elmi müəssisələri (elmlər akademiyası, kimya cəmiyyətləri) bu qeyri-hökumət təşkilatının üzvü oldu. İUPAK kimyəvi maddələr və kimyəvi qurğular istehsal edən 170 sənaye firmasını da özündə birləşdirirdi. İttifaqın tərkibində kimyanın ayrı-ayrı bölmələrinin problemləri ilə məşğul olan 7 bölmə və 80-dən artıq şöbəyə malik olan 7 daimi komissiya fəaliyyət göstərir. Bu bölmə və şöbələrdə müxtəlif ölkələrdən olan 1000-dən artıq mütəxəssis çalışır.

İUPAK-ın əsas məqsədi beynəlxalq razılıq tələb edən tədqiqatların əlaqələndirilməsi və standartlaşdırılmasıdır. Belə ki, bütün dünya kimyaçılarının istifadə etdikləri kəmiyyət və anlayışlar dəqiq olmalıdır. Bu və ya digər anlayışı işarə etmək üçün hansı terminin qəbul edilməsi, hansı ölçü vahidlərinin istifadəsi və bu ölçü vahidlərinin etalon qiymətlərinin razılaşdırılması çox vacib məsələlərdir. Məhz, İUPAK müxtəlif sinif maddələrin nomenklaturasının ümumi prinsip və qaydalarını, terminologiya, ölçü vahidləri və simvolları işləyib hazırlayır.

Bir dildən digər dilə tərcümə zamanı, terminlərin və nomenklatura qaydalarının razılaşdırılmasına böyük əhəmiyyət verilir. Həqiqətən də, molekuldakı əvəzedicilərin əlifba sırası ilə sadalanması çox əlverişli olsa da, tərcümə zamanı çətinlik yaranır. Belə ki, müxtəlif dillərdə əlifba sırası eyni deyil. Məs., *ing.* "ethyl" "methyl"dən əvvəl gəlir, rus dilində isə əksinə.

Bu həllini tələb edən problemlərdən ancaq biridir. İUPAK, həmçinin, dəqiq hesablanmış nəticələri yığır və çap etdirir (məs., elementlərin atom kütləsi cədvəli), kimyəvi təhsil məsələlərilə məşğul olur, məlumat kitabçaları və tövsiyələr nəşr etdirir, elmi jurnallar (məs., "Pure And Applied Chemistry" – "Nəzəri və praktiki kimya") çap etdirir.

ƏSAS FUNKSİONAL QRUPLAR VƏ ONLARIN İŞARƏLƏNMƏSİ

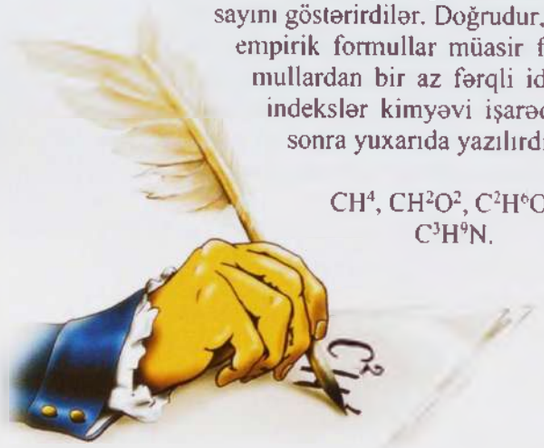
Funksional qrup	"Ön şəkilçisi"	"Şəkilçi"
–COOH	–	-su (turşusu)
–CHO	okso –	-al
>C=O	okso –	-on
–OH	hidroksi –	-ol
$-NH_2$ (>NH, >N–)	amino –	-amin
$-NO_2$	nitro –	–
–F, –Cl, –Br, –I	flüor-, xlor-, brom-, yod-	–

ÜZVİ MOLEKUL NECƏ YAZILIR?

Kimya elminin çoxlu sayda bölmələri arasında, üzvi kimyanın öyrənmə obyektini işarə etmək üçün simvolik dilə daha çox ehtiyacı vardır. İstənilən maddənin kimyəvi formulu – onun "şəxsiyyətinin molekulyar təsdiqidir". Bu formulda molekulun xarici görünüşünün əsas məqamları, daxili quruluşu və xarakteri əks olunur.

Üzvi kimyanın 200 illik tarixində, alimlər, gənc rəssamlar kimi, molekulun "portretini" yaratmaq sənətini öyrənmişlər və kimyəvi formulları ildən-ilə təkmilləşdirmişlər. İlk formullar XIX əsrin əvvəllərində – karbon birləşmələri elminin yaranma "üfüqlərində" meydana çıxmışdır. İlk formulları, maddələrin element analizi metodunun və üzvi kimya elminin yaradıcısı, İsveç kimyaçısı Yakob Bertselius təklif etmişdir. İlk formullar element analizinin nəticələri əsasında tərtib olunduğundan, onları emprik (*yun.* "empiria" – "təcrübə" deməkdir) və ya brutto-formullar ("brutto" – "kobud" deməkdir) adlandırırdılar. Formulları yazmaq üçün elementlərin işarələri və indekslər istifadə edilirdi. İndekslə molekuldakı bu və ya digər elementin sayını göstərirdilər. Doğrudur, ilk empirik formullar müasir formullardan bir az fərqli idi – indekslər kimyəvi işarədən sonra yuxarıda yazılırdı:

CH^4, CH^2O^2, C^2H^6O, C^3H^9N.



İndi isə onlar belə yazılır:

CH_4, CH_2O_2, C_2H_6O, C_3H_9N.

Lakin empirik formullar, yalnız molekuldakı müxtəlif element atomlarının sayını göstərir, molekulun quruluşu haqqında isə heç bir məlumat vermir.

Tezliklə məlum oldu ki, tamam fərqli fiziki və kimyəvi xassələrə malik olan, eyni empirik formullu maddələr mövcuddur. 1824-cü ildə Bertseliusun şagirdləri Fridrix Völer və Yustus Libix sianat turşusu və gümüş – fulminatı ($AgNCO$, $AgCNO$) tədqiq etdikdə, izomerlik hadisəsini kəşf etdilər. Məlum oldu ki, eyni tərkibli, yəni eyni empirik formula malik, lakin fərqli xassələr daşıyan maddələr mövcuddur.

Völer və Libix qeyri-üzvi izomerləri kəşf etdikdən sonra, 1831-ci ildə fransız kimyaçısı Jan Düma üzvi maddələr arasında izomerləri aşkar etdi və izomerlik hadisəsini üzvi kimyaya da tətbiq etdi. Libix və Düma birgə tədqiqatlar nəticəsində, XIX əsrin 30-cu illərində üzvi birləşmələrin ilk quruluş nəzəriyyəsini – mürəkkəb radikallar nəzəriyyəsini yaratdılar. Bu nəzəriyyə kimyaçılara yeni, daha əhatəli yarımempirik formullar yazmağa imkan verirdi. Yarımempirik formullarda, molekullar radikalların – müxtəlif atom və ya atomlar qrupunun kombinasiyası şəklində təqdim olunurdu:

CH_3Cl, C_2H_5OH, $(CH_3)_2O$, $C_3H_7NH_2$, C_6H_5OH, CH_3CHO, CH_3COOH.

Üzvi maddələrin quruluşunun öyrənilməsi sahəsində bu inkişafa baxmayaraq, molekulyar "portret" yaratmaq üçün radikalların daxili quruluşu hələ aydın deyildi. Maddənin gözəgörünməz molekulu, sirli "özünə qapanmış əşya" hesab olunurdu.

Məsələ burasında idi ki, XIX əsrin birinci yarısında atomun valentliyi haqqında dəqiq məlumat yox idi, atomların molekulda necə birləşmələrini alimlər izah edə bilmirdilər.

Bu istiqamətdə elmi axtarışlar 1961-ci ilə qədər davam etdi. 1961-ci ildə Aleksandr Mixayloviç Butlerov kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini yaratdı. Bu rus kimyaçısı göstərdi ki, molekuldakı atomlararası rabitələrin nizamlılığı atomların valentliyi ilə əlaqədardır.

Butlerovun nəzəriyyəsi üzvi birləşmələrin "mürgüləyən meşəsində" yol göstərən ulduz oldu, kimyaçılar üzvi maddələrin xassələrini əvvəlcədən söyləməyə imkan verən qrafiki formulları yazmaq üçün güclü silah əldə etdilər.

İlk qrafiki formullar çoxəhatəli və "nəhəng" idi. Bu formullarda, valentştrixlərinin köməyi ilə, molekuldakı bütün atomlar arasında mövcud olan rabitələrin hamısını göstərirdilər. Bu tipli tam qrafik formullar indi də dərsliklərdə verilir və onlar yeni başlayan kimyaçılar üçün nəzərdə tutulur.

Tezliklə tam qrafik formullardan qısa qrafik formullara keçdilər. Daha əlverişli qısa-qrafik formullarda yalnız, C–C və karbon – funksional qrup rabitələrini qeyd edirdilər.

$CH_3—CH_2—OH$ $CH_3—O—CH_3$

Bu rabitələr molekulun əsas gövdəsini nəzərə çarpdırırdı. Bu zaman nəzərdə tutulurdu ki, üzvi molekullarda karbon atomları həmişə dördvalentlidir və hər bir karbon atomu yanında onun çatışmayan valentlik vahidləri sayda hidrogen atomu yazırdılar.

Qısa quruluş formullarının çatışmayan cəhəti o idi ki, bu formullar üzvi molekulun müstəvi təsvirini verirdi. Həqiqətdə isə, asetilen və benzol kimi, çox az sayda müstəvi molekullar mövcud idi.

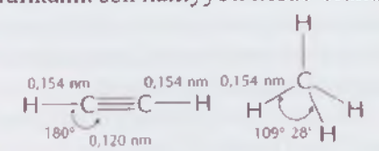
1874-cü ildə Yakob Vant-Hoff üzvi maddə molekullarında atomların yerləşməsinin fəza quruluş nəzəriyyəsini irəli sürdü. Bu nəzəriyyə alimlərə üçölçülü – fəza qrafik formulları tərtib etməyə imkan yaratdı.

Təbii mənşəli, mürəkkəb quruluşlu əksər üzvi maddə molekulları üçün fəza qrafik (müfəssəl) formullar çox "zorba" olurdu. Onlar fəza – qısa qrafik formullarla əvəz edildi, bu formullarda molekulun gövdəsi valent bucaqları nəzərə alınmaqla, karbon – karbon rabitələrinin konturları kimi təsvir olunur. Karbon və hidrogen atomlarının işarələri istifadə olunmur, yalnız funksional qrupların elementləri işarə olunur.

Müasir üzvi kimya ədəbiyyatlarında məhz, belə formullar geniş tətbiq olunur. Yarımempirik, tam və qısaldılmış qrafik formullar isə orta və ali məktəb dərsliklərinin səhifələrində qalmışdır.

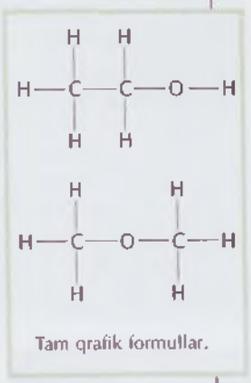
Xətti quruluşlu molekulun yazılışı zamanı qısa formadan istifadə etdikdə, funksional qruplar birləşdiyi atomdan sonra, mötərizədə yerləşdirilir. Məs., $CH_3CH_2(OH)CH_3$ – propanol-2 (izopropanol); $CH_3C(O)CH_2CH_3$ – butanon-2 (metiletilketon).

Üzvi birləşmənin tərkibini, molekulda atomlararası rabitələrin tərtibini, molekulun fəza konfiqurasiyasını, rabitələrin uzunluğunu və valent bucaqlarını göstərən quruluş formulları molekulyar qrafikanın son nailiyyəti hesab olunur:

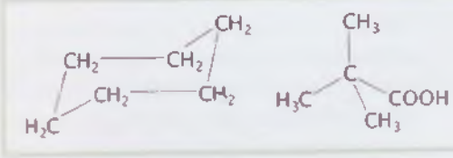


XX əsrin 60-cı illərindən başlayaraq, maddə quruluşunun öyrənilməsində fiziki-kimyəvi metodlar tətbiq edilməyə başlandı. Bu metodlar maddənin daxili





Tam qrafik formullar.



Fəza formulları.

KOLBADA HEYVANXANA

Üzvi kimyaçılar çox zaman aşkar edirlər ki, sintez yolu ilə alınmış yeni birləşmələrin quruluş formulu, kimya ilə əlaqəsi olmayan nəyə isə oxşayır. 1, 2 və 3 nömrəli əvəz olunmuş tsiklik ketonlarda qoçları və qurbağanı sezmək üçün, çox da dərin təsəvvürə malik olmaq lazım deyil. Kanadanın Ontario əyalətindən olan kimyaçı A.E.F.Uestman kimyəvi jurnallardan birində çap olunmuş 4 və 5 nömrəli quruluş formullarını gördükdən sonra redaktora məktub göndərmişdi. O təklif edirdi ki, bu quruluş formullarının altında darıxdırıcı kimyəvi ad əvəzinə, belə bir zarafatyana ifadə yazılsın: "Yaramaz hələ də onun dalınca qaçır". Lakin, rəsmi surətdə, qəribə adlarla adlandırılmış kifayət qədər kimyəvi birləşmələr məlumdur.



Az və ya çox dərəcədə molekulun formasını əks etdirən, bu "ayamalar", son dövrlərdə daha çox dəbə minir. Belə "ayamalardan" bəzilərinə baxaq: kvadrat turşu (*ing.* "squaric acid") (formula 6); tvistan (*ing.* "twist" – "dolanmaq", "dönmək") (7); betvinanen (*ing.* "between" – "arasında") (8); basketan (*ing.* "basket" – "zənbil") (9); fenestran (*lat.* "fenestra" – "pəncərə") (10); sınmış pəncərə (*ing.* "broken window") (11); snauten (*ing.* "snout" – "kifir adam") (12); lepidopteren (*lat.* "lepidoptera" – "pulcuq qanadlı") (13); felitsen (*lat.* "felis" – "pişik") (14).

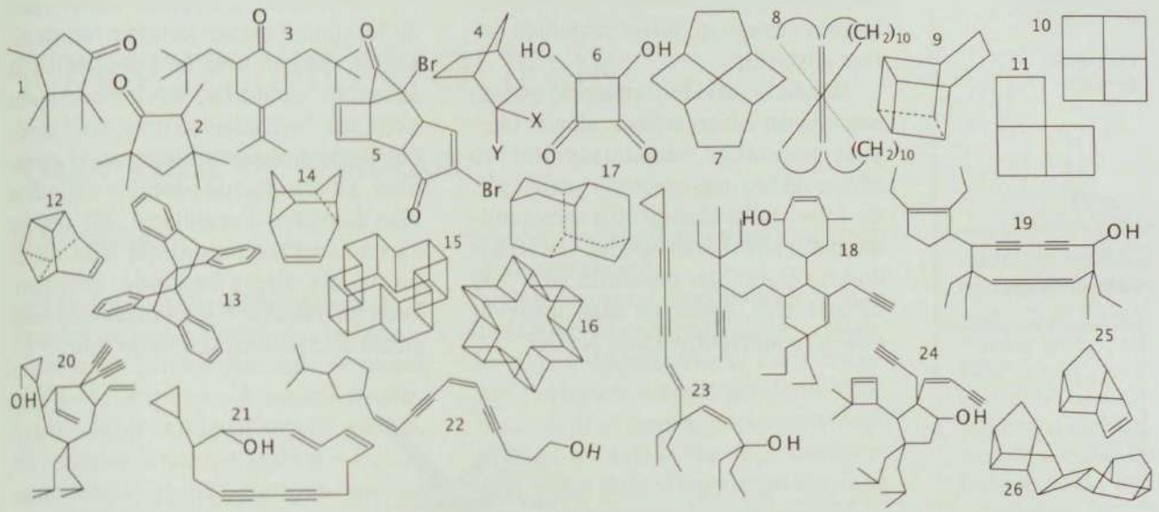
Kimyaçılar tərəfindən zarafat kimi təqdim edilmiş, real surətdə mövcud olmayan quruluşlar xüsusi qrupda yerləşirlər. Kimyaçılar belə quruluşların mümkün xassələrini ciddi surətdə müzakirə edirlər. Belə quruluşlardan, məs., helvetan (*lat.* "Helvetia" – "İsveçrə": İsveçrənin bayrağında – ağ xaç) (15) və ya izraelan (İzrailin simvolu – altıguşəli "David ulduzu") (16) daha maraqlıdır. Bəzi xəyali quruluşlar, sonradan ətə-qana dolur. Məs., 1963-cü ildə IUPAK-ın XIX konqresinin emblemi kimi, almaz kristal qəfəsli hipotetik karbohidrogen seçilmişdi. Bu quruluşlu maddə, bir neçə ildən sonra, doğrudan da sintez olundu və ona konqressan adı verildi (17).

Ən bayağı xəyali quruluşları, Nyu-York ştatındakı universitetlərdən birinin kimya fakültəsinin əməkdaşı Denis Rayan fikirləşmişdir. O söyləyirdi: təsəvvür edin ki, uşaq mahnısı olan "Qoca Mak-Donald"ın qəhrəmanı, nədənsə hər cür canlılarla dolu olan fermasını tərk edib, üzvi kimya ilə məşğul olur. Məs., hidroksil qrupundan başqa iki ikiqat və iki üçqat rabitə saxlayan spirtləri sintez etmək istəyir. Bu birləşmələrin trivial adları (onlar kimyəvi nomenklaturanın qaydalarına və həmçinin, mahnının nəqəratına uyğun olaraq "*-en-in-en-in-ol*" sonluğu ilə qurtarmalıdır) və onların quruluş formulları Mak-Donaldın ilk məşğuliyyətini canlı olaraq yada salardı. Yeni sinif birləşmələrin yaradıcısını oldmakdenineninol (18-ci formula) adlandırmaq lazım gələrdi. Sonra inəkeninenol (19), hindquşu eninenenol (20), qazenineninol (21), ilanenineninol (22), zürafəenineninol (23) və ördəkeninenenol (24) yaranardı.

Quruluş formullarından göründüyü kimi, bu birləşmələrin xassələri, fəzada müəyyən qrupların vəziyyətindən asılıdır. 20-ci birləşmədə, tsiklopropan həlqəsində, hidroksil qrupunun müəyyən qaydada fiksə olunmuş vəziyyəti, deyilənlərə misal ola bilər (kimyaçılar bu vəziyyəti ekzo-hal adlandırırlar). Qeyd etmək lazımdır ki, D.Rayan bu "birləşmənin" (20) kimyəvi adını da, bütün qaydalara əməl edərək, tərtib etmişdi: 2-(3,3-dietinil-2,4-divinil-6,6-diizobutiltsikloheptil) tsiklopropanol. D.Rayanın öz əsərini çap etdirdiyi jurnalın oxucularına təklif olunur ki, digər birləşmələrin tam sistematik adlarını, özləri sərbəst müəyyən etsinlər.

Bəzi hallarda, yeni quruluşların müəllifləri gözlənilməz ilham mənbələrinə müraciət edirlər. Yeni antibiotiklər ailəsi sintez etmiş, Amerikanın Sirakuza şəhərinin bir qrup kimyaçıları, bu maddələri Puççininin "İlahə" ("Boqema") operasının personajlarının adı ilə adlandırmışlar. Beləliklə də, İlahə turşusu və törəmələri – mimimitsin, rudolfon, marsellomitsin və müzettamitsin adları işıq üzü gördü.

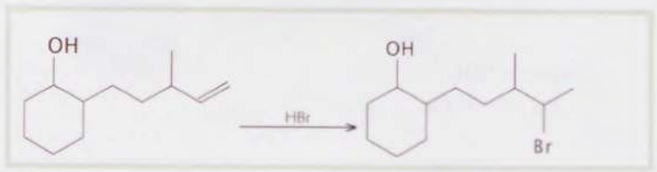
Bəzən isə, məs., xəyali yaradılmış quruluş müəlliflərdə heç bir assosiasiya yaratmadıqda, onlar bu maddəni sadəcə olaraq, ilk ağıllarına gələn adla adlandırırlar. Belə ki, 25-ci quruluşu, quruluşu yaradıldıqdan sonra, tezliklə sintez edilmiş digər maddəni isə cem (26) adlandırmışlar.

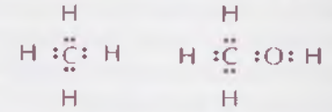


quruluşu haqqında tam və əhatəli məlumat verdiyindən, həqiqi quruluş formulları tərtib edilməyə başlandı.

XX əsrin birinci yarısında Peter Debay, Jozef Con Tomson, Hilbert Lyuis və Erix Hükkel kimi məşhur nəzəri fizik və kimyaçılar kimyəvi rabitənin təbiətini tədqiq etdilər. Bu tədqiqatlar nəticəsində molekulun, prinsipial olaraq, yeni təsvir forması – onun elektron formulu meydana gəldi. Qrafik formulları kimi elektron formulları da müxtəlif tipli olur. Atomları birləşdirən valent ştrixlərini elektron cütləri ilə əvəz etməklə, ən sadə halda, adi qrafik təsvirdən molekulun elektron "portretini" yaratmaq olar.

Qısa qrafik formullarla müəyyən bir reaksiyanın yazılışı belə görünür.





Elektron formulları üzvi molekulda atomların valent elektronlarının rabitə boyunca paylanması haqqında qiymətli məlumatlar daşıyır.

Kimyəvi rabitə nəzəriyyəsinin sonrakı inkişafı və elektronların elektron buludları formasında mövcud olması təsəvvürləri alimlərə imkan verdi ki, onlar reallığa yaxın molekul təsviri – müfəssəl elektron formulları tərtib etsinlər. Müfəssəl elektron formullarını tərtib etmək üçün qrafik formullarda valent ştrixlərini birləşdirici elektronların ümumi buludu ilə əvəz edirlər. Bu zaman karbon atomlarının hibridləşmə tipi və valent elektronlarının hibrid buludlarının forması mütləq nəzərə alınmalıdır.

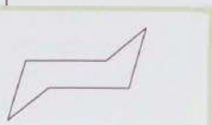
XX əsrin 30-cu illərində məşhur ingilis kimyaçısı Kristofer İnqold (1893-1970) üzvi maddə molekullarında elektronların "yerdəyişmə" nəzəriyyəsini yaratdı və bu nəzəriyyə əsasında elektron – qrafik formullar təklif etdi:

$$\overset{\delta+}{C}H_3 \rightarrow \overset{\delta-}{B}r .$$

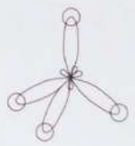
Belə formullar tərtib edilərkən, elektronun "yerdəyişməsi" az elektromənfi elementdən daha elektromənfi element atomuna istiqamətlənmiş oxla göstərilir, elementin işarəsi üzərindəki δ ("delta") hərfi isə onun atomunun natamam yükünü göstərir. Belə formullar adi qrafik formula oxşasa da, onlarda molekuldaxili rabitələrin elektron sıxlığının yerdəyişməsi



Nobel mükafatı laureatı holland fiziki və kimyaçısı Peter Jozef Vilhelm Debay (1884-1966) molekulların dipol momenti nəzəriyyəsini yaratdı: onların ölçü vahidi onun şərəfinə adlandırıldı.



Qısa qrafik formullar.



Elektron formulu.



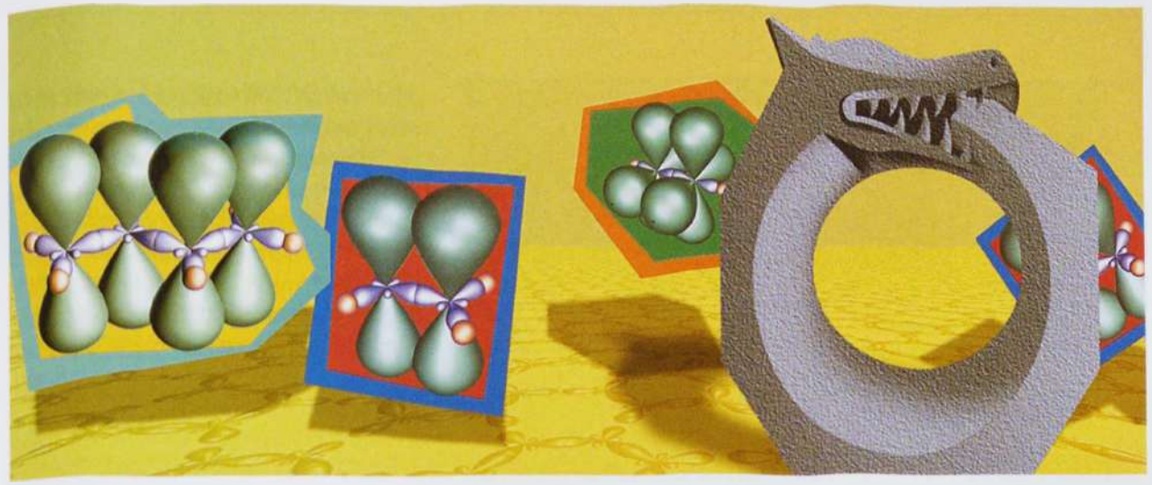
haqqında qiymətli məlumat olur və molekuldakı maraqlı atomların yüklərinin işarəsi göstərilir.

Beləliklə, üzvi birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsi inkişaf etdikcə, alimlər kimyəvi formulları təkmilləşdirdilər və addım-addım əsas məqsədə yaxınlaşdılar – üzvi molekul nədir və o necə qurulmuşdur sualına cavab tapdılar. Üzvi maddələrin formulları molekulu sirli "şey özündə"dən, aydın və asan təsəvvür edilən tədqiqat obyektinə çevirdi.



Formulların universal işarələrinin dililə, alimlər karbonun bütün birləşmələrinin düzgün təsnifat və adlandırma sistemini yaratdılar, üzvi maddələrin keçilməz, "mürgüləyən meşəsini" məntiqi planlaşdırılmış "analitik parka" çevirdilər. Müasir dövrdə istənilən millətdən olan kimyaçı, formulların dili ilə, öz xarici həmkarını asanlıqla başa düşür və onunla, kağız üzərində, istənilən, hətta ən mürəkkəb üzvi maddənin belə sintez planını müzakirə edə bilir.





SONSUZ MÜXTƏLİFLİK

"QARA QIZIL"IN UŞAQLARI

ALKANLAR

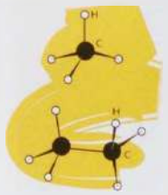
Neft bir neçə yüz üzvi birləşmənin qarışığından ibarətdir. Kimyaçılar bu birləşmələr arasında oxşar quruluşlu və xassəli maddələr qrupunu – *homoloji sıraları* ayırd edirlər. Onların təsviri adətən, alkanlardan – çoxqat karbon – karbon rabitələrinə malik olmayan *alifatik doymuş karbohidrogenlərdən* başlayır. Homoloji sıranın üzvləri, tərkibcə bir-birindən bir və ya bir neçə metilen qrupu $-CH_2-$ ilə fərqlənir.

Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca, alkanların fiziki xassələri ardıcıl olaraq dəyişir. Belə ki, alkanların homoloji sırasının ilk dörd nümayəndəsi 20°C-də qazdır, növbəti 12 birləşmə – maye, heptadekandan $C_{17}H_{36}$ başlayaraq bütün sonrakı nümayəndələr isə bərk maddələrdir. Karbon atomlarının sayı artdıqca, alkanların ərimə və qaynama temperaturları da artır (341-ci səhifədəki cədvələ bax). Bu onunla izah olunur ki, molekul kütləsi və zəncirin uzunluğu artdıqca, molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələri də artır.

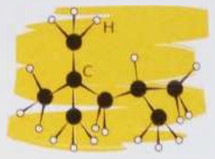
Şaxələnməmiş zəncirə malik doymuş karbohidrogenlər normal quruluşlu alkanlar və ya *n*-alkanlar adlanır. Lakin butandan başlayaraq zəncir şaxələnə bilər. Məs., C_4H_{10} emprik formuluna həm *n*-butan, həm də izobutan (2-metilpropan) uyğun gəlir. Zəncirin şaxələnməsi molekullararası qarşılıqlı təsiri zəiflədir, buna görə də izobutanın qaynama temperaturu (-11,7°C) normal butana (0,5°C) nisbətən aşağıdır.

Sadə alkanlar (əsasən də təbii qazın əsas tərkib hissəsi olan metan) çox qədim zamanlardan məlumdur. Romalı tarixçi və təbiətşünas Böyük Pliniy əsərlərinin birində, zəlzələ zamanı yaranan çatlardan ayrılan, təbii qazın yanmasını təsvir etmişdir. Lakin elmi-tədqiqat obyekti kimi təbii qaza maraq yalnız, XVIII əsrin ikinci yarısında yarandı. 1766-cı ildə Kavendişin "yanar hava" ilə həyata keçirdiyi təcrübələrdən sonra, müəyyən müddətdə təbii qazı hidrogenlə eyniləşdir-

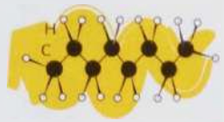
Alkanların homoloji sırasının ümumi formulu CnH_{2n+2}-dir. Alifatik (*yun.* "alifatos" – "yağ", "piy" deməkdir) üzvi birləşmələrin molekulları tsikl saxlamır. Bu birləşmələrdə karbon atomları xətti və ya şaxələnmiş zəncirlər əmələ gətirir.



Metan və etan molekulunun quruluşu.



İzooktan molekulunun quruluşu.



Oktan molekulunun quruluşu.

dilər. Yalnız 1766-cı ildə Alessandro Volta müəyyən etdi ki, təbii qaz karbon saxlayır. Metanın dəqiq tərkibini 1805-ci ildə Con Dalton müəyyən etdi. Sonrakı illərdə, alimlər digər sadə alkanları – butanı (1838), etanı (1849), pentanı (1849) və propanı (1857) da ayırdılar. 1866-cı ildə A.M.Butlerov izobutan aldı. 1926-cı ildə alman alimləri Frants Fişer (1877-1947) və Hans Tropş (1889-1935) karbon(II) oksid və hidrogendən maye alkanların sintez üsulunu işləyib hazırladılar. Prinsipial əhəmiyyət kəsb edən, bu metodda kobalt və nikel katalizatoru istifadə edilirdi. Sintez prosesi 200°C temperaturda baş verirdi:

$$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

Bu reaksiya sintetik benzinin sənaye istehsalı zamanı istifadə olunur. Alkanların digər adı *parafinlərdir* (*lat.* "paruma affinis" – "az həris" deməkdir). Həqiqətən də doymuş karbohidrogenlərin reagentə qarşı "hərisliyi" nadir hallarda müşahidə olunur. Lakin müəyyən şəraitdə onlar, asanlıqla müxtəlif reaksiyalara – məs., radikal mexanizmlə baş verən əvəzetmə reaksiyalarına girirlər. Alkanların xlor və ya bromla qarşılıqlı təsirini həyata keçirmək çox asandır (flüorlaşma zamanı, adətən, C–C rabitələri dağılır, yod isə alkanlarla reaksiyaya girmir). Belə reaksiyalar işıqda, qızdırılma zamanı və ya peroksidlərin iştirakında baş verir. Metanın xlorlaşması nəticəsində ardıcıl olaraq CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ və CCl_4 əmələ gəlir:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ UF} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ UF} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ UF} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ UF} CCl_4.$$

Metan homoloqlarının xlorlaşması zamanı adətən, müxtəlif xlorlu törəmələrin qarışığı əmələ gəlir. Məs., propanın xlorlaşması zamanı reaksiya məhsulları qarışığında 45% 1-xlorpropan və 55% 2-xlorpropan olur:

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ UF} CH_3—CH_2—CH_2Cl + CH_3—CH(Cl)—CH_3.$$

Alkanların əvəzetmə reaksiyalarında, molekuldakı üçlü hidrogen atomu ən asan, ikili çətin, birli isə çox çətin əvəz olunur:

ONLARI NECƏ SAYMAQ OLAR?

Doymuş karbohidrogenlərin (alkanların) mümkün izomerlərinin sayını təsəvvür etmək belə çətindir.

Molekul formulu	Adı	İzomerlərin sayı
CH_4	Metan	1
C_2H_6	Etan	1
C_3H_8	Propan	1
C_4H_{10}	Butan	2
C_5H_{12}	Pentan	3
C_6H_{14}	Heksan	5
C_7H_{16}	Heptan	9
C_8H_{18}	Oktan	18
C_9H_{20}	Nonan	35
$C_{10}H_{22}$	Dekan	75
$C_{11}H_{24}$	Undekan	159
$C_{12}H_{26}$	Dodekan	355
$C_{13}H_{28}$	Tridekan	802
$C_{14}H_{30}$	Tetradekan	1 858
$C_{15}H_{32}$	Pentadekan	4 347
$C_{20}H_{42}$	Eykozan	336 319
$C_{25}H_{52}$	Pentakozan	36 797 588
$C_{30}H_{62}$	Triakontan	4 111 846 763
$C_{40}H_{82}$	Tetrakontan	62 481 801 147 341
$C_{100}H_{202}$	Hektan	təqribən $5{,}921 \cdot 10^{39}$

$C_{167}H_{336}$-dan başlayaraq, izomerlərin sayı Kainatın görünən hissəsindəki elementar hissəciklərin sayından (10^{80}) çox olur. Belə ki, $C_{200}H_{402}$ formullu alkanın $9{,}430 \cdot 10^{63}$ izomeri ola bilər. Güzgü simmetrik molekulları – stereoizomerləri də nəzərə alsaq, bu say daha da artır; heptan üçün 9-dan 11-ə, dekan üçün 75-dən 136-ya, eykozan üçün isə 336319-dan 3396844-ə qədər, hektan üçünsə $5{,}921 \cdot 10^{39}$-dan $1{,}373 \cdot 10^{46}$-ya qədər və s. 1985-ci ildə ingilis kimyaçıları İ.Bidd və M.K.Uaytinq, hələ ki, ən uzun zəncirli $C_{390}H_{782}$ – nanokontatriktan karbohidrogenini sintez etmişlər.

Üzvi kimya dərsliklərindəki uyğun cədvəllərə şagird və tələbələrin çox nəsilləri ehtiramla baxmışdılar. Lakin bu rəqəmlərdə hər hansı qanunauyğunluq aşkar edə bilməmişdilər.

Bu problemi ilk dəfə ingilis riyaziyyatçısı Artur Keli (1821-1895) həll etdi. Artur Keli topologiyanın yaradıcılarından biridir. Məlum oldu ki, C_nH_{2n+2} tərkibli karbohidrogenin izomerlərinin sayını birbaşa müəyyən etmək üçün ümumi tənlik, sadəcə olaraq, mövcud deyil. Yalnız (n-1)-ci nümayəndə üçün izomerlərin sayı məlum olduqda, onda n-ci nümayəndə üçün izomerlərin sayını hesablamağa rekurrent (*lat.* "rekurrens" – "geri qayıdan") tənlik qurmaq olur. Müasir dövrdə güclü kompüterlərin köməyi ilə $C_{400}H_{802}$ karbohidrogenin bütün mümkün izomerlərinin sayı hesablanıb və təsəvvürəgəlməz qiymət alınıb: $4{,}776 \cdot 10^{199}$ (!).

Digər tərəfdən, kimyaçılar üçün yalnız homoloji sıranın ilk üzvlərinin quruluş izomerləri praktiki əhəmiyyət daşıyır. İş burasındadır ki, cəmi 15 karbon atomu saxlayan, nisbətən sadə alkan üçün əksər izomerlər hələ də alınmamışdır və bunun nə vaxtsa baş verəcəyi də gözlənilmir (zaman kifayət etmir). Belə ki, dekanın 75 izomerindən sonuncusu, yalnız 1968-ci ildə sintez edilmişdir. Bu sintez, yalnız tam standart birləşmələr dəsti əldə etmək üçün həyata keçirilib. Standart alkanlar neftin tərkibindəki müxtəlif karbohidrogenləri aşkar etdikdə, etalon kimi tətbiq olunur (qeyd etmək lazımdır ki, oktanın bütün 18 izomeri neftlərdə tapılmışdır).

Digər tərəfdən heptadekandan $C_{17}H_{36}$ başlayaraq, əvvəlcə bəzi izomerlər, sonra əksər izomerlər, daha sonra isə praktiki olaraq bütün izomerlər "kağız kimyasının" nümunələridir, yəni onlar həqiqətdə mövcud olmurlar. Bütün işlər onunla bağlıdır ki, karbon atomlarının sayı artdıqca, izomer molekullarında "kürəvi" formanın yaranması, yəni molekulun şaxələnməsi "çətinləşir". Axı riyaziyyatçılar, müəyyən radiusa malik karbon və hidrogen atomlarına maddi nöqtə kimi baxmışdılar. Artıq, güclü şaxələnmiş $C_{17}H_{36}$ izomerinin səthində 12 metil qrupundakı 36 hidrogen atomlarını yerləşdirməyə yer çatmır. C–C və C–H rabitələrinin uzunluğunu və valent bucaqlarını sabit saxlamaq şərti ilə, izomerlərin quruluşunu kağız üzərində çəkməyə cəhd etsək, bunun qeyri-mümkün olduğunu görərik.

ALKANLARIN C_nH_{2n+2} HOMOLOJİ SIRASI

Molekul formulu	Adı	$T_{ər}$, °C	T_{qay}, °C
CH_4	Metan	–182	–162
C_2H_6	Etan	–183	–89
C_3H_8	Propan	–188	–42
C_4H_{10}	Butan	–138	–0,5
C_5H_{12}	Pentan	–130	36
C_6H_{14}	Heksan	–95	69
C_7H_{16}	Heptan	–91	98
C_8H_{18}	Oktan	–57	126
C_9H_{20}	Nonan	–54	151
$C_{10}H_{22}$	Dekan	–30	174
$C_{11}H_{24}$	Undekan	–26	196
$C_{12}H_{26}$	Dodekan	–10	216
$C_{15}H_{32}$	Pentadekan	10	271
$C_{20}H_{42}$	Eykozan	37	343
$C_{30}H_{62}$	Triakontan	66	450
$C_{50}H_{102}$	Pentakontan	93	–
$C_{100}H_{202}$	Hektan	115	–

DAHA ÇOX İSTİFADƏ EDİLƏN KARBOHİDROGEN RADİKALLARININ (ALKİLLƏRİN) ADLARI

$CH_3—$ metil

$CH_3—CH_2—$ etil

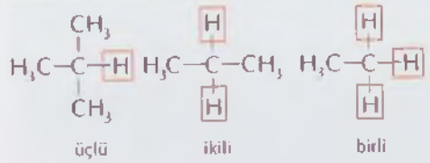
$CH_3—CH_2—CH_2—$ propil

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$ *n*-butil

$(CH_3)_2CH—$ *ikili*-butil

$(CH_3)_3C—$ *üçlü*-butil

$(CH_3)_2CH—$ izopropil



üçlü ikili birli

Bu radikalların fərqli davamlılığı ilə bağlıdır: CH_3–CH–CH_3 radikalı, CH_3–CH_2–CH_2 radikalına nisbətən daha stabildir. Bromlaşma zamanı radikalların reaksiya qabiliyyətindəki fərqlər daha aydın görünür. Belə ki, propanın bromlaşması zamanı 2-brompropanın CH_3–$CHBr$–CH_3 çıxımı 97% olur.

Alkanların nitrolaşma və sulfoxlorlaşma reaksiyaları da radikal mexanizmlə baş verir. Nitrolaşma reaksiyalarını

Təbii qazın (metanın) alovu.



KARBOHİDROGENLƏRİN HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏRİ

Tərkibinə karbon və hidrogenlə yanaşı, halogen atomları da daxil olan üzvi maddələr, məs., CH_3I; CCl_2F_2; $CH_2{=}CHCl$ karbohidrogenlərin *halogenli törəmələri* adlanır. Orta əsr əlkimyaçılarına bu sinif birləşmələrin yeganə nümayəndəsi – etil-xlorid məlum idi. Etil-xlorid (xloretan) rəngsiz, asan mayeləşən (t_{qay}=12°C) qazdır, etil spirtində yaxşı həll olur. Xörək duzu, kuporos yağı (sulfat turşusu) və çaxır (etil) spirti qarışığından əmələ gələn bu maddəni Vasiliy Valentin "şərabın ruhu ilə adi duzun ruhunun birləşməsi" məhsulu hesab edirdi. 1648-ci ildə Qlauber, etil spirti ilə xlorid turşusunun qarşılıqlı təsirindən bu maddəni aldı: $C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$. Digər halogenli törəmələr yalnız XIX əsrdə alınmışdır.

Bu birləşmələrin əsas xüsusiyyəti, onların əvəzetmə reaksiyalarına daxilolma qabiliyyətidir. Halogen atomu ilə rabitədə olan karbon atomu natamam müsbət yük δ^+ daşıyır. Buna görə də su, hidroksid ionları, ammonyak, aminlər və s. kimi yüksək elektron sıxlığına malik hissəciklər (nükleofillər) tərəfindən asanlıqla hücuma məruz qalır. Bu zaman baş verən proseslər *nükleotil əvəzetmə reaksiyaları* adlanır. Halogenli törəmələrdəki halogen atomlarının miqdarı və vəziyyətindən asılı olaraq, nükleofil əvəzetmə reaksiyalarında spirtlər, aldehidlər və karbon turşuları əmələ gələ bilər:

$$CH_3CH_2Br + NaOH \rightarrow CH_3CH_2OH + NaBr$$

$$CH_2Br{-}CH_2Br + 2NaOH \rightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2NaBr$$

$$CH_3{-}CHBr_2 \xrightarrow[-2NaBr]{+2NaOH} [CH_3{-}CH(OH)_2] \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3{-}CBr_3 \xrightarrow[-3NaBr]{+3NaOH} [CH_3{-}C(OH)_3] \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}COOH.$$

Əksər halogenli törəmələr, müxtəlif məqsədlər üçün geniş istifadə olunur. Məs., xloroform $CHCl_3$ və dördxlorlu karbon CCl_4 – həlledici kimi; CF_2Cl_2 və digər freonlar – soyuducu qurğularda; trixloretilen $CHCl{=}CCl_2$ paltarların kimyəvi təmizlənməsində tətbiq edilir.



Tetrabromdivinil, heksaxloretan, metilyodid.



Xloroform, bromoform, yodoform.



n-Heptan və dotriakontan.

həyata keçirmək üçün avtoklavlarda (bağlı reaktorlar) alkanın 12 faizli nitrat turşusu və ya azot oksidlərilə qarışığını qızdırırlar. Reaksiya nəticəsində nitrobirləşmələr əmələ gəlir:

$$(CH_3)_3C{-}H + HNO_3 \xrightarrow{150\,^\circ C} \rightarrow (CH_3)_3C{-}NO_2 + H_2O.$$

Bu reaksiyanı 1893-cü ildə rus kimyaçısı Mixail İvanoviç Konovalov kəşf etmişdir. Alim bu reaksiyanı "kimyəvi ölülərin" – alkanların dirildilməsinin ilk uğurlu cəhdi hesab edirdi.

Alkanların xlor və kükürd qazları qarışığı ilə qarşılıqlı təsirindən (sulfoxlorlaşma) sulfoturşuların xloranhidridləri (sulfoxloridlər) əmələ gəlir:

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{UF} \rightarrow R{-}SO_2{-}Cl + HCl,$$

burada R – radikaldır, məs., oktil - C_8H_{17}.

Sulfoxloridləri NaOH-in suda məhlulu ilə işlədikdə sulfoturşuların natrium duzları (alkilsufonatlar) əmələ gəlir. Bu duzlar sintetik yuyucu vasitə kimi istifadə olunur:

$$RSO_2Cl + 2NaOH =$$
$$= RSO_2ONa + NaCl + H_2O.$$

PARAFİN ŞAMLAR



Şam istehsalı üçün materiallar parafin (ali alkanların qarışığı) və ya stearin (yağların sabunlaşması zamanı əmələ gələn stearin turşusu $C_{17}H_{35}COOH$) ola bilər. Parafin şamlar daha ucuzdur. Onları stearin şamlardan asanlıqla fərqləndirmək olur: parafin şamlar piyəbənzər (əllə toxunduqda hiss olunur) olur, hisli yanır və isti havada asan əyilir. Stearin şamlar parafin şamlardan möhkəm olur və daha yüksək temperaturda əriyir. Şamların fitili xüsusi məhlul hopdurulmuş pambıq parçadan hazırlanır. Fitil məhlulunun tərkibində borat və sulfat turşuları, ammonium-ortofosfat və sulfat olur. Şam hazırlamağın bir neçə üsulu var. Məs., fitili əridilmiş stearinə salıb, tez çıxarırlar. Bu zaman şam kütləsinin bir hissəsi fitilə yapışır və havada sürətlə bərkiyir. Lazım olan qalınlıqlı şam alınana qədər bu proses təkrar olunur. Bəzən isə xırdalanmış stearini xüsusi qəliblərdə presləyirlər. Son dövrlərdə şamları, fitili bərkitmək üçün xüsusi qurğusu olan qalay formalarda hazırlayırlar.



Parafin şamın yanması.

Alkanlar üçün, həmçinin, sərbəst radikal mexanizmilə baş verən oksidləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Məs., *n*-butanın katalitik oksidləşməsindən sirkə turşusu əmələ gəlir:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} 2CH_3COOH.$$

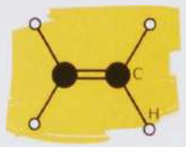
Bütün alkanlar havada yanır. İlk alkanların (metan, etan) alovu demək olar ki, rəngsizdir, bu isə onların tam yandığını göstərir. Ali alkanların, məs., parafin şamının yanması zamanı alov sarı olur. Bu işıqlanan xırda karbon hissəcikləridir.

YANA BİLƏN QAR

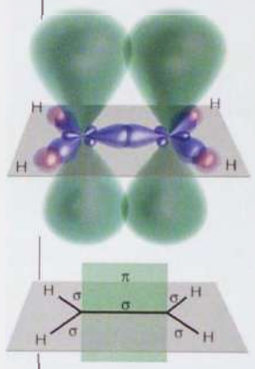
Metan üzvi birləşmələrin çürüməsi zamanı əmələ gəlir. Bataqlıq su hövzələrinin dibini çubuqla qurdalasaq, metan qazı qabarcıqlarının ayrılmasını müşahidə edərik. Çox zaman metanı bataqlıq qazı adlandırırlar. Bu yaxınlarda məlum olmuşdur ki, Dünya okeanının dibində metanın, qar və yumşalmış buza bənzər formada mövcud olan nəhəng ehtiyatları yerləşir. Kimyəvi nöqteyi-nəzərdən qarabənzər metan qaz hidratıdır (məs., $CH_4 \cdot 6H_2O$) və klatratlar sinfinə daxildir (*lat.* "clatratus" – "hörmə" və ya "şəbəkəli" deməkdir). Klatratlarda bir tip molekullar (qonaqlar) digər tip molekulların (ev sahibi) kristal qəfəsinin boşluqlarında yerləşir; bu zaman qonaq və ev sahibinin molekulları arasında heç bir spesifik rabitə yaranmır. Metan hidratları, boşluqlarında metan molekulları yerləşən, buz kristal qəfəsinə malikdir.

Bu maddənin yanması unudulmaz (qəribə) təsəvvür yaradır: elə bil qar yanır. Metan hidratı yanıb qurtardıqda, yerdə su gölməçəsi qalır. Qaz hidratları şəklində metanın dünya ehtiyatı $2 \cdot 10^{16}$ m^3-dir. Bu, bütün digər yanacaq növlərinin (kömür, neft, torf) birgə ehtiyatından on dəfələrlə çoxdur. Əsas təbii enerjidaşıyıcılarının çox sürətlə sərf olunduğunu nəzərə alsaq, bu ehtiyatların istifadə üsulunun tapılması çox cəlbedici görünür.

n-Okten, *n*-nonen *n*-undesen.



Etilen molekulunun quruluşu.



Etilen molekulunda σ- və π-rabitələri sistemi.

Adətən qonşu atomlar arasındakı ikiqat və üçqat rabitələr çoxqat adlanır, məs.:





ALKENLƏR

Doymamış karbohidrogenlər bir və ya bir neçə çoxqat karbon-karbon rabitələrinə malik olur. Molekulda bir ikiqat C=C rabitəsi olan birləşmələr *alkenlər* (*olefinlər*) adlanır. Alkanlar kimi, alkenlər də homoloji sıra gətirir və onların ən sadə nümayəndəsi etilendir – C_2H_4 (eten).

Karbon skeletinin izomerliyi ilə yanaşı, alkenlərdə ikiqat rabitənin vəziyyət izomerliyi və həndəsi *sis-trans*-izomerlik mövcuddur ("Onlar niyə belə çoxdur?" məqaləsinə bax).

Alkenlərdə ikiqat rabitə, davamlı σ-rabitə və diffuzion (yayğın) π-rabitədən ibarətdir. Bütövlükdə çoxqat rabitə yüksək elektron sıxlığına malik oblastdır. Bu oblast tam və ya natamam müsbət yüklü hissəciklər – *elektrofillər* (*yun.* "elektron" və "filoc" – "elektron sevən") üçün cəlbedicidir. Məhz, bu, alkenlərin yüksək reaksiya qabiliyyətli olmasını təmin edir. Alkenlər, ion (elektrofil) mexanizmilə baş verən ikiqat rabitəyə birləşmə reaksiyalarına çox asan daxil olurlar. Belə ki, məs., Br_2 molekulu etilenin π-elektron sisteminə yaxınlaşdıqda polyarlaşır: molekulda yüklərin natamam bölünməsi $Br^{\delta+}$–$Br^{\delta-}$ baş verir və bu zaman, molekulda brom atomları arasında rabitə zəifləyir. Natamam müsbət yüklü brom atomu etilen molekulundakı δ-rabitəyə birləşir. Nəticədə, müsbət yüklü karbokation əmələ gəlir və o, bromid anionu Br^- ilə birləşərək 1,2-dibrometan əmələ gətirir:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2{\overset{\delta+}{\cdots}}CH_2 \rightarrow$$

π-kompleks

$$\rightarrow CH_2Br{-}\overset{+}{C}H_2 + Br^- \rightarrow$$

karbokation

$$\rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br.$$

Alkenlərə suyun, hidrogen-halogenidlərin və spirtlərin birləşməsi analoji olaraq baş verir. Bu reaksiyalar üçün rus alimi Vladimir Vasilyeviç Markovnikov (1837–1904) *Markovnikov qaydası* adlanan qanunauyğunluq müəyyən etmişdir. Alkenlərin H–X (burada X – Cl, Br, OH, OR ola bilər) formalı müxtəlif reagentlərlə reaksiyalarında, hidrogen atomu ikiqat rabitə ətrafında daha çox hidrogen saxlayan karbon atomuna birləşir. Məs.:



Vladimir Vasilyeviç Markovnikov.

Alkenlərin homoloji sırasının ümumi formulu C_nH_{2n}-dir. Alkenlərin ilk nümayəndələri (etilen, propilen və butenlər) qazdır, pentenlərdən başlayaraq mayelər, ali alkenlər isə bərk maddələrdir.
Alkenlərin adları müasir nomenklaturada eten, propen, buten və s. kimi səslənir. Lakin C_2H_4 və C_3H_6 üçün, onların ənənəvi adları etilen və propilen saxlanılmışdır.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + ROH \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH(OR){-}CH_3.$$

Markovnikov qaydası reaksiyanın mexanizmilə izah olunur: prosesin birinci mərhələsində əmələ gələ biləcək karbokationlardan – ikili olanı $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$, birliyə $CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2$ nisbətən daha davamlıdır. Bu onunla izah olunur ki, ikili karbokationun vahid müsbət yükü bir deyil, iki alkil qrupu ilə qismən kompensasiya olunur. Lakin, alkendə *elektron-akseptor tipli* (elektron buludunu özünə tərəf çəkən funksional qruplar) əvəzedicilər olduqda, birli karbokation daha davamlı olur və Markovnikov qaydası ödənilmir:

$$CF_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CF_3{-}CH_2{-}CH_2Br.$$

ALKENLƏRİN C_nH_{2n} HOMOLOJİ SIRASI

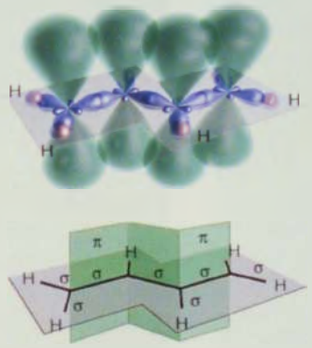
Molekul formulu	Adı	$T_{ər}$, °C	T_{qay}, °C
$CH_2=CH_2$	Etilen (etin)	–179	–104
$CH_2=CH{-}CH_3$	Propilen (propen)	–185	–46
$CH_2=CH{-}CH_2{-}CH_3$	Buten-1	–185	–6
$CH_2=CH{-}(CH_2)_2{-}CH_3$	Penten-1	–165	30
$CH_2=CH{-}(CH_2)_3{-}CH_3$	Heksen-1	–140	63
$CH_2=CH{-}(CH_2)_4{-}CH_3$	Hepten-1	–119	94
$CH_2=CH{-}(CH_2)_5{-}CH_3$	Okten-1	–102	121
$CH_2=CH{-}(CH_2)_6{-}CH_3$	Nonen-1	–81	147
$CH_2=CH{-}(CH_2)_7{-}CH_3$	Desen-1	–66	171

DİEN KARBOHİDROGENLƏRİ C_nH_{2n-2}

İki ikiqat rabitəli karbohidrogenlər *alkadienlər* (*dien karbohidrogenləri*) adlanır. İki ikiqat rabitə arasında bir təkqat rabitə saxlayan dienlər xüsusi xassələrə malikdir. Bu halda iki π-rabitə qarşılıqlı təsirdə olub, molekulun vahid π-sistemini yaradır. Elektron sıxlığının yenidən paylanması nəticəsində, ikiqat rabitələr arasında bu sıxlıq artır və uyğun təkqat rabitənin uzunluğu azalır. Belə birləşmələr qoşulmuş dienlər adlanır.

Qoşulmuş dienlərin ən sadə nümayəndəsi divinildir (butadien-1,3). Divinil otaq temperaturunda rəngsiz, kəskin iyli qazdır, asanlıqla mayeləşir (t_{qay} = -4,4°C).

Digər doymamış karbohidrogenlər kimi, divinil asanlıqla birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Etilen misalında olduğu kimi, reaksiyanın birinci mərhələsində karbokation əmələ gəlir. Lakin alkenlərdən fərqli olaraq bu karbokationda molekulun vahid π-sistemi saxlanılır. Ona görə də prosesin ikinci mərhələsində, anion vahid π-sistemin kənarlarında yerləşən, istənilən birinci və ya üçüncü karbon atomuna birləşə bilər.



Butadien molekulunda σ- və π-rabitələri sistemi.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow \overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{\cdots}\overset{3}{C}H{\cdots}\overset{4}{C}H_2{}^+$$

$$+ Br^- \rightarrow \begin{cases} CH_3{-}CHBr{-}CH{=}CH_2 & \text{1,2-birləşmə məhsulu} \\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br & \text{1,4-birləşmə məhsulu} \end{cases}$$

Reaksiya adətən hər iki istiqamətdə, eyni zamanda baş verir və nəticədə maddələr qarışığı əmələ gəlir. Aşağı temperaturda daha çox 1,2-birləşmə, yüksək temperaturda isə 1,4-birləşmə baş verir.

Bu xüsusiyyətlər, divinilin homoloqlarından olan izopren (2-metilbutadien-1,3) C_5H_8 üçün də xarakterikdir. Bu maddə XIX əsrin ikinci yarısından başlayaraq alimlərin diqqət mərkəzindədir. O zaman aşkar edilmişdi ki, tropik heveya ağacının şirəsindən əmələ gələn, təbii izopren kauçuku parçalandıqda rəngsiz qaz ayrılır və bu qaz kondensləşərək asan uçucu mayeyə (t_{qay}=37°C) çevrilir.

Bizim günlərdə izopreni, divinil kimi təbii qaz və neftdən süni yolla alırlar. Bu karbohidrogenlər yüksək davamlı kauçuklar və rezinlər istehsalında başlanğıc maddələr kimi (xammal) istifadə olunur.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — Butadien-1,3 (divinil).

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ — 2-metilbutadien-1,3 (izopren).

Bu, Markovnikov qaydasına əks olan birləşmə reaksiyasıdır.

Peroksidlərin iştirakında və ya işıqda hidrogen-bromid alkenlərə həmişə Markovnikov qaydasının əksinə olaraq və ion deyil, radikal mexanizmilə birləşir:

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} CN_3--CH_2—CH_2Br.$$

Qızdırıldıqda qaz fazada, həmçinin işıqda xlor və brom ikiqat rabitəyə toxunmadan alkenlərlə radikal mexanizmilə qarşılıqlı təsirdə olur:

$$CH_3—CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{450°C} CH_2Cl—CH=CH_2+HCl.$$

Bu reaksiyanı rus kimyaçısı Mixail Dmitriyeviç Lvov (1848-1899) hərtərəfli tədqiq etmişdir.

Sadə alkenlər qiymətli kimyəvi xammaldır. Etilenin oksidləşdirilməsindən sirkə aldehidi alırlar:

$$CH_2=CH_2 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{PbCl_2,\ CuCl_2} CH_3CHO.$$

Digər katalizator götürməklə, bu reaksiyadan sirkə turşusu alırlar:

$$CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{H_3PO_4,\ MoO_3} CH_3COOH.$$

Etilenin hidratlaşmasından etil spirti alınır:

$$CH_2=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3—CH_2OH$$

Müəyyən edilmişdir ki, etilen meyvələrin yetişməsini sürətləndirir, ona görə də meyvə anbarları və oranjereyalarda çox zaman etilen istifadə olunur. Böyük həcmdə etilen və propilen, polietilen və polipropilen kimi polimer materiallar istehsalına sərf olunur.

"HOLLAND ƏLKİMYAÇILARININ YAĞI"

Etilenin kəşf olunma tarixi çox qədimdir. Hələ 1669-cu ildə alman kimyaçısı və həkimi İohan İoaxim Bexer (1635-1682) ilk dəfə olaraq, qeyd edirdi ki, çaxır (etil) spirtinə qatı sulfat turşusu ilə təsir etdikdə rəngsiz, yanıcı qaz ayrılır. Hal-hazırda bu reaksiya, etilenin laboratoriya alınma üsulu kimi tətbiq edilir. 1790-cı ildə Cozef Pristli, spirt buxarlarını közərmiş mis borudan keçirməklə, həmin qazı aldı. Holland kimyaçısı İohan Rudolf Deyman (1743-1808) müəyyən etdi ki, etilenə xlor qazı ilə təsir etdikdə yağabənzər maye əmələ gəlir. Bu maddə, sonralar "holland əlkimyaçılarının yağı" adlandırılmış 1,2-dixloretan idi: $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl–CH_2Cl$.



İohan İoaxim Bexer. Qədim qravüra.

Bu maraqlı xüsusiyyətinə görə, etileni uzun müddət "yağdoğuran qaz" (*lat.* "gas olefiant"), onun homoloqlarını (alkenlər) isə olefinlər adlandırırdılar.

VAQNER REAKSİYASI

Doymuş karbohidrogenlərlə müqayisədə alkenlər, kalium-permanqanat məhlulu və ya xrom qarışığı ilə (kalium-dixromatın $K_2Cr_2O_7$ qatı sulfat turşusunda məhlulu) asan oksidləşir. Əmələ gələn məhsulların tərkibi əsasən, proseslərin aparıldığı şərait və oksidləşdiricinin təbiəti ilə müəyyən olunur. Rus kimyaçısı Yeqor Yeqoroviç Vaqner (1849-1903) müəyyən etmişdir ki, etileni kalium-permanqanatın bir faizli məhlulu ilə, neytral mühitdə oksidləşdirdikdə iki atomlu spirt-etilenqlikol əmələ gəlir:



Yeqor Yeqoroviç Vaqner.

$$3CH_2=CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3CH_2OH—CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH.$$

Vaqnerin adını daşıyan bu reaksiyada kalium-permanqanat məhlulu rəngsizləşir və o, molekulda çoxqat karbon-karbon rabitələrin təyin etmək üçün istifadə edilir. Bromlu suyun rəngsizləşdirilməsi də ikiqat rabitələr üçün vəsfi reaksiyadır.

ALKİNLƏR

Üçqat C≡C rabitəli karbohidrogenlərin ən sadə nümayəndəsi asetilendir – C_2H_2. Metan və etilen kimi asetilen *alkinlərin (asetilen sırası karbohidrogenlərin)* homoloji sırasının ilk nümayəndəsidir. Bu qazı ilk dəfə 1836-cı ildə Qemfri Devinin əmisi oğlu Edmund Devi kalium-karbidin su ilə parçalanması reaksiyasından almışdır: $K_2C_2 + 2H_2O = C_2H_2 + 2KOH$.

Kalium-karbidin özünü isə, kalium metalını kömürlə birgə əritməklə almışlar. Edmund Devi bu reaksiyanın qaz halında alınan məhsulunu "hidrogen-dikarbon" adlandırdı və onun xassələrini ətraflı təsvir etdi. Devi bu qazın suda həll olmasını və sıxlığını hesabladı, onun havada hisli alovla yandığını və xlorla qarşılıqlı təsirdə ola bildiyini qeyd etdi. 1855-ci ildə M.Bertlo hidrogen atmosferində, kömür elektrodlar arasında elektrik boşalması yaratmaqla asetilen aldı: $2C + H_2 \rightarrow HC≡CH$.

Gözləmək olardı ki, asetilen molekulu və onun homoloqlarının doymamışlığı alkenlərdən çox olduğundan, birləşmə reaksiyalarında alkinlər daha aktiv olsun. Lakin təcrübi faktlar bu nəticəyə ziddir. Asetilen və onun homoloqları birləşmə reaksiyalarına yavaş sürətlə və çox zaman, yalnız katalizator iştirakında daxil olurlar. İş burasındadır ki, asetilen və onun homoloqlarındakı üçqat rabitə bir σ-rabitə və iki π-rabitədən ibarətdir. Güclü π-sistemi molekula əlavə stabillik verir, ona görə də alkinlərin üçqat rabitə ilə əlaqədar reaksiya qabiliyyətləri, alkenlərə nisbətən zəifdir. Alkinlərə birləşmə reaksiyaları mərhələlərlə baş verir:

$$HC≡CH \xrightarrow[\text{həlledici}]{Cl_2} \rightarrow trans\text{-}CHCl=CHCl \xrightarrow[\text{həlledici}]{Cl_2} \rightarrow \underset{\text{1,1,2,2-tetraxloretan}}{CHCl_2—CHCl_2}$$

$$HC≡CH \xrightarrow{HCl,\ HgCl_2,\ 200°C} \rightarrow \underset{\text{vinilxlorid}}{CH_2=CHCl} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{1,1-dixloretan}}{CH_3—CHCl_2}.$$

Civə duzları iştirakında asetilen su ilə qarşılıqlı təsirdə olur, bu zaman davamsız vinil spirti alınır, o isə öz-özünə asetaldehidə izomerləşir (*Kuçerov reaksiyası*):

$$HC≡CH \xrightarrow{H_2O,\ Hg^{2+},\ H^+} \rightarrow \underset{\text{vinil spirti}}{[CH_2=CH(OH)]} \rightarrow \underset{\text{asetaldehid}}{CH_3—CHO}.$$



Mixail Qriqoryeviç Kuçerov (1850-1911).

ALKİNLƏRİN C_nH_{2n-2} HOMOLOJİ SIRASI

Molekul formulu	Adı	$T_{ərr}$, °C	T_{qay}, °C
CH≡CH	Asetilen (etin)	–	–
CH≡C–CH_3	Propin (metilasetilen)	–103	–23
CH≡C–CH_2–CH_3	Butin-1	–126	8
CH≡C–$(CH_2)_2$–CH_3	Pentin-1	–90	40
CH≡C–$(CH_2)_3$–CH_3	Heksin-1	–132	71
CH≡C–$(CH_2)_4$–CH_3	Heptin-1	–81	100
CH≡C–$(CH_2)_5$–CH_3	Oktin-1	–79	125
CH≡C–$(CH_2)_6$–CH_3	Nonin-1	–50	151
CH≡C–$(CH_2)_7$–CH_3	Desin-1	–36	174

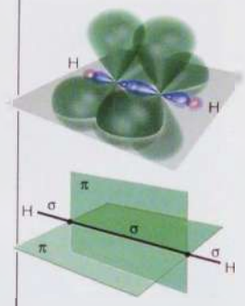


Asetilen qaynağı.

ETİLEN TƏRƏVƏZ ANBARINDA

Bitkilərin əksər orqanlarında cüzi miqdarda etilen olur, meyvələrdə isə onun miqdarı daha çox olur. Etilen, meyvələrdə müxtəlif fermentlərin təsiri ilə, bəzi karbon turşularının (linol turşusu) və aminturşuların (metionin, alanin) parçalanması nəticəsində əmələ gəlir. Məlum olub ki, etilen meyvələri yetişdirir və yarpaqları tökür. Meyvələrin yetişmə dövründə etilen daha intensiv əmələ gəlir: belə ki, 1 kq kal (dəyməmiş) alma 130 ml, 1 kq dəymiş (yetişmiş) alma 110 ml, 1 kq dəyib ötmüş alma isə cəmi 10 ml etilen qazı ayırır. Etilenin fizioloji təsir mexanizmi axıra qədər öyrənilməmişdir, lakin belə hesab edirlər ki, o bəzi bitki fermentlərinin fəallaşmasında iştirak edir.

Əgər tərəvəz anbarının atmosferinə az miqdarda etilen daxil etsək, meyvələr daha sürətlə yetişər. Əksinə, yetişmiş meyvələri uzun müddət saxlamaq üçün tərəvəz anbarının havası tez-tez dəyişdirilməlidir ki, tərəvəz və meyvələrdən ayrılan istilik və etilen qazı kənarlaşdırılsın.



Asetilen molekulunda σ-və π-rabitələr sistemi.

Asetilenin homoloqları bu şəraitdə ketonlar əmələ gətirir:

$$CH{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow{H_2O,\ Hg^{2+},\ H^+} [CH_2{=}C(OH){-}CH_3] \rightarrow CH_3{-}C(O){-}CH_3.$$

Ammonium-xlorid və mis(I) xlorid asılqanı saxlayan məhluldan asetilen qazı keçirdikdə C_2H_2 molekulları ikiləşir və vinilasetilen (buten-3-in-1) əmələ gəlir: $2HC{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$. Qrafit iştirakında qızdırdıqda isə asetilen molekulları trimerləşir və benzol əmələ gəlir:

$$3C_2H_2 \xrightarrow{\text{qrafit, } 400°C} C_6H_6.$$

Sonuncu reaksiyanı fransız kimyaçısı Marselen Bertlo kəşf etmişdir.

1839-cu ildə Corc Torrey Nyu-Yorkun mis qaz borularında zərbədən partlayan tozvari maddə tapdı. O, əvvəlcə elə bildi ki, təxribatçıların fəaliyyətini zərərsizləşdirib, lakin çətinlik meydana çıxdı. Amerikalı müəyyən etdi ki, mis(I) asetilenid Cu_2C_2, qazın tərkibindəki asetilenin mis borunun oksidləşməsi zamanı yaranan mis birləşməsi ilə qarşılıqlı təsir məhsuldur.

Alimlər, alkinlərdə üçqat rabitə yanındakı hidrogen atomunun alkan və alken molekulundakı hidrogen atomlarına nisbətən mütəhərrikliyini, çox illər sonra izah edə bildilər. Məsələ ondadır ki, üçqat rabitə ilə birləşmiş karbon atomları böyük elektromənfiliyə malikdir və C–H rabitəsinin elektron cütünü güclü surətdə özünə tərəf çəkir. Buna görə də, asetilen zəif C–H turşudur. O, qələvi metallar, mis, gümüş və civə duzları ilə reaksiyaya girib asetilenidlər əmələ gətirir: $HC{\equiv}CH + Na \rightarrow NaC{\equiv}CH + 0{,}5H_2$.

Asetilenidlərin əksəriyyəti davamsızdır və bərk halda partlayırlar.

Hələ 1895-ci ildə A.L.Le-Şatelye müəyyən etmişdi ki, asetilen oksigendə yandıqda çox hərarətli (3000°C) alov yaranır. Ona görə də çətinəriyən metalların kəsilməsi və qaynaq edilməsində asetilen geniş istifadə olunur.

Asetilen əsasında sirkə aldehidi, sirkə turşusu və sintetik kauçukların (izopren və xlorpren) sintez metodları işlənib hazırlanmışdır. XX əsrin sonunda asetilen polimerlərinin müəyyən şəraitlərdə yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olmaları aşkarlandı. Keçirici polimerlərin kəşfi və tədqiqatı 2000-ci ildə kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Alkanlar, alkenlər və alkinlərdən başqa, "qara qızılın" çoxlu digər övladları da var – bunlar neftdə yerləşən və onun yenidən emalı zamanı alınan karbohidrogenlərdir. Bu birləşmələr tsiklik quruluşlu karbohidrogenlər (tsikloalkanlar, tsikloalkenlər və aromatik karbohidrogenlər) və birdən artıq çoxqat rabitəli doymamış karbohidrogenlərdir.

Bərk asetilen, yüksək təzyiqdə –81°C-də əriyir. Atmosfer təzyiqində isə –84°C-də sublimasiya edir.

SPİRT, ASETON VƏ BAŞQALARI...

SPİRTLƏR VƏ SADƏ EFİRLƏR

Bir atomlu doymuş spirtlərin ümumi formulu $C_nH_{2n+1}OH$-dır.

Hətta kimyadan tamam uzaq olan insanların əksəriyyətinə çaxır və ya etil spirtinin (etanol) formulu C_2H_5OH, şübhəsiz ki, tanışdır. Nişasta, qlükoza və fruktozanın fermentlərin iştirakında qıcqırmasından alınan bu maddə məişətdə, sadəcə olaraq, spirt adlanır.

Bir neçə min il bundan əvvəl insanlar, üzüm şirəsini qıcqırtmaqla, çaxır hazırlamaq texnikasını bilirdilər. Lakin çox cüzi miqdarda su saxlayan təmiz spirti, çaxırı qovmaq üsulu ilə, yalnız XIII əsrdə ayırmışdılar. Orta əsrlərdə çaxır spirtinin əksər xassələri məlum oldu. Məs., onun yanıcılığı (onun *lat.* adlarından biri "aqua ardens" – "odlu su" deməkdir) və yarpaq, gövdə və köklərdən bioloji aktiv maddələri, həmçinin boyaqları çıxartmaq qabiliyyəti (alınan məhlullara məişətdə cövhər deyirdilər) aşkar olmuşdu. Vilanovlu əlkimyaçı Arnaldo spirti dərman maddəsi və zəhər əleyhinə vasitə kimi qeyd etmişdir.



Dionisin mərasimində başçılıq edən Satir və Hermes. Hermesin əlində Dionisin çaxır piyaləsi var. Qırmızı fiqurlu antik amfora. B.e.ə. V əsr.

"Spirt" sözü bu maddənin qədim latın dilindəki – spiritus vini ("şərab ruhu") adından götürülmüşdür. Bu gün də, tibdə reseptlərin yazılışı zamanı spirt sözü istifadə olunur. XVI əsrdə Qərbi Avropa ölkələrində, XVIII əsrdə isə Rusiyada çaxır spirtinin yeni adı – alkoqol (*ərəb.* "al-kuqul") meydana gəldi.

ZƏHƏRLİ İÇKİ

Alkoqollu içkiləri əndazədən artıq qəbul etmək alkoqolizmə aparıb çıxarır. Alkoqoliklər fiziki və psixoloji cəhətdən çaxır spirtindən asılı olurlar. Kimyəvi mexanizminə görə alkoqolizm narkotik asılılığın xüsusi növüdür, yəni orqanizmdəki maddələr mübadiləsi tsiklinin bu və ya digər həlqəsi pozulmuş olur. Çaxır spirti az dozada, insan orqanizmində həmişə mövcuddur və bunda qorxulu heç nə yoxdur. Belə ki, fermentativ sistemlər etanol və onun oksidləşmə məhsulu – güclü zəhər olan asetaldehidin CH_3CHO tarazlığını təmin edir, sonuncu zəhərli maddəni isə qara ciyər zərərsizləşdirir. Çoxlu alkoqol qəbul etdikdə, tarazlıq pozulur və orqanizmdə asetaldehin artığı əmələ gəlir. Bu zaman qara ciyər yorulmadan o qədər çalışır ki, nəhayət, tarazlığı bərpa edir. Lakin, qara ciyərin tez-tez və həddən artıq yüklənməsi ciddi xəstəliklərə aparıb çıxarır (məs., ciyər serrozu).

Susuz (mütləq) etil spirti, ilk dəfə 1796-cı ildə, rus kimyaçısı Toviy Yeqoroviç Lovis və alman alimi Yeremiey Veniamin Rixter tərəfindən alınmışdır. Bunun üçün, kimyaçılar suuducu maddələr, məs., kalsium-oksid (sönməmiş əhəng) tətbiq etmişdilər. Mütləq spirt, asanlıqla havadan rütubət udur, buna görə də onu hermetik bağlanmış qablarda saxlayırlar.

Kimyada, bir və ya bir neçə hidroksil qrupu saxlayan üzvi maddələr *spirtlər*



Toviy Yeqoroviç (Iohann Tobias) Lovis (1757-1804). Onun yalnız siluet portreti saxlanılmışdır.

PAZI PAZLA ÇIXARIRLAR

Metil spirti insan üçün çox qorxuludur. Cəmi 10-20 ml metil spirti korluq yarada bilər və hətta ölümlə nəticələnə bilər. Səbəb odur ki, metil spirti orqanizmdə oksidləşib formaldehidə CH_2O çevrilir, bu maddə isə metil spirtindən də zəhərlidir. Nə qədər qəribə olsa da, metil spirti ilə zəhərlənmə zamanı, etil spirti zəhər əleyhinə vasitə kimi istifadə edilir. Məsələ bundadır ki, orqanizmdə yalnız bir ferment – alkoqoldehidrogenaza müxtəlif spirtlərdən hidrogen qopartmaqla, onları aldehidlərə çevirir. Zəhərlənmə zamanı qəbul edilmiş etil spirti alkoqoldehidrogenaza fermentlərinin bir qismini özünə cəlb edir, bununla da formaldehidin əmələ gəlməsini zəiflədir.

Etil və metil spirtlərini yodoform "sınağı" vasitəsilə fərqləndirirlər.



Bunun üçün 1 ml spirtə 1-2 damcı yod cövhəri (tinkturası), sonra isə 1-2 damcı qələvi məhlulu əlavə edilir. Sarı rəngli yodoform CHI_3 çöküntüsünün alınması sübut edir ki, bu spirt etanoldur:

$$CH_3CH_2OH + I_2 = CH_3CHO + 2HI$$

$$CH_3CHO + 3I_2 = CI_3CHO + 3HI$$

$$CI_3CHO + NaOH = CHI_3\downarrow + HCOONa.$$

Ali spirtlər və əksər ketonlar "yodoform sınağı" verirlər, lakin metil spirti bu sınaqda yodoform əmələ gətirmir. Aydındır ki, etil spirtində metil spirtinin qatışığını bu sınaq vasitəsilə aşkar etmək mümkün deyil.

Yodoform nümunəsi.

▸
Setil və izobutil spirtləri.

▸▸
Etilenqlikol, qliserin və pentaeritrit.



adlanır. Molekulunda bir hidroksil qrupu olan birləşmələr biratomlu spirtlər adlanır. Biratomlu spirtlərin ən sadə nümayəndəsi olan metanol oduncağın quru distilləsindən alınır (onun köhnə adı oduncaq spirtidir). Etanoldan fərqli olaraq, metanol çox güclü zəhərdir, onunla həddən artıq ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Bütün spirtlər maye və ya bərk maddələrdir. Biratomlu doymuş spirtlərin ilk üç nümayəndəsi – metanol, etanol və propanol-1 su ilə istənilən nisbətdə qarışır. Ali spirtlər $C_{12}H_{25}OH$-dan başlayaraq suda həll olmurlar.

Metil və etil spirtlərinin sinifdaxili izomerləri yoxdur. Propil spirtindən başlayaraq izomerlik xarakterik hal alır. Propil spirtinin C_3H_7OH ümumi formullu iki izomeri, butil spirtinin isə C_4H_9OH ümumi formullu dörd izomeri mövcuddur: *n*-butil-, ikili butil-, izobutil- və üçlü butil spirtləri. Bu spirtlərin xassələri kifayət qədər fərqlidir. Belə ki, *n*-butil və izobutil spirtlərini mis(II) oksidlə qızdırdıqda onlar metanol və etanol kimi aldehidlərə qədər oksidləşir. Belə reaksiyada *ikili*-butil spirti ketona qədər oksidləşir: $(CH_3)_2CHCH_2OH+CuO\rightarrow$ $\rightarrow(CH_3)_2CHCHO$; $CH_3CH_2CH(OH)CH_3+$ $+CuO\rightarrow CH_3CH_2COCH_3$. *Üçlü*-butil spirti bu şəraitdə dəyişikliyə məruz qalmır.

Güclü oksidləşdiricilər (məs., $KMnO_4$ məhlulu) iştirakda etdikdə spirtlər karbon turşularına və ya hətta karbon qazına qədər oksidləşə bilirlər.



Etil spirtini xlorla oksidləşdirdikdə xloral (trixlosirkə aldehidi) əmələ gəlir. Bu maddə kəskin iyli, rəngsiz mayedir.

$$C_2H_5OH + 4Cl_2 \rightarrow CCl_3CHO + 5HCl.$$

Bu maddələr kimyəvi zəhər və dərman preparatlarının hazırlanmasında istifadə edilir.

Su kimi, spirtlər də çox zəif turşu xassələrinə malikdir. Onlar yalnız aktiv metallarla qarşılıqlı təsirdə olur və bu zaman alkoqolyatlar (təmiz halda ağ rəngli, bərk maddələr) əmələ gəlir:

$$2C_2H_5OH + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow.$$

Natrium metalı spirtlə, suya nisbətən daha zəif reaksiyaya girir, buna görə də, laboratoriyada natrium artığını çox zaman spirtlə məhv edirlər.

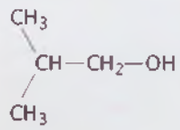
Qatı sulfat turşusu iştirakında əksər spirtlər dehidratasiyaya uğrayırlar – suyu itirirlər. Etil spirtinin dehidratasiyası zamanı temperatur 160°C-dən çox olduqda etilen; 140°C-dən az olduqda isə dietil efiri əmələ gəlir:

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5—O—C_2H_5 + H_2O.$$

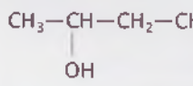
Əlkimyaçıların əksəriyyətinin əsərlərində qeyd olunur ki, çaxır spirtini sulfat turşusu ilə birlikdə qızdırdıqda ("sulfat efiri" termini baradan yaranıb) xarakterik şirintəhər iyli, asan uçucu maye ("əsil şirin kuporos yağı") əmələ gəlir. Paracels bu reaksiyanı "turşunun şirinləşməsi"

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$

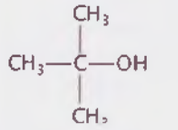
Butanol-1
(*n*-butil spirti).



2-metilpropanol-1
(izobutil spirti).



Butanol-2
(*ikili*-butil spirti).



2-metilpropanol-2
(*üçlü*-butil spirti).

adlandırırdı. Məhz o, dietil efiri və etil spirti qarışığını tibdə tətbiq etməyi məsləhət görmüşdü. XVIII əsrdə bu qarışığa "Hofman damcıları" adi verildi.

Dietil efiri *sadə efirlər* sinfinə aiddir. O, suda az həll olan, 34,5°C-də qaynayan, rəngsiz mayedir. Spirtlərdən fərqli olaraq, sadə efirlər suda pis həll olur və natrium metallı ilə reaksiyaya girmir. Çünki sadə efirlərdə turşu xarakterli hidrogen atomu yoxdur.

Rus kimyaçısı Aleksandr Pavloviç Eltekov (1846–1894) müəyyən etmişdir ki, ikiqat rabitə yanındakı karbon atomunda hidroksil qrupu saxlayan spirtlər davamsızdır və asanlıqla karbonil birləşmələrinə izomerləşirlər (*Eltekov qaydası*). İkiqat rabitəli belə spirtlərin ən sadə nümayəndəsi – vinil $CH_2=CH–OH$ spirtidir. Vinil spirti asetilenin hidratlaşması reaksiyasında alınır və davamsız olduğundan, çox sürətlə asetaldehidə çevrilir. Ancaq vinil spirtinin sadə efiri kifayət qədər davamlıdır. Hg^{2+} duzlarının iştirakında asetilen etil spirti ilə qarşılıqlı olur və bu zaman viniletil efiri əmələ gəlir:

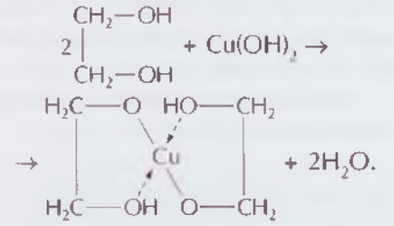
$$CH\equiv CH + C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5—O—CH=CH_2.$$

Spirtlər sinfinə, həmçinin tsiklik birləşmələr də aiddir. Çoxlu sayda aromatik spirtlər həqiqətən də xoş iylidir. Məs., feniletil spirti $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (2-feniletanol) qızılgül yağının tərkibində olur və zərif ətir verir.

Çoxatomlu spirtlərin bir sıra xassələri biratomlu spirtlərdə olduğu kimidir. İki hidroksil qrupu saxlayan spirtlərə qlikollar, üçünü saxlayanlara – qliserinlər, dörd hidroksil qrupuna malik spirtlərə isə eritritlər deyilir.

Mürəkkəb efirlər şəklində yağların tərkibinə daxil olan qliserin üçatomlu spirtlərin ilk nümayəndəsidir. Qliserin rəngsiz, suda yaxşı həll olan, şirintəhər dadlı mayedir. Canlı orqanizmin əzalarında (maya göbələyində, insanın qara ciyər hüceyrələrində) müəyyən miqdarda altıatomlu spirt – mioinozitol mövcuddur.

Çoxatomlu spirtlərin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlar adi şəraitdə mis(II) hidroksidlə qarşılıqlı təsirdə olurlar və bu zaman məhlulda tünd-göy rəngli kompleks birləşmə əmələ gəlir:



Nukleotidlər, əksər hormonlar və vitaminlər kimi polifunksional (eyni zamanda bir neçə sinfə aid) birləşmələrin tərkibində adətən hidroksil qrupu olur. Bütün bu maddələr spirtlərin bəzi xassələrinə malik olurlar.

KARBONİL BİRLƏŞMƏLƏRİ

Karbonil birləşmələri: *aldehidlər* və *ketonlar* spirtlərin oksidləşmə məhsullarıdır. Tərkibinə karbonil $\geq C=O$ qrupu daxil olan maddələr karbonil birləşmələri adlanır.

"Aldehid" sözü hərfi mənada "hidrogendən məhrum olunmuş spirt" deməkdir (*lat.* "alcohol **dehyd**rogenatus"). Başqa sözlə, aldehid oksidləşmiş spirtdir. Bütün aldehidlər aldehid qrupuna (CHO) malik olur.

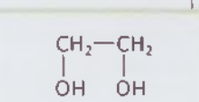
1867-ci ildə Avqust Vilhelm Hofman (1819–1892) metil spirti buxarlarını közərmiş platin spiral üzərindən keçirməklə, ilk dəfə olaraq, aldehidlərin ən sadə nümayəndəsi – formaldehid CH_2O (metanal) aldı: $CH_3OH \rightarrow H_2C=O + H_2$.

Formaldehid suda yaxşı həll olan, kəskin boğucu iyli, rəngsiz qazdır. O, qatran və plastik kütlə istehsalında istifadə edilir. Formaldehidin suda 30–40 faizli məhlulu (formalin) dezinfeksiyaedici vasitə kimi tətbiq olunur. Formalin məhlulunda bak-

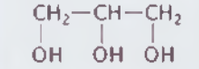
Sadə efirlərdə iki karbohidrogen qalığı oksigen atomu ilə əlaqələnmiş olur: R—O—R.



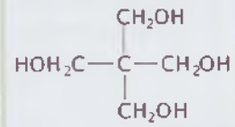
Aleksandr Pavloviç Eltekov.



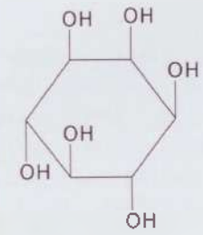
Etilenqlikol.



Qliserin.



Pentaeritrit.



Mioinozitol.



Formaldehid polimer – paraform.

teriyalar inkişaf edə bilmir və çürümə prosesi dayanır, ona görə də bu məhlulda müxtəlif anatomik preparatlar saxlayırlar. Zaman keçdikcə formalin məhlulundan çöküntü şəklində paraform ayrılır. Paraform ağ toz halında olan formaldehid polimeridir $(CH_2O)_n$.

Etil spirti oksidləşdikdə asetaldehid (etanal) CH_3CHO əmələ gəlir. Etanal asanuçucu (t_{qay}=20,2°C), kəskin iyli, suda həll olan mayedir.

Aldehidlər arasında doymamış birləşmələrə də rast gəlinir.

Onlardan biri bütün evdar qadınların yaxşı tanıdıqları, lakin adını bilmədikləri akrolein CH_2=CHCHO (propenal) aldehididir. Akrolein yağların parçalanma məhsullarından biri olan qliserinin termiki parçalanması zamanı əmələ gəlir. Xörək yandıqda, akrolein özünün kəskin boğucu iyi ilə, bu hadisəni ətrafda olan hər kəsə çatdırır:

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CHCHO + 2H_2O.$$

Darçın aldehidi C_6H_5CH=CHCHO (3-fenilpropenal) darçın yağının əsas komponentidir. Bu doymamış aldehid xarakterik darçın iyli, rənsiz mayedir. Təbiətdə darçın aldehidi yalnız *trans*-izomer formasında mövcud olur. Bu birləşməni sintez yolu ilə alıb, ətriyyatda əlavə kimi və qida sənayesində essensiya komponenti kimi istifadə edirlər.

Aldehidlər asanlıqla oksidləşib, karbon turşularına çevrilirlər.

Belə ki, aldehidlər göy rəngli mis(II) hidroksid çöküntüsünün sarı rəngli mis(I) hidroksid çöküntüsünə qədər reduksiya edirlər. Sonuncu maddə isə öz-özünə su itirərək narıncı rəngli mis(I) oksidə çevrilir:

$$RCHO + Cu(OH)_2 + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CuOH\downarrow + RCOONa + H_2O$$
$$2CuOH \rightarrow Cu_2O + H_2O.$$

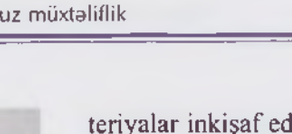
Bu aldehid qrupunun vəsfi reaksiyalarından biridir.



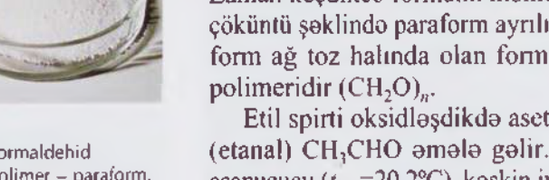
Sirkə aldehidi, Valerian aldehidi, Trixlorsirkə aldehidinin hidratı.

KARBONİL BİRLƏŞMƏLƏRİNİN REAKSİYALARI

Karbonil birləşmələrindəki $\geq C=O$ və alkenlərdəki $\geq C=C\leq$ ikiqat rabitələri bir σ-rabitə və bir π-rabitədən ibarətdir. İlk baxışdan belə görünə bilər ki, karbonil birləşmələri xassəcə doymamış karbohidrogenlərə oxşamalıdır. Lakin, karbonil qrupundakı σ- və π-rabitələrin elektronları oksigen atomuna doğru yer dəyişmişdir, bu isə yüklərin paylanmasına gətirmişdir: $\geq C^{\delta+}=O^{\delta-}$. Natamam müsbət yük δ+ saxlayan karbon atomu, yalnız böyük elektron sıxlığına malik hissəciklərin (su, spirtlər, ammonyak və aminlər kimi nükleofil reagentlərin) hücumu üçün əlverişlidir. Aldehid hidratlarının yaranması nükleofil birləşmə reaksiyalarına misal ola bilər. Belə ki, formaldehid suda məhlulda hidrat şəklində mövcud olur:



Saxlanma zamanı formaldehidin polimerləşməsinin qarşısını almaq üçün, az miqdarda metanol əlavə etməklə, onun suda məhlulu stabilləşdirilir. Bu zaman poluasetal və asetal kimi birləşmə məhsulları əmələ gəlir.



Aldehidlər spirtlər və karbon turşuları arasında aralıq vəziyyət tutur-lar, məs., onlar kalium-permanqanatın suda məhlulu ilə asanlıqla karbon turşularına qədər oksidləşirlər:

$$5CH_3CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O,$$

həmçinin, hidrogenlə spirtlərə qədər reduksiya olunurlar:

$$CH_2=O + N_2 \xrightarrow{Ni} CH_3OH.$$

Aldehidlər üçün "gümüş-güzgü" reaksiyası da xarakterikdir. Bu reaksiya şüşələrin və digər səthlərin gümüşlənməsi kimi texnoloji prosesin əsasını təşkil edir:

$$R—CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$$
$$\rightarrow R—COONH_4 + 2Ag\downarrow +$$
$$+ 3NH_3 + H_2O.$$

1661-ci ildə ingilis alimi Robert Boyl müəyyən etmişdir ki, tabaşirin sirkə turşusu CH_3COOH ilə qarşılıqlı təsir məhsulunu qızdırdıqda xarakter iyli, asanuçucu maye əmələ gəlir. Bu maddəni aseton, yəni "sirkə turşusundan alınan" adlandırırdılar (*lat.* "acetum" – "sirkə" deməkdir):

$$Sa(CH_3COO)_2 \xrightarrow{t^\circ}$$
$$\xrightarrow{} SaSO_3 + \underset{\text{aseton}}{CH_3C(O)CH_3}.$$

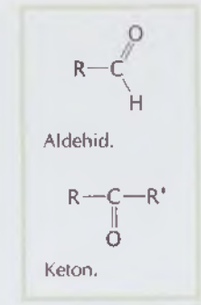
Oxşar reaksiyanı Andreas Libaviya da təsvir etmişdi. O, qurğuşun-asetatı – qurğuşun şəkərini güclü qızdırdıqda "kvintessentsiya" (Andreas asetonu belə adlandırırdı) alınmasını müşahidə etmişdi. İki yüz il ərzində kimyaçılar asetonun təbiətini başa düşmədilər. Yalnız 1852-ci ildə Aleksandr Uilyam Uilyamson (1824-1904) bu maddənin tərkibini müəyyən etdi. XX əsrə qədər aseton almaq üçün sirkə turşusunun duzlarını qovurdular. Müasir dövrdə bu birləşməni, benzol və propilendən istifadə etməklə, bir neçə mərhələ üzrə alırlar:

$$C_6H_6 + CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{H^+}$$
$$\xrightarrow{} \underset{\text{kumol (izopropilbenzol)}}{C_6H_5CH(CH_3)_2}$$
$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{hidroperoksid kumol}}{C_6H_5C(CH_3)_2OOH}$$
$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H^+}$$
$$\xrightarrow{} C_6H_5OH + CH_3COCH_3.$$

Bu reaksiyada, əsasən həlledici kimi istifadə edilən asetonla yanaşı, daha bir qiymətli məhsul – fenol alınır.

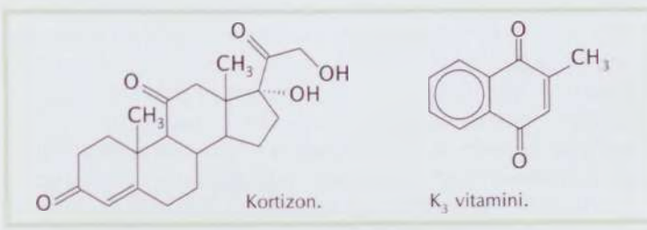
Ketonlar sinfinin digər maraqlı nümayəndəsi diasetildir $CH_3C(O)C(O)CH_3$. O, ərinmiş yağ iyi verən, sarı-yaşıl mayedir. Marqarinə təbii kərə yağının xarakterik tamını vermək üçün ona diasetil əlavə olunur.

Qlükoza, vanilin, kamfora, kortizon (insan orqanizmində karbohidratlar, yağlar və zülalların mübadiləsini tənzimləyən hormonlardan biri) kimi, çoxlu təbii birləşmələrin tərkibində karbonil qrupu olur. Bəzi vitaminlər də karbonil birləşmələrdir.





Gümüş-güzgü reaksiyası.



HƏR TURŞ OLAN SİRKƏ DEYİL

ÜZVİ TURŞULAR. KÖHNƏ TANIŞLAR

Kal meyvələr, turşəng, barbaris, quş üzümü, limon... Onlar üçün ümumi olan nədir? Hətta məktəbə getməyənlər də, fikirləşmədən, cavab verirlər: onlar turşdur. Əksər bitkilərin meyvə və yarpaqlarının turş dadı, onlarda müxtəlif karbon turşularının varlığı ilə bağlıdır. Karbon turşuları bir və ya bir neçə karboksil – COOH qrupu saxlayan birləşmələrdir.

Qədim yunanlar turş dadı, çaxırın turşuması zamanı əmələ gələn sirkə turşusu məhlulu ilə bağlayırdılar. "Sirkə" sözü özü və ya Ellada sakinlərinin dediyi

Karbon turşularının beynəlxalq nomenklatura ilə adı uyğun karbohidrogenin adına turşu sözü əlavə etməklə əmələ gəlir, məs., CH_3COOH – etan turşusu.

QARIŞQALARDAN ALINAN TURŞU

1670-ci ildə ingilis botanik və zooloqu Con Rey (1627-1705) qeyri-adi təcrübə apardı. O, qaba kürən meşə qarışqaları yerləşdirdi, su tökdü, qaynayana qədər qızdırdı və qabdan qaynar buxar axını keçirdi. Bu prosesi kimyaçılar buxarla qovulma adlandırırlar və bu üsulla çoxlu sayda üzvi maddələri ayırır və təmizləyirlər. Buxarların kondensləşməsindən sonra Rey, yeni kimyəvi maddənin suda məhlulunu aldı. Bu maddə turşuların tipik xassələrinə malik olduğu üçün, onu qarışqa turşusu adlandırdılar (Beynəlxalq adı metan turşusudur). Metan turşusunun duzları və efirlərinin adı – formiatlar – həmçinin qarışqalarla bağlıdır (*lat.* "formica" – "qarışqa" deməkdir).

Sonralar həşərat mütəxəssisləri olan entomoloqlar (*yun.* "entomon" – "həşərat" və "loqos" – "təlim", "söz" deməkdir) müəyyən etdilər ki, erkək və işçi qarışqaların qarınlarında turşu yaradan zəhər vəziləri vardır. Bu turşu həşərat üçün müdafiə və hücum silahı rolunu oynayır. Yəqin ki, qarışqa dişləməsini sınaqdan keçirməmiş adam olmaz. Alınan təəssürat gicitkənin yandırmasına çox oxşayır, belə ki, gicitkənin nazik tellərində də qarışqa turşusu vardır. Dəriyə sancılmış bu nazik tellər sınır və onların tərkibi ağrılı yanğı əmələ gətirir.

Qarışqa turşusu həmçinin arı zəhərində, barama tırtılında, az miqdarda müxtəlif meyvələrdə, bitki gövdələrində, insan və heyvan ifrazatında olur. XIX əsrdə, karbon(II) oksidlə nəm qələviyə yüksək temperaturda təsir etməklə, qarışqa turşusunu (natrium duzu şəklində) süni yolla aldılar: $NaOH + CO \rightarrow HCOONa$. Əksinə, qatı sulfat turşusunun təsirindən qarışqa turşusu qaz ayırmaqla parçalanır: $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$. Bu reaksiya ilə laboratoriyada təmiz CO alınır. Qarışqa turşusunun natrium duzunu – natrium-formiatı güclü qızdırdıqda, tamam başqa reaksiya baş verir: iki turşu molekulunun karbon atomları, elə bil ki, tikilərək natrium-oksalat – turşəng turşusunun duzunu əmələ gətirir: $2HCOONa \rightarrow NaOOC–COONa + H_2$.

Qarışqa turşusunun digər karbon turşularından vacib fərqi odur ki, o eyni zamanda həm aldehid, həm də turşu xassələri daşıyır. Onun molekulunda "bir tərəfdən" turşu (karboksil) qrupu – COOH, "digər tərəfdən" isə aldehid qrupu H–CO– görmək olar. Ona görə də qarışqa turşusu gümüş kationunu onun məhlulundan reduksiya edir, yəni "gümüş-güzgü" reaksiyası verir. Bu reaksiya aldehidlər üçün xarakterikdir, lakin turşulara xas deyil. Qarışqa turşusu iştirakında bu reaksiyanın baş verməsi də qeyri-adidir, üzvi turşu (qarışqa) qeyri-üzvi turşuya (karbonat) qədər oksidləşir və alınan davamsız turşu karbon qazı ayırmaqla parçalanır: $HCOOH + [O] \rightarrow HO–CO–OH \rightarrow CO_2 + H_2O$.

Qarışqa turşusu ən sadə və həmçinin ən qüvvətli karbon turşusudur, o sirkə turşusundan 10 dəfə qüvvətlidir. ▸



kimi, "oksis" – "turşu" mənası verirdi. İohan Qlauber və Robert Boylun əsərlərində oduncağın quru distilləsi, yəni hava daxil olmadan qızdırılmasından sirkə alınması təsvir olunmuşdur. Lakin, bu maddənin təbiəti XIX əsrə qədər naməlum olaraq qalırdı. Əlkimyaçılar belə hesab edirdilər ki, qıcqırma zamanı çaxır spirti çaxır daşı (kalium-hidrotartrat $C_4H_5O_6K$) duzunun hissəciklərini qəbul edərək sirkəyə çevrilir. XVIII əsrdə deyirdilər ki, qıcqırma zamanı çaxırın turş və yanıcı başlanğıcları birləşir. Yalnız 1814-cü ildə, Yakob Bertselius, sirkə turşusunun tərkibini – $C_2H_4O_2$ müəyyən etdi. 1845-ci ildə alman kimyaçısı Adolf Vilhelm Qerman Kolbe (1818-1884) kömürdən sirkə turşusunun tam sintezini həyata keçirdi.

Sirkə turşusu birəsaslı karbon turşularının homoloji sırasına aiddir. Bu sıranın aşağı nümayəndələri otaq temperaturunda kəskin iyli, rəngsiz mayelərdir. Ən sadə birəsaslı karbon turşusu olan qarışqa turşusunu HCOOH, qarışqaları qovucu kolbada qızdırmaqla, 1670-ci ildə ingilis təbiətşünası Con Rey almışdı. Daha mürəkkəb tərkibli turşular təbiətdə geniş yayılmışdır. Məs., kərə yağı kiflənəndə



Adolf Vilhelm Qerman Kolbe.

yağ turşusu $CH_3(CH_2)_2COOH$ əmələ gəlir. Məhz bu turşu kiflənmiş yağa xoşagəlməz iy verir. Tərin də iyi yağ turşusu ilə bağlıdır.

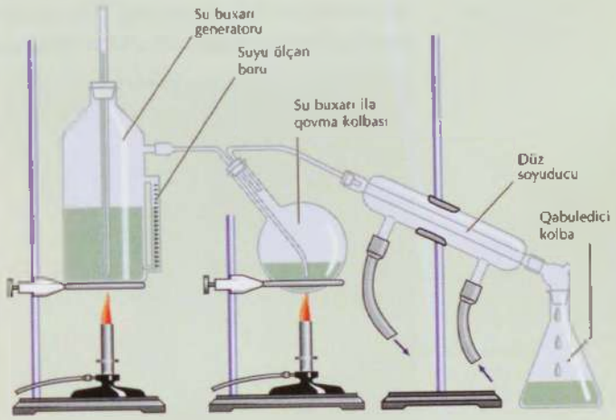
Yağ turşusunun "qohumu" kapron turşusu $CH_3(CH_2)_4COOH$ keçi südünün tərkibinə daxildir. Valerian bitkisinin köklərində müəyyən miqdarda izovalerian turşusu $(CH_3)_2CH–CH_2COOH$ olur, bu kökləri qurudub ifrat qızmış su buxarı ilə işlədikdə izovalerian turşusu ayrılır.

İlk dəfə palma yağından alınmış ali turşular – stearin $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ və palmitin $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ rəngsiz, suda həll olmayan, bərk maddələrdir. Uzun müddət bu yağların əsas mənbələri təbii donuz piyi və ya inək yağı olmuşdur. İndi bu yağlar sintetik yolla – neft karbohidrogenlərinin katalitik oksidləşməsindən alınır. Stearin və palmitin turşularının, əsas etibarı ilə, natrium duzları – natrium-stearat $C_{17}H_{35}COONa$ və natrium-palmitat $C_{15}H_{31}COONa$ praktiki əhəmiyyətlidir. Onlar bərk sabunun əsas komponentləridir.

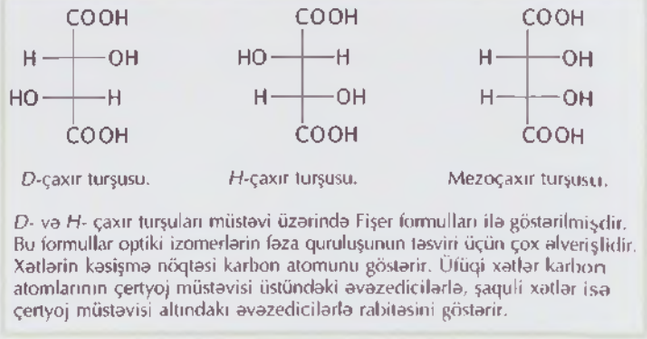
Turşəng, baldırğan və dağ keşnişində oksalat HOOC–COOH turşusu olur. Bu

▸ Alman alimi Yustus Libix ilk dəfə bu turşunu alanda məlum oldu ki, bu, çox qorxulu birləşmədir. Bu turşu dəriyə düşdükdə yandırmaqla yanaşı, birbaşa dərini həll edir və çətin sağalan yaralar əmələ gətirir. Libixin əməkdaşı Karl Foqt (1817-1895) xatirələrində yazırdı ki, Libixlə apardığı bir "təcrübə" nəticəsində onun əlində ömürlük çapıq qalmışdı. Bu heç də təəccüblü deyildi, digər duru turşu və qələvilərin təsir etmədiyi kapron, neylon və s. polimerləri susuz qarışqa turşusu asanlıqla həll edir.

Qarışqa turşusunun gözlənilməz tətbiq sahəsi "ağır məhlulların" hazırlanması oldu, belə məhlullarda hətta daş da batmır. Geoloqlar bu məhlullar vasitəsilə mineralları sıxlıqlarına görə ayırırlar. Ağır məhlullar, suda qarışqa turşusu duzlarının qatı məhlullarıdır. Tallium metalını 90 faizli qarışqa turşusu məhlulunda həll etməklə tallium-formiat HCOOTl duzu alınır. Bu duz bərk halda, sıxlığına görə çempion olmasa da, qeyri-adi dərəcədə yüksək həllolmaya malikdir: otaq temperaturunda 100 q suda 500 q (!) tallium-formiat həll olur. Suda doymuş məhlulun sıxlığı 3,40 q/sm³-dən (20°C-də) 4,76 q/sm³-dək (90°C) dəyişir. Tallium-formiat və tallium-malonat $CH_2(COOTl)_2$ qarışığının doymuş məhlulunun sıxlığı daha böyükdür. Bu duzların 1:1 kütlə nisbətində qarışığının doymuş məhlulu unikal sıxlığa malik olur: 20°C-də 4,324 q/sm³, 95°C-də isə 5 q/sm³. Belə məhlulda barit (ağır şpat), kvars, korund, malaxit və hətta qranit də üzür! Qarışqa turşusu güclü baktersid xassəlidir. Onun suda məhlulu ərzaq konservantı kimi istifadə edilir. Bu turşunun buxarları ilə çaxır çəlləklərini dezinfeksiya edir və arı gənələrini məhv edirlər. Qarışqa turşusunun zəif su-spirt məhlulu (qarışqa spirti) tibdə ovuşdurucu vasitə kimi istifadə edilir.

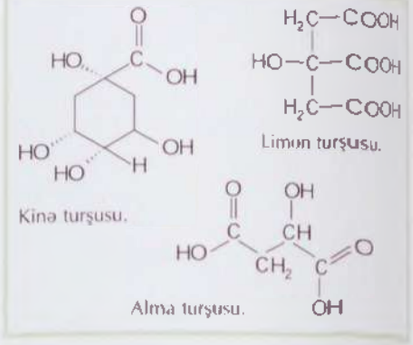


Su buxarı ilə qovma qurğusunun müasir görünüşü.



D-çaxır turşusu. *H*-çaxır turşusu. Mezoçaxır turşusu.

D- və *H*- çaxır turşuları müstəvi üzərində Fişer formulları ilə göstərilmişdir. Bu formullar optiki izomerlərin fəza quruluşunun təsviri üçün çox əlverişlidir. Xətlərin kəsişmə nöqtəsi karbon atomunu göstərir. Üfüqi xətlər karbon atomlarının çertyoj müstəvisi üstündəki əvəzedicilərlə, şaquli xətlər isə çertyoj müstəvisi altındakı əvəzedicilərlə rabitəsini göstərir.





ən sadə ikiəsaslı turşu, bəzi aminturşuların, məs., qlisinin parçalanma məhsuludur. İnsan orqanizmində maddələr mübadiləsi pozulduqda (xüsusən də, B_{12} vitamini çatışmadıqda) oksalat turşusu, az həll olan kalsium duzu şəklində böyrəkdə daş əmələ gətirir. Yantar turşusunu $HOOC–CH_2CH_2COOH$ ilk dəfə əlkimyaçılar ayırmışlar. Hələ, Aqrikola yantarı közərtdikdə ağ rəngli, duzabənzər yantar turşusu (*lat.* "sal succini volatile" – "uçucu yantar duzu") ərpinin əmələ gəldiyini müşahidə etmişdi.

–COOH qrupunda elektron sıxlığının paylanması.

Alma, üzüm, limon, xin kimi karbon turşuları meyvə hüceyrələrində qlükozanın qismən oksidləşməsi və digər biokimyəvi proseslər nəticəsində əmələ gəlir. Sitrus meyvələri limon turşusu ilə zəngindir: apelsinin lətində təxminən 2%, qreypfrutda 3%, limonda 6%. Ona görə də limon turşusunu ilk dəfə 1784-cü ildə Şeyele limondan ayırmışdır. Bu təcrübəni məktəb laboratoriyasında da aparmaq olar. Limon şirəsi əhənglə işlənir, reaksiya məhsulu filtrdən süzülür və sulfat turşusu ilə parçalanır. Əmələ gələn limon turşusu məhlulunu kristallaşma başlayana qədər buxarlandırırlar. Yaşıl almada, quş armudunda, qaragilədə yalnız alma və xin və digər turşular da olur. 1769-cu ildə Şeyele çaxır daşına sulfat turşusu ilə təsir etməklə çaxır turşusu $HOOC–CH(OH)CH(OH)–COOH$ almışdı. Sonralar məlum oldu ki, çaxır turşusu üç stereoizomer formada mövcud olur. Bunlardan ikisi eyni fiziki xassələrə malikdir və molekulları bir-birinin güzgü əksidir (optiki antipodlar və ya enantiomerlər). Bunlar *D*- və *L*-çaxır turşuları adlanır. çaxır daşı isə *D*-formanın duzudur.



Maraqlıdır ki, enantiomer çaxır turşuları kristal halda da bir-birinin güzgü əksi olur. Eyni miqdarda *D*- və *L*-çaxır turşuları (ratsemat) üzüm turşusu adlanır. Çaxır turşularının üçüncüsü – mezoçaxır turşusu optiki aktiv maddə deyildir.

Oksalat turşusunun homoloqu olan adipin turşusu $HOOC(CH_2)_4COOH$ bəzi tsiklik birləşmələrin oksidləşməsindən alınır. O pas aparan təmizləyici vasitələrin tərkibinə daxildir, həmçinin poliamid lifləri istehsalında ilkin maddə rolunu oynayır ("Üzvi dünyanın nəhəngləri. Polimerlər" məqaləsinə bax).

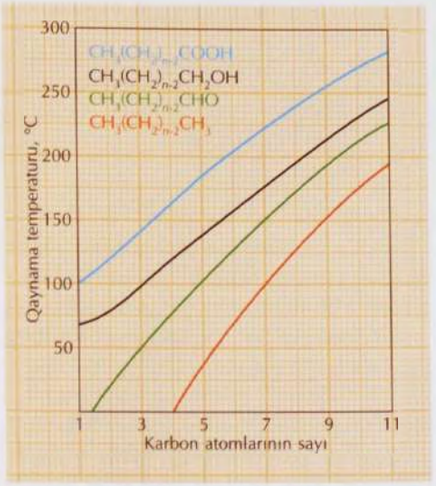
KARBON TURŞULARI VƏ ONLARIN TÖRƏMƏLƏRİ

Karboksil qrupu karbonil və hidroksil qruplarından ibarət olsa da, karbon turşularının xassələri həm spirtlərdən, həm də karbonil birləşmələrindən kəskin fərqlənir. OH- və ⩾C=O-qruplarının qarşılıqlı əlaqəsi elektron sıxlığının yenidən paylanmasına səbəb olur. Nəticədə, hidroksil qrupundakı hidrogen atomu turşu xassəsi əldə edir, yəni turşu suda həll olduqda, o, asanlıqla ayrılır (dissosiasiya). Karbon turşuları indikatorların rənginı dəyişir və qeyri-üzvi turşu məhlullarının bütün xassələrinə malik olur.

Əvəzedici qruplar saxlamayan birəsaslı karbon turşuları (məs., qarışqa və sirkə turşuları) zəif turşulardır və çox cüzi dərəcədə ionlara dissosiasiya etmiş olurlar. α-vəziyyətdə olan karbon atomuna funksional qrup kimi halogen atomu daxil etməklə turşunun qüvvəsini artırmaq olar. Belə ki, sirkə turşusunun xlorlaşması zamanı əmələ gələn trixlorsirkə suda məhlulda, kifayət qədər ionlara dissosiasiya edir: $CH_3COOH + 3Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow CCl_3COOH + 3HCl$.

Karbon turşuları funksional əvəzedicilərə malik elə törəmələr əmələ gətirə bilər ki, bu törəmələrin hidrolizindən başlanğıc turşu yaransın. Belə ki, karbon turşularına fosfor(V) xlorid və fosfor(V) oksidlə təsir etdikdə, uyğun olaraq xloranhidridlər və anhidridlər; ammonyak və aminlərin təsirindən – amidlər; spirtlərin təsirindən mürəkkəb efirlər əmələ gəlir.

Mürəkkəb efirlərin əmələ gəlmə reaksiyası "efirləşmə" – *eterifikasiya* (*yun.* "eter" – "efir" deməkdir) adlanır. Adətən efirləşmə reaksiyalarını katalizator rolu oynayan mineral turşuların iştirakında aparırlar. Qızdırılma zamanı mürəkkəb efir (əgər efirin qaynama temperaturu 100°C-dən çox olarsa, su) reaksiya qarışığından qovulur və reaksiya tarazlığı sağa yönəlir. Bu qayda ilə sirkə turşusu ilə etil spirtindən, müxtəlif yapışqanların tərkibinə daxil olan həlledici – etilasetat efiri alınır.



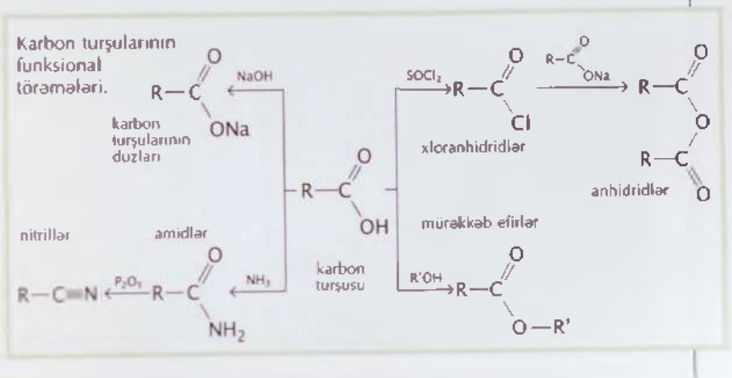
Şaxəsiz zəncirli alkanlar, aldehidlər, spirtlər və karbon turşularının qaynama temperaturunun molekuldakı karbon atomlarının sayından asılılığı.



Monoxlorsirkə turşusunun ($CH_2ClCOOH$) kristalları.

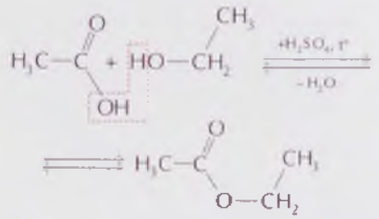


Sirkə turşusunun funksional törəmələri – asetamid və asetonitril.



Etilasetat rəngsiz, suda həll olmayan, göyərti iyli mayedir (t_{qay}=77,1°C). Etil spirti və digər üzvi həlledicilərlə yaxşı qarışır.

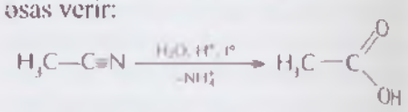
Mürəkkəb efirlərin adları uyğun spirt və turşunun adından əmələ gəlir: etilasetat – etil spirtilə sirkə turşusunun; izoamilformiat – izoamil spirtilə qarışqa turşusunun mürəkkəb efiridir.



Əksər mürəkkəb efirlər xoş iyli, rəngsiz mayelərdir. Belə ki, izoamilasetat – armud, etilbutirat – ananas, izoamilbutirat – ərik, benzilasetat – yasəmən, etilformiat isə rom iyinə malikdir. Əksər mürəkkəb efirlər müxtəlif içkilərin hazırlanması zamanı tam əlavələri kimi, həmçinin ətriyyatda istifadə edilir. 2-feniletil spirti törəmələrinin xüsusiylə incə iyi vardır, belə ki, bu spirtin və fenilsirkə turşusunun mürəkkəb efiri bal qoxuyur. Bu spirtin qarışqa turşusu ilə mürəkkəb efiri qızılgül və xrizantem buketinin ətrini yada salır.

Qələvi iştirakında mürəkkəb efirlər hidrolizə uğrayır, bu zaman başlanğıc spirt və karbon turşusunun duzu əmələ gəlir. Yağların (qliserin və ali karbon turşularının mürəkkəb efiri) hidrolizi zamanı sabunun əsas komponentləri – natrium-palmitat və natrium-steart əmələ gəlir, ona görə də qələvi iştirakında baş verən hidroliz reaksiyaları **sabunlaşma** adlanır. Yalnız karboksil deyil, həm də hidroksil qrupu saxlayan bəzi turşular (hidroksiturşular) daxili efirlər–laktonlar əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Belə birləşmələrdən askorbin turşusunu (C vitamini) – γ-lakton 2,3-*L*-dehidroxulon turşusunu göstərmək olar.

Nitrillər öz quruluşlarına görə karbon turşularının digər törəmələrindən fərqlənir: onların tərkibində oksigen atomu yoxdur. Lakin nitrilləri də hidroliz etdikdə turşular əmələ gəlir, bu isə onları karbon turşularının törəmələri hesab etməyə əsas verir:



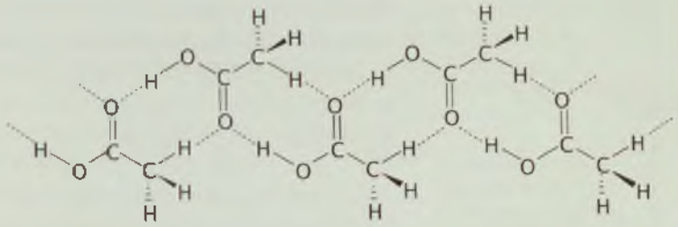
Karbon turşularının gümüş duzlarına halogen təsir etməklə gedən ($RCOOAg + Cl_2 \rightarrow RCl + AgCl + CO_2$) dekarboksilləşmə reaksiyası (SO_2-nin ayrılması) görkəmli rus bəstəkarı, "Knyaz İqor" operasının, simfoniyaların, simli kvartetlərin, romanların müəllifi Aleksandr Borodinin adını daşıyır. Kimyaçı professor Borodin öz ömrünün əsas işini elmlə məşğul olmaqda görürdü.

BƏZİ KARBON TURŞULARI VƏ ONLARIN DUZLARININ ADLARI

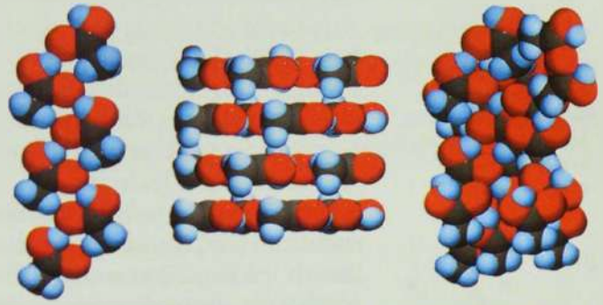
Turşunun formulu	Turşunun adı	$t_{ər}$, °C	t_{qay}, °C	Duzların adı
HCOOH	Qarışqa t.	8	101	Formiat
CH_3COOH	Sirkə t.	17	118	Asetat
CH_3CH_2COOH	Propion t.	–21	141	Propionat
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Yağ t.	–5	164	Butirat
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Valerian t.	–34	186	Valerat
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Kapron t.	–1,5	205	Kapronat
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Palmitin t.	52,5	390	Palmitat
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Stearin t.	71	323	Stearat
$CH_2=CH–COOH$	Akril t.	13	142	Akrilat
sis-$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	Olein t.	16	Parçalanır	Oleat
HOOC–COOH	Oksalat t.	189,5	Parçalanır	Oksalat
$HOOC–CH_2–COOH$	Malon t.	136	Parçalanır	Malonat
$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	Yantar t.	108	Parçalanır	Suksinat
$HOOC–(CH_2)_4–COOH$	Adipin t.	153	Parçalanır	Adipinat
$HOOCCH_2–C(OH)(COOH)–CH_2COOH$	Limon t.	153,5	Parçalanır	Sitrat
$HOOC–CH(OH)–CH_2COOH$	Alma t.	131	Parçalanır	Malat
HOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH	D-çaxır t.	170	Parçalanır	Tartrat

BUZLU TURŞU

Çaxırın turşumasından əmələ gələn sirkə təxminən 5% sirkə turşusu saxlayır (10-15 faizli məhlul mətbəx sirkəsi adlanır). Bu məhlulu qovmaqla 60-70 faizli məhlul – sirkə essensiyası alırlar. Ancaq təmiz (100 faizli) sirkə turşusu almaq üçün asetatlara qatı sulfat turşusu ilə təsir edirlər: $CH_3COONa + H_2SO_4$ (qatı) = $CH_3COOH\uparrow$ + $+ NaHSO_4$.



Su saxlamayan, 100 faizli sirkə turşusunu 16,8°C-yə qədər soyutduqda buzabənzər, şəffaf kristallar əmələ gəlir. Ona görə də bu turşunu bəzən "buzlu turşu" adlandırırlar.



Buzlu turşu ilə buzun oxşarlığı yalnız xarici görünüşcə deyil: sirkə turşusu molekulları kristallarda su molekulları kimi, hidrogen rabitələri sistemi əmələ gətirir. Molekullararası qarşılıqlı təsir o qədər möhkəmdir ki, hətta sirkə turşusu buxarlarında belə ayrıca molekullar deyil, onların aqlomeratları mövcud olur.

Sirkə turşusunun əksər duzları qızdırıldıqda davamsızdır. Belə ki, kalsium-asetatı qızdırdıqda parçalanır, bu zaman aseton əmələ gəlir:

$$Ca(CH_3COO)_2 \overset{t^\circ}{=} CaCO_3 + CH_3C(O)CH_3\uparrow.$$

Natrium-asetat və natrium-hidroksid qarışığını qızdırdıqda metan qazı alınır:

$$CH_3COONa + NaOH \overset{t^\circ}{=} CH_4\uparrow + Na_2CO_3.$$

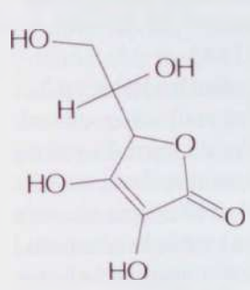
Uzun əsrlər boyu sirkə turşusunun əsas alınma üsulu qıcqırtma idi. Bu üsulla indi də qida sirkəsi istehsal olunur. Mürəkkəb efirlərin və süni liflərin istehsalı üçün lazım olan sirkə turşusu xammalını isə butanın katalitik oksidləşməsindən alırlar:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CH_3–COOH + H_2O.$$



Otaq temperaturunda maye olan buzlu sirkə turşusunu 17°C-dən aşağı temperatura qədər soyutduqda rəngsiz kristallar əmələ gəlir və onlar həqiqətən də buza oxşayır.

Karbon turşularından başqa, təbiətdə kükürd və fosfor saxlayan digər turşular da mövcuddur. Belə birləşmələrə DNK (dezoksiribonuklein turşusu) və RNK (ribonuklein turşusu) kimi bioloji vacib maddələr aiddir. "Molekulyar akkumulyator" olan ATF (adenozintrifosfat turşusu) də bu birləşmələr sırasına aiddir. ATF canlı orqanizmdə enerjinin universal daşıyıcısı funksiyasını yerinə yetirir ("Həyat və enerji" məqaləsinə bax).

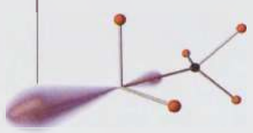


Askorbin turşusu.



A.P.Borodinin portreti digər görkəmli rus bəstəkarlarının portretlərilə birlikdə.

QOXUSUNDAN TANINANLAR. AMİNLƏR



Aminlərin elektron quruluşu ammonyakın quruluşuna oxşayır. Onların xarakterik xüsusiyyəti qoşalaşmış elektron cütünün varlığıdır. Bu elektron cütü ammonyak və aminlərin əsasi xassələrini müəyyən edir.

$R{-}NH_2$ Birli amin.

$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!NH$ İkili amin.

$R'{-}\underset{\displaystyle R}{N}{-}R''$ Üçlü amin.

Aminlər NH_2-qrupuna malik üzvi maddələrdir. Aminlər təbiətdə geniş yayılmalarına görə zülallara borcludur, belə ki, zülalların quruluş kərpicləri olan müxtəlif amin turşuların tərkibində həmişə amin qrupu olur. Məhz amin qrupu, zülal molekulunu canlı orqanizmlərin funksiyalarını həyata keçirmək üçün lazım olan xassələrlə təmin edir ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsinə bax). Təbiətdə zülalların çürüməsindən aşağı alifatik aminlər əmələ gəlir. Məs., iylənmiş balıq iyi trimetilaminlə bağlıdır. Meyit iyi 1,4-diaminobutan (putressin, *ing.* "putrescenece" – "çürümə") və 1,5-diaminopentanın (kadaverin, *lat.* "cadaver" – "meyit", "cəsəd") yaratdığı iydir.

Aminlər alman alimi Avqust Vilhelm Hofman tərəfindən hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Bu alim aminlər kimyasının yaradıcısı hesab olunur. Kimya elminin bu sahəsi XIX əsrdə, xüsusən sürətlə inkişaf etmişdir. Məsələ onda idi ki, 1834-cü ildə alman alimi Fridlib Ferdinand Runqe (1795–1867) daş kömür qatranında anilin (fenilamin) $C_6H_5NH_2$ kəşf etdi. Anilin dərman maddələrinin və boyaqların istehsalı üçün çox qiymətli xammal idi. 1842-ci ildə rus alimi Nikolay Nikolayeviç Zinin ammonium-sulfid reduksiyaedicisinin köməyilə nitrobirləşmələri aminlərə çevirmək üsulunu kəşf etdi. Bundan sonra anilin əsaslı boyaqların istehsalı intensiv inkişaf etməyə başladı. Hofman 1845-ci ildə ammonium-sulfidi daha sürətli reduksiyaedici olan atomar hidrogenlə əvəz edərək Zinin üsulunu daha da təkmilləşdirdi. Bu zaman metalların turşularla reaksiyasında əmələ gələn hidrogen alındığı anda (atomar halda) istifadə olunurdu.

Aminlər turşularla asan reaksiyaya girib alkilammonium duzları əmələ gətirir. Aminlərin bu xassəsini Şarl Adolf Vürts (1817–1884) müəyyən etmişdi. Bu fransız kimyaçısı aminləri "uçucu üzvi əsaslar" adlandırırdı. Məs., metilamin ammonyak kimi xlorid turşusu ilə fəal qarşılıqlı təsirdə olur və kationa çevrilir:

$CH_3NH_2 + HCl = [CH_3NH_3]^+Cl^-$. Əmələ gələn metilammonium-xlorid ağ kristallik maddədir, suda yaxşı həll olur və xassəcə ammonium-xloridə NH_4Cl oxşayır.

Ammonyak kimi aminlər də su ilə dönən reaksiyaya girib ammonium kationları və hidroksid ionları əmələ gətirir:

$CH_3NH_2 + H_2O = CH_3NH_3^+ + OH^-$.

Əksər alifatik aminlərin su ilə qarşılıqlı təsiri zamanı hidroksid ionlarının qatılığı o qədər artır ki, məhlula salınmış indikator kağızı qələvi mühit göstərir.

Birli və ikili aminlərin *alkilləşməsi* (üzvi molekula alkil radikalının daxil edilməsi) zamanı azot atomundakı hidrogen atomları ardıcıl olaraq müxtəlif qruplarla əvəz olunur:

$(CH_3)_2NH + CH_3Br = [(CH_3)_3NH]^+Br^-$.

trimetilammonium-bromid



Avqust Vilhelm Hofman.



İçərisində diizopropilamin $((CH_3)_2CH)_2NH$ olan, ağzı hermetik bağlanmamış bu bankanı xlorid turşusunun yanında saxlayırdılar. Tezliklə bankanın qapağında diizopropilammoniumun – xlorid $[((CH_3)_2CH)_2NH_2]^+Cl^-$ kristallarından ibarət "papaq" əmələ gəldi.

Alkilammonium duzuna qələvi ilə təsir etdikdə sərbəst amin ayrılır:

$[(CH_3)_3NH]^+Br^- + KOH = (CH_3)_3N + KBr + H_2O$.

Alkilləşmənin son məhsulu dördlü amin əsasının duzu olur:

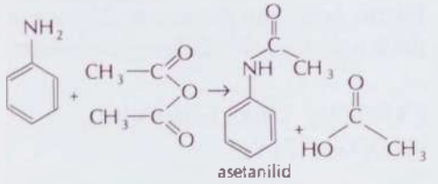
$(CH_3)_3N + CH_3Br = [(CH_3)_4N]^+Br^-$.

tetrametilammonium-bromid.

Canlı orqanizmlərdə dördlü-amin duzları əsəb impulslarının köçürülməsində mühüm rol oynayır.

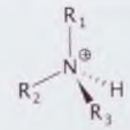
Aminlərin karbon turşuları və ya onların funksional törəmələri ilə (anhidridlər və xloranhidridlər) reaksiyasında amidlər əmələ gəlir. Amidlərdə azot atomu karbonil ($>C=O$) qrupu ilə əlaqədə olur.

Anilinin sirkə anhidridi ilə *asilləşməsi* (asil RC(O) qrupunun daxil edilməsi) reaksiyasında asetanilid alınır. Asetanilid qanın laxtalanmasının qarşısını alır və ona görə də antifibrin (*lat.* "fibra" – "lif") adlanır. Onun törəməsi – *para*-hidroksiasetanilid tibdə parasetamol adı altında ağrıkəsici və hərarətəndirən vasitə kimi istifadə olunur.



asetanilid

Amid qrupu peptidlər, zülallar, nuklein turşuları kimi canlı orqanizmlər üçün həyati vacib birləşmələrin tərkibində olur ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar", "İrsi məmulatların daşıyıcısı. DNK" məqalələrinə bax).



Ammonyakın və ya aminlərin su ilə reaksiyasında əmələ gələn kationdakı azot atomu, ammonium ionundakı kimi, tetraedrin təpələrində yerləşən dörd atomla əlaqələnmiş olur.

UROTROPİN

1860-cı ildə A.M.Butlerov müəyyən etdi ki, ammonyakın suda məhlulu ilə formaldehidin qarşılıqlı təsirindən ağ kristallik maddə – urotropin (heksametilentetramin $C_6H_{12}N_4$) alınır:

$6CH_2O + 4NH_3 \rightarrow C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$

urotropin

Urotropin molekulunda azot və karbon atomları fəzada elə yerləşmişlər ki, bu almazın elementar qəfəsindəki karbon atomlarının vəziyyətini xatırladır.

Bu maddə "quru yanacaq" (bərk spirt adlanır) kimi istifadə edilir və bəzi dərman maddələrinin tərkibinə daxildir.

TSİKLOALKANLAR HARADAN ÇIXDILAR?

Ən qədim dövrlərdən insan təbiətin nemətlərindən – müxtəlif əhəmiyyətli maddələrdən istifadə edir. Qiymətli ənbər, müşk, limon və nanə yağı qədimdən Şərq ətirlərinin tərkibinə daxil idi. İynəyarpaqlı ağacların qatranından alınan terpentin yağı (skipidar) və kamfora ağacının yarpaqlarından alınan kamfora spirti dərman maddələri kimi istifadə olunurdu.

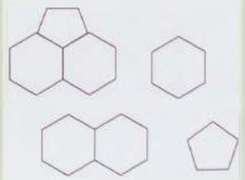
Uyğun təbiət nemətlərinin ayrılması və tətbiqi üsulları ən incə detallarına qədər məlum olsa da, bu maddələrin tərkibi və quruluşu uzun zaman naməlum olaraq qalırdı. Belə ki, kimya bir elm kimi bərqərar olana qədər uzun bir yol qət etmişdir.

Qədimdən məlum olan təbii maddələrin tərkibi və quruluşu yalnız XIX əsrdə

Tsikloalkanların ümumi formulu C_nH_{2n}-dir. Onlar eyni ümumi formula malik alkenlərlə siniflərarası izomerlərdir.



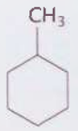
Terpentin (skipidar) yığımı. Plattearіya Matteusun "Sadə müalicə vasitələri" kitabının əlyazmasından etüd. Fransa. XV əsrin ortaları.



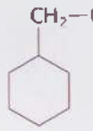
Təbii neftlərin tərkibinə daxil olan bəzi alitsiklik karbohidrogenlər.



Tsikloheksan.



Metiltsikloheksan.



Etiltsikloheksan.

təyin edildi. Bu zaman məlum oldu ki, bitki və heyvan mənşəli əksər ətirli maddələrin, həmçinin dərman maddələrinin tərkibində karbon tsiklləri mövcuddur.

KARBON TSİKLLƏRİNİN MÜXTƏLİFLİYİ

Məlumdur ki, karbon istənilən üzvi maddənin əsas elementidir. Dövri sistemin əksər elementlərindən fərqli olaraq karbon, davamlı tsiklik molekullar yaratmaq xassəsinə malikdir.

Karbon və hidrogen kimi iki elementdən ibarət birləşmələr (karbohidrogenlər) arasında, birqat karbon-karbon rabitələrinə malik, tsiklik molekulların geniş sinfi mövcuddur. Belə karbohidrogenlər və onların çoxlu sayda törəmələri alitsiklik (*yun.* "alifatos" – "yağ" və "tsiklos" – "dairə" deməkdir) karbohidrogenlər adlanır.

Alitsiklik birləşmələr sinfi iki böyük qrupa ayrılır: monotsiklik və politsiklik maddələr. Birinci qrup birləşmələrin molekulu bir tsikl, ikinci qrup isə iki və ya daha çox tsikl saxlayır. Monotsiklik birləşmələrin sadə nümayəndələri tsikloalkanlar və onların törəmələridir.

Tsikldəki karbon atomlarının miqdarından asılı olaraq, bütün tsikloalkanlar, öz növbəsində kiçik (3-4 karbon atomu), orta (5-6 atom), böyük (7-12 atom) və makrotsiklli (13 və daha çox atom) olur.

TƏBİİ ALİTSİKLLƏR

Təcrübi nəticələr göstərir ki, sadə tsikloalkanlar təbiətdə çox nadir hallarda rast gəlinir. Onların əsas mənbələri bəzi neft yataqlarıdır. XIX əsrin 70-80-ci illərində rus üzvi kimyaçıları Feliks Romanoviç Vreden (1841-1878) və Vladimir Vasilyeviç Markovnikovun apardıqları tədqiqatlar nəticəsində məlum oldu ki, tsikloalkanlar Qafqaz və prikarpat neftləri, həmçinin təbii asfalt yağları və bitum qatranlarının əsas tərkib hissəsidir.

Lakin bu tsikloalkanlar, əsasən, altıatomlu karbon skeletinə malik tsikloheksan və onun törəmələridir.

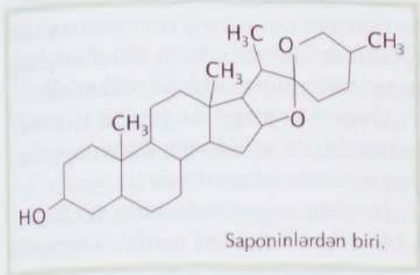




Badımcançiçəklilər fəsiləsinə daxil olan bitkilərdə mürəkkəb quruluşlu alitsiklik birləşmələr – saponinlər mövcud olur.

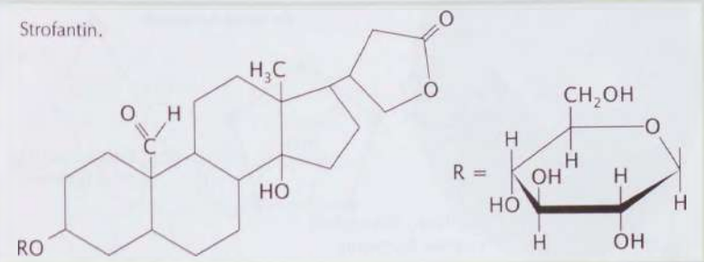
Canlı aləmdə isə sadə alitsiklik və politsiklik birləşmələrin yayılması vəziyyəti başqa cürdür. Çiçəklər, meyvələr, yarpaqlar və bitkilərin digər hissələrindən ayrılan asan uçucu maddələr – efir yağları tsiklik terpenlərə malik olur. Nanə və limon efir yağları – mentol və limonen, həmçinin kamfora ağacının yarpaqlarından alınan kamfora yağı bu qrup maddələrə (terpenlərə) aiddir.

Şam, küknar kimi iynəyarpaqlı ağac növlərinin qatranı, mürəkkəb alitsiklik



Saponinlərdən biri.

Strofantin.

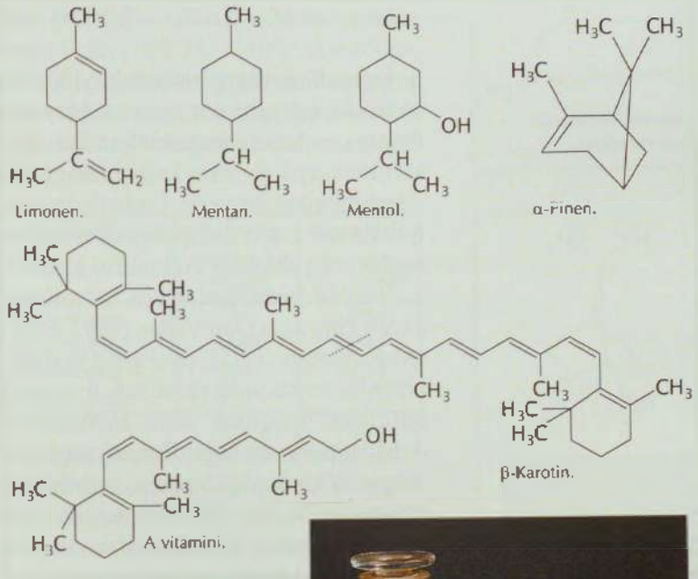


TERPENLƏR

Tsiklik quruluşlu sadə terpenlərə limonen $C_{10}H_{16}$ aiddir. O, limon və nanə yağlarının tərkibinə daxildir. Lakin nanə yağının əsas tərkib hissəsi mentan karbohidrogeninin (1-metil-4-izopropil tsikloheksan $C_{10}H_{20}$) törəməsi olan mentol spirtidir – $C_{10}H_{19}OH$. Mentol nanə iyli və xoş soyuducu dada malik kristallik maddədir. Onu aromatizator kimi diş məcunlarına və saqqızlara əlavə edirlər. Bundan başqa, mentol bəzi dərman vasitələrinin, məs., validolun – mentolun izovalerian turşusunun mentil efirindəki məhlulunun təsir mənbəyidir. Bu dərman qan damarlarını genişləndirərək ürək ağrılarını götürür.

Şam ağacı qatranının iyi havada oksidləşərək qəhvəyi rəngli yağa çevrilən rəngsiz maye – α-pinen ilə əlaqədardır. Digər terpenlərlə bir yerdə pinen skipidarın (t_{qay}=155-180°C) tərkibinə daxil olur. Skipidar məişətdə həlledici kimi geniş istifadə olunur. Skipidarı ayırmaq üçün şam ağacı qatranını ifrat qızdırılmış (100°C-dən yuxarı temperaturda) su buxarı ilə işləyirlər.

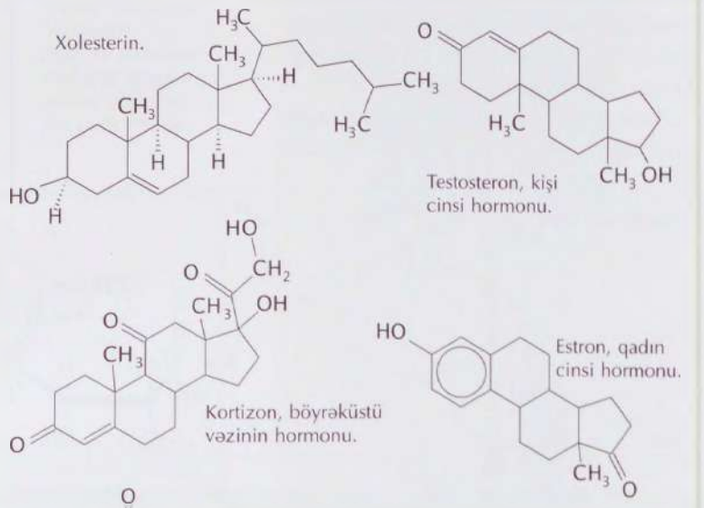
Politerpenlərə karotinlər – sarı, narıncı və qırmızı rəngli təbii boyalar qrupu aiddir. Karotin yer kökünə, istiotа, həmçinin kərə yağına rəng verir. Karotinin parçalanması nəticəsində insan orqanizmində A vitamini əmələ gəlir.

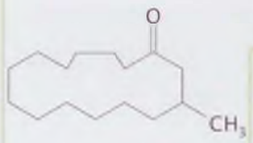


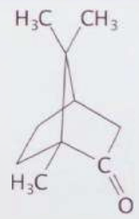
Limonen. Mentan. Mentol. α-Pinen. β-Karotin. A vitamini.



Terpenlər və onların törəmələri.




Muskon, muskusun təsir mənbəyi.




Kamfora molekulu iki tsiklopentan fraqmentindən ibarətdir.

birləşmələrin digər bir mənbəyidir. Bu alitsiklik birləşmələr, əsasən, bir neçə izopren molekulu fraqmentlərindən təşkil olunmuş doymamış karbohidrogenlər – terpenlərdən ibarətdir. Qatranların quru qovulması üsulu ilə, qədim dövrlərdən başlayaraq skipidar və kanifol alırlar.

Terpen birləşmələrinin xassələrini alman kimyaçısı Otto Vallax (1847-1931) tədqiq etmişdir. Lakin, daha geniş yayılmış bitsiklik terpenlərin (limonen, α-pinen) quruluşu haqqında ilkin məlumatlar A.M.Butlerovun şagirdi, rus kimyaçısı Yeqor Yeqoroviç Vaqner tərəfindən alınmışdır. 1895-ci ildə Vaqner, ilk dəfə olaraq, limonen və α-pinenin qrafik formulunu təklif etdi və kalium-permanqanatın suda məhlulu ilə vəsfi reaksiyanı istifadə edərək, bu maddə molekullarında ikiqat rabitə olduğunu sübut etdi. Vaqnerin şərəfinə, çox zaman, bu reaksiya – vaqner reaksiyası adlanır. Bu alim, həmçinin, küknar skipidarından α-pinenin sənaye alınma üsulunu işləyib hazırladı.

Badımcançiçəklilər fəsiləsinin (badımcan, kartof, pomidor) nümayəndələri bitki mənşəli, bütöv bir sinif birləşmələrə – saponinlərə malik olur. Saponinlərin molekulları qeyri-adi politsiklik skeletə malik olur.

Diqitalis bitkisinin və strofanta tropik sarmaşığının güclü bitki zəhərləri olan ürək qlikozidləri, öz quruluşlarına görə saponinlərin yaxın qohumları hesab olunur.

Strafonta sarmaşığının zəhərli şirəsi ibtidai tayfalar tərəfindən zəhərli oxların hazırlanmasında istifadə edilmişdir.

Heyvanlar aləmi də, hər bir işi bacaran tsiklik karbohidrogenlərin diqqətindən kənarda qalmamışdır.

Heyvan orqanizmlərində az da olsa təbii karbon həlqələri vardır. Xolesterin heyvan mənşəli alitsiklik birləşmələrin ilk nümayəndəsi hesab olunur. Xolesterin molekulunda üç ədəd tsikloheksan və bir ədəd tsiklopentan həlqəsi saxlayan tetratsiklik karbon karkası mövcuddur.

Heyvan orqanizmlərində xolesterindən onlar üçün əhəmiyyəti olan öd turşuları və hormonlar, həmçinin D qrupu vitaminləri sintez olunur.

Heyvan orqanizmlərində alitsikllərin mövcudluğu belə tip birləşmələrlə kifayətlənmir. Lakin bəzən təbiət burada da qeyri-adi molekulyar sürprizlər təqdim edir. Muskusun tərkibinə daxil olan maddələrin quruluşunu tədqiq edərkən İsveçrə kimyaçısı Leopold Stefan Rujička (1887-1976) müəyyən etdi ki, bu ətirli maddənin təsir mənbəyi 15 atomlu alitsiklik keton muskondur.

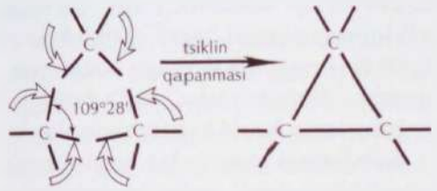
Bu mühüm təbii birləşmələrin quruluşunun öyrənilməsində və sintez üsullarının işlənib hazırlanmasında alman kimyaçı-sintezçisi Adolf Fridrix Butenhdandtın (1903-1995) və L.S.Rujičkanın xidmətləri böyükdür. 1935-ci ildə bu alimlər ilk dəfə xolesterindən insan cinsi hormonu – testosteronu sintez etmişlər. Üzvü sintezin müasir metodları istənilən mürəkkəb təbii alitsiklik birləşmələri almağa imkan verir.

GƏRGİNLİK ALTINDA OLAN MOLEKULLAR

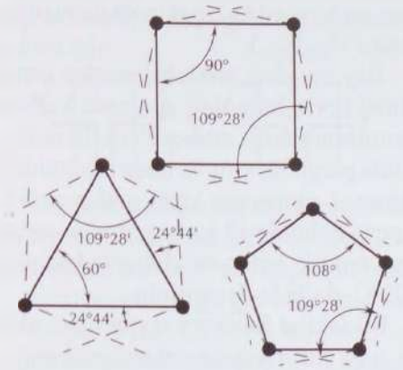
Sadə alitsiklik karbohidrogenlər (tsiklopropan, tsiklobutan, tsiklopentan və tsikloheksan) yalnız XIX əsrin ikinci yarısında alınmışdır. Həmin vaxta kimi artıq A.M.Butlerov kimyəvi quruluş nəzəriyyəsini yaratmış, F.A.Kekule karbonun üzvü birləşmələrdə dördvalentliyi və tsiklik molekulların mövcudluğu haqqındakı postulatlarını irəli sürmüşdür. Y.X.Vant-Hoff isə metan molekulunun tetraedrik modelini C-C tək qat rabitələri saxlayan birləşmələrdə karbon atomunun tetraedrik ətrafı anlayışını təqdim etmişdir.

Nəzəri üzvi kimyanın nailiyyətlərindən bəhrələnərək görkəmli alman alimi Adolf Bayer alitsikilləri öyrənərkən 1885-ci ildə bu birləşmələrin molekullarının ilk quruluş nəzəriyyəsini yaratmışdır. Bayerin özünün adlandırdığı kimi karbon həlqələrinin gərginlik nəzəriyyəsinin əsasında alitsiklərin dağılmağa qarşı davamlılığının tsiklik molekulun daxilindəki valent bucaqlarından (valent rabitələri arasındakı bucaqlardan) asılılığı dururdu.

Bayer aşağıdakı kimi mühakimə edirdi: "gərgin olmayan" tetraedrik karbon atomunun valent bucağının qiyməti 109°28′ bərabər olduğu halda, tsikloalkan molekulu əmələ gələrkən, tsiklik qapanma üçün kifayət edən qiymətə qədər valent bucaqlarının məcburi "sıxılması" və ya "genişlənməsi" baş verir:



Tetraedrik bucaqdan kənaraçıxmanın bir valentə görə hesablanmış qiymətini Bayer *gərginlik* adlandırdı. Sadə alitsiklərin karbon zəncirinin həndəsi quruluşunu alim aşağıdakı kimi qəbul etmişdi.




Adolf Bayer.

Bayer həlqələrdəki gərginlikləri aşağıdakı kimi hesablamışdır: tsiklopropan üçün (109°28′ – 60°) : 2 = 24°44′; tsiklobutan üçün (109°28′ – 90°) : 2 = 9°44′. Alitsiklik karbohidrogenlərin ilk quruluş nəzəriyyəsi əsasında həlqələrdə tetraedrin valent bucaqlarının deformasiyası hesablanmışdır:

Karbohidrogenlər C_nH_{2n}	Rabitələr arasındakı bucaq	Tetraedrik bucağın sürüşməsi
Tsiklopropan	60°	+24°44′
Tsiklobutan	90°	+9°44′
Tsiklopentan	108°	+0°44′
Tsikloheksan	120°	–5°16′

Bayer nəzəriyyəsi valent bucaqlarının deformasiyası ilə həlqədəki gərginlik və həlqənin açılmağa qarşı davamlılığı arasında birbaşa əlaqəni müəyyən edirdi. Sürüşmə bucağı nə qədər çox olarsa, alitsiklin molekulu bir o qədər gərgin və nəticə etibarı ilə davamsız olar.

Beləliklə, bu nəzəriyyəyə görə ən gərgin və davamsız üçatomlu və dördatomlu, yəni tsiklopropan və tsiklobutandır, ən az gərginliyə və daha çox davamlılığa isə tsiklopentan və tsikloheksan malik olur.

Gərginlik nəzəriyyəsi kiçik və orta həlqələrin xassələri haqqında təcrübi nəticələri izah edirdi. Lakin o, böyük və


Tsiklooktan molekulunun davamlı konformasiyası.

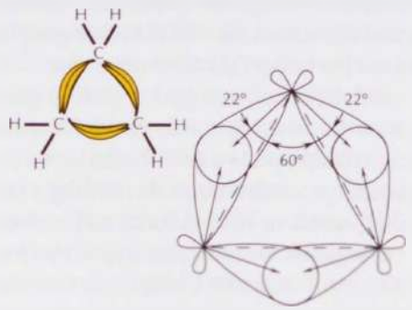
makrohəlqələrin qeyri-adi davamlılıqlarını izah edə bilmədi (alınmış həlqədən ən böyüyü tsiklooktaoktakontadiktandır $C_{288}H_{576}$).

Bayerə görə, tsikloheksandan sonra alitsikllərin homoloji sırasında karbon atomlarının sayı artdıqca tsiklik molekulda gərginlik artır və onun davamlılığı mövcud olmayana kimi qədər azalır. Ancaq həlqədə 17 karbon atomu saxlayan tsiklik keton-tsikloheptadekanon 400°C-də belə davamlıdır.

Bu faktlar Bayerə yaxşı məlum olsa da, o öz nəzəriyyəsini təkmilləşdirməyə və inkişaf etdirməyə nail ola bilmədi.

Yalnız XX əsrin əvvəllərində müəyyən edildi ki, altıatomlu və böyük həlqələr gərginlik olmadan, dördatomlu və beşatomlu həlqələr isə minimal mümkün gərginliklə mövcud ola bilərlər. Deyilənlərin əsasında qeyri-müstəvi tsiklik molekullar haqqında təsəvvürlər və onların müxtəlif əlverişli və asan dəyişilə bilən fəza formalarında – konformasiyalarda (*lat.* "conformatio" – "forma", "yerləşmə") və ya konformerlərdə mövcud olması fikri dururdu.

Yalnız bir həlqə – üçbucaq tsiklopropan gərginlikdən azad ola bilmirdi. Bu birləşmənin molekulunda Bayer gərginliyi o qədər çoxdur ki, rabitələr elektron buludlarının itələnməsi nəticəsində əyilərək qövşəkilli forma alır, elektron buludlarının özləri isə buynuz şəkilli bulkaya və ya banana oxşamağa başlayırlar:



Belə karbon rabitələri alimlər tərəfindən obrazlı şəkildə banan rabitələri adlandırılmışdır.

Tsiklopropan molekulunun qeyri-adi quruluşu üzvi maddələrin klassik quruluş nəzəriyyəsinin yaradıcılarını çaşdırmışdır.

Özünün ən kiçik homoloqundan fərqli olaraq tsiklobutan "şişərək" deyil, kimyaçıların adlandırdığı "gəmi" konformasiyasını alaraq, gərginlikdən azad olur:



Bu fəza forması tsiklobutan üçün yeganədir.

Beşatomlu həlqəyə malik tsiklopentan isə bir-birinə qarşılıqlı çevrilən zərf və yarımkreslo konformasiyaya malikdir və özünü daha sərbəst hiss edir:



Altıatomlu tsikloheksan molekulu da müxtəlif konformasiyalar ala bilər:

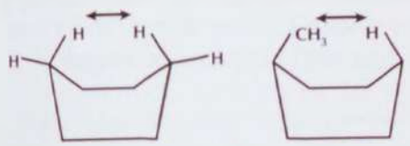


Tsiklopentanın və tsikloheksanın konformasiyaları içərisində az və çox "əlverişli" olanları var. Belə ki, tsiklopentan molekulu zərf formasına (otaq temperaturunda bütün molekulların 99%), tsikloheksan isə – kreslo formasına (molekulların 99,9%) "üstünlük verir". Bu halda tsiklopentan üçün "zərf", tsikloheksan üçün isə kreslo ən davamlı konoformasiyadır. "Yarımkreslo" və "vanna" isə uyğun olaraq keçid konformasiyalardır.

Konformasiyaların bir-birinə çevrilməsi birbaşa deyil, aralıq mərhələlərdən keçərək baş verir. Məs., tsikloheksan "kreslo"su (1) əvvəl davamsız yarımkreslo formasına (2) keçir. Yarımkreslo forması isə öz növbəsində tsikloheksan "vannasını" (4) əmələ gətirən twist-konformasiyaya (3) keçir. "Vannanın" "kresloya" (7) keçidi əks ardıcılıqla twist-konformasiyadan (5) və "yarımkreslodan" (6) keçərək baş verir.

Ən davamlı tsikloheksan "kreslosundan" fərqli olaraq yarımkreslo, twist-forma və vanna konformasiyaları molekulun mütəhərrik və davamsız hallarıdır. Onlardan ən çox yaşaya bilən twist-formalar olsa da, onlar da "kreslo"ya nisbətən daha gərginlikli və davamsızdırlar.

Konformasiyaların qarşılıqlı keçidi qeyri-adi tezliklə baş verir. Tsikloheksanda "vannanın" "kresloya" və ya əksinə baş verən keçidləri bir saniyədə milyon dəfələrlə baş verir. Belə metamorfozların baş vermosi üçün molekulların istilik hərəkətinin enerjisi kifayət edir. Konformerlərin qarşılıqlı keçidlərinin digər mənbəyi torsion (*ing.* "torsion" – "yay") adlanan xüsusi növ gərginlikdir. Bu gərginlik əvəzolunmamış həlqələrdə hidrogen atomlarının buludlarının bir-birlərini qarşılıqlı dəf etməsi və homoloqlarda əvəzedicilərin bir-birlərini dəf etməsi ilə əlaqədardır:



Aralıq tsikl molekulları, sözün əsil mənasında, "istilik rəqsi" edirlər, təbiətin göstərişi ilə qəribə klassik pozalarda sanki donurlar.

Molekullarda karbon atomlarının sayının artması ilə və orta alitsikllərdən böyüklərinə keçdikcə, mütəhərrik və keçid formaların konformasiyalarının sayı nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Misal üçün, tsikloheptanda əsas konformasiyaların sayı üçə, tsiklooktanda isə artıq yeddiyə bərabər olur:



Bu böyük həlqələrin aralıq tvist-formaları tsikloheksanda olan prinsiplərə uyğun olaraq əmələ gəlir və aşağıdakı şəkildədir:



Bitsiklik molekullar daha rəngarəng konformasiyalara malikdir. Onlarda karbon zəncirinin hər bir fraqmenti onun üçün əlverişli və gərgin olmayan formalar alır. Məs., iki beşatomlu həlqəyə malik birləşmələrdə, hər bir fraqmenti iki tsiklopentan zərfi formasında mövcud olan konformer ən davamlı olacaq:

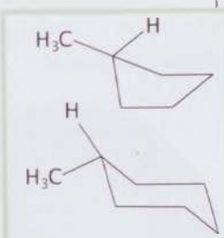


Bir molekulda eyni zamanda həm beş, həm də altıatomlu həlqə olduqda, zərf-kreslo və zərf-vanna konformasiyaları meydana gəlir:

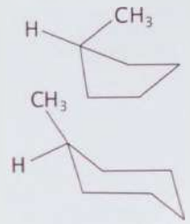


Tsiklobutan, tsiklopentan və tsikloheksanda yalnız bir stabil konformasiya (uyğun olaraq "qayıq", "zərf", "kreslo") var. Tsikldə əvəzləyici, məs., metil olduqda konformasiyaların sayı 2 dəfə artır və bir-birindən fərqli olan iki "qayıq", iki "zərf" və iki "kreslo" əmələ gəlir. Bu onunla əlaqədardır ki, verilən alttskillərdə bir davamlı formadan digərinə keçdikdə, əvəzedicinin karbon qəfəsi müstəvisinə nəzərən fəza oriyentasiyası dəyişir. Əvəzedici ya molekulun "ekvator" müstəvisində, ya da ona perpendikulyar istiqamətdə yerləşə bilər. Konformerlərin belə cütü ekvatorial (e-) və aksial (a-) adlanır.

Beləliklə, Bayerin gərginlik nəzəriyyəsindən törəmiş altsiklik birləşmələrin müasir quruluş nəzəriyyəsi karbon zəncirlərini hərəkətsiz müstəvi çoxüzlülər kimi deyil, incə fəza fiqurlar kimi təsvir edir.

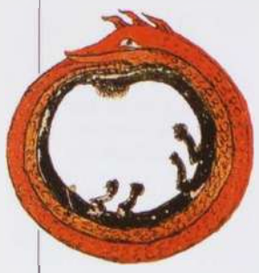


e-Konformerlər.



a-Konformerlər.

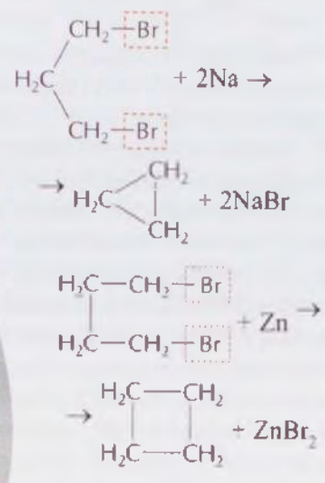
ƏLDƏ OLUNA BİLƏN KARBON HƏLQƏLƏRİ



F.A.Kekule karbon birləşmələrində tsiklin əmələ gəlməsini qeyri-adi təsvir edirdi: "Qəzəblənmiş, qıvrılmış karbon ilanı qeyzlənəndə qəddarcasına və sağalmazcasına öz quyruğunu dişləyir".

XIX əsr gənc üzvi kimya üçün bir tərəfdən onun nəzəri əsaslarının bərqərar olunması, digər tərəfdən isə tədqiqatçıların təcrübi ustalıqlarının artması dövrü idi. Məhz onda kimya elminin adı çəkilən sahəsində yeni istiqamət – üzvi sintez yarandı ki, onun da əsas vəzifəsi müxtəlif üzvi birləşmələrin sintetik alınma metodlarının öyrənilməsi oldu. Məhz XIX əsrin sonu və XX əsrin birinci yarısının kimyaçı-sintezçilərinin səyi nəticəsində sadə alitsiklərin və onların müxtəlif törəmələrinin klassik ümumi sintez metodları yaranmışdır.

Tsikloalkanların universal laborator alınma üsullarından biri qonşu karbon atomlarında halogen atomları saxlamayan dibromalkanlara qeyri-polyar həlledicilərdə natrium metalı və ya sink tozunun təsiridir:



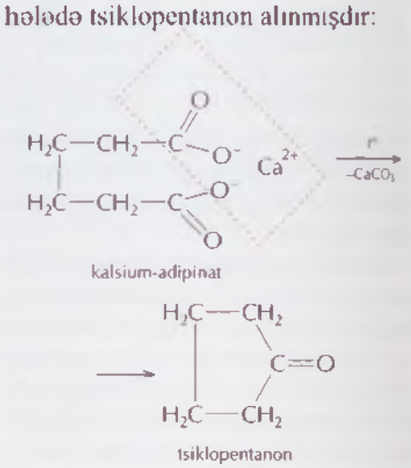
Şarl Adolf Vürts.

Bu zaman metal atomları dibromalkan molekullarından brom atomlarını qoparır ki, bu da karbon zəncirinin qapanmasına imkan yaradır. Bu üsulla prinsipcə istənilən tsikloalkanı və ya onun homoloqunu almaq olar. Bu zaman ilkin maddə kimi məlum quruluşlu dibromalkan götürülməlidir.

Bu reaksiya çevrilmə tipinə görə tsiklik karbon karkasının yaranmasına gətirib çıxaran konstruktiv prosesdir. Mahiyyətcə bu reaksiya öz-özlüyündə molekuldaxili Vürts reaksiyasıdır ("Elementüzvi kimya. Karbon + ..." məqaləsinə bax).

Alitsiklik birləşmələrin qeyri-adi və mühüm alınma üsullarından biri XX əsrin birinci yarısının üzvi sintezinin virtuozu İsveçrə kimyaçısı Leopold Stefan Rujička tərəfindən təklif olunmuşdur. Bu reaksiya həlqədə 5–34 karbon atomları saxlayan tsiklik ketonlar almağa imkan verirdi.

Alim bu problemlə 14 il məşğul olmuş və nəticədə aşkar etmişdir ki, dikarbon turşularının kalsium duzlarının quru qovulması zamanı kalsium karbonatın qoparılması baş verir, dikarbon turşusunun qalığı isə "öz-özüylə" qapanaraq alitsiklik ketona çevrilir. Bu yolla adipin turşusunun kalsium duzundan bir mərhələdə tsiklopentanon alınmışdır:



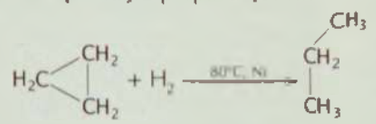
Bu üsulla İsveçrə kimyaçısı həlqədə 5–10 karbon atomu saxlayan bütün tsiklik ketonları sintez etmişdir. Ali ketonlar

ALİTSİKLLƏRİN KİMYƏVİ PORTRETLƏRİ

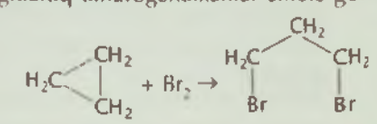
Tsikloalkanları kəşf edən alimlər kiçik və orta karbon həlqələrin kimyəvi xassələrindəki fərqləri dərhal qeyd etmişlər. Xassələrdəki bu fərqlərdən çıxış edərək və onları nəzəri cəhətdən əsaslandırmağa cəhd göstərməklə A.Bayer tsiklik molekullarda daxili gərginliklər haqqında təlim yaratdı.

Adi şəraitdə (t = 20°C, p = 1 atm) kiçik tsikloalkanlar qaz, orta-uçucu mayelər, böyükləri isə – özülü uçucu olmayan yağlar şəklindədir. Onların hamısı qeyri-polyar molekullar olduğu üçün, heç biri suda həll olmur.

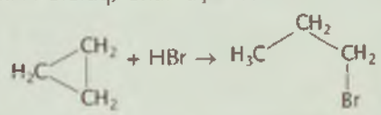
Tsikloalkanlar içərisində gərginliyi ən çox olan tsiklopropandır. Elektron buludunun itələnməsi nəticəsində o, hərfi mənada, içəridən köpür. İstənilən kimyəvi təsir zamanı həlqədəki C–C rabitəsi qırılır. Tsiklopropanla qarşılıqlı təsirdə olan maddələr, karbon həlqəsinin qırılması ilə müşahidə olunan birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Hidrogen artıq 80°C-də ən kiçik alitsikli hidrogenləşdirərək, onu xətti quruluşlu propana çevirir:



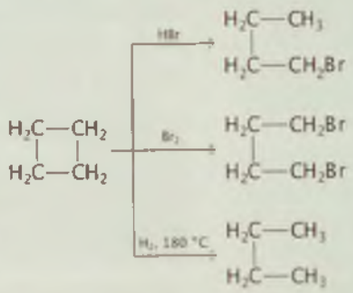
Aqressiv xlor və brom bir anda kövrək və gərgin həlqəni dağıdaraq dihalogenalkanlar əmələ gətirir:



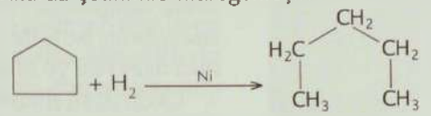
Hidrogenxlorid və hidrogenbromid tsiklopropanla elə reaksiyaya daxil olur ki, elə bil, ən sevimli dostlar olan alkenlə görüşmüşdülər. Onların molekulları karbon həlqəsinə daxil olaraq, onun açılmasına səbəb olur:



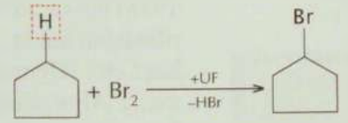
Tsiklopropanın yaxın homoloqu tsiklobutan xarakterinə görə ona oxşayır. Baxmayaraq ki, onun molekulunda daxili gərginlik azdır, onun "kimyəvi ruhunu" birləşmə həvəsi cəlb edir (bu o qədər də asan açılmır).



Orta həlqələrə keçdikcə molekulların daxilindəki gərginlikdən azad olma imkanları və nəticə etibarı ilə davamlılıqları artdığından, onlar üçün daha çox əvəzetmə reaksiyaları xarakterik olur. Belə ki, tsiklopentan t ≈ 300°C temperaturda çətinliklə hidrogenləşir:



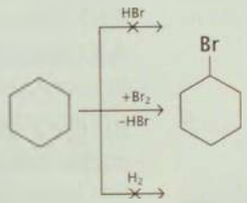
Hidrogenxlorid və hidrogenbromid ona təsir etmirlər; xlor və brom isə beşatomlu həlqəyə birləşmiş hidrogen atomlarını əvəz edir:



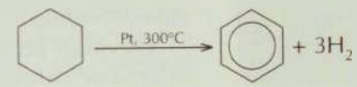
Belə tip çevrilmə alkanlar üçün xarakterikdir və əvəzolunma adlanır.

Tsikloheksan tsiklik birləşmələrin ən davamlısı olduğuna görə, onda həlqənin qırılması baş vermir. Adi oksidləşdiricilər tsikloheksana təsir etmir. Onun molekulu o qədər davamlıdır ki, t = 600°C temperatura davam gətirir. Onu qeyd etmək yerinə düşər ki, bu temperaturda əksər üzvi maddələr dağılır. Alitsiklik ailəsinin "öndəri" tsikloheksan alkanlar kimi təsirsiz və nəcibdir.

Onun üçün yalnız radikal əvəzolunma reaksiyaları xarakterikdir. Bu zaman onun molekulunun altıatomlu karkası saxlanılır:



Lakin tsikloheksan katalitik dehidrogenləşməyə məruz qalaraq daha davamlı həlqəyə – benzola çevrilir:



Tsikloheksanın özündən böyük yaxın homoloqları da (tsiklopentan və tsiklooktan) həlqənin qırılmasına qarşı çox davamlıdır.

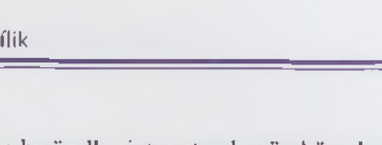


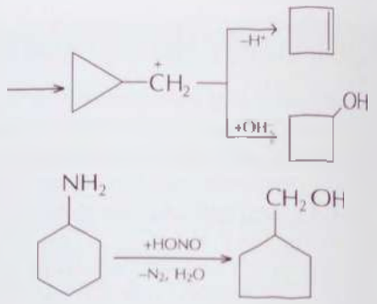
Leopold Stefan Rujička.

isə bu üsulla sintez etmək mümkün olmamışdır. Lakin alimin kəsərli ağlı onu makrotsiklik ketonların alınmasına sövq etdi. Kalsium duzlarını torium duzları ilə əvəz edərək, Rujička həlqədə 10-34 karbon atomu saxlayan bütün tsiklik ketonları sintez etmişdir. O, təbii muskusun sintetik analoqlarını, həmçinin onun təsir mənbələri olan muskonu və tsibetonu kəşf etmişdir.

Lakin üzvü sintezin imkanları atsiklik birləşmələrin alitsikliklərə çevrilmələri ilə məhdudlaşmır.

XX əsrin əvvəllərində rus kimyaçısı Nikolay Yakovleviç Demyanov (1861-1938) bir karbon tsiklinin digərinə çevrilməsinə imkan verən reaksiyalar qrupu kəşf etdi (Demyanov yenidən qruplaşması). Alim alitsiklik birli və ikili aminlərə nitrit turşusu ilə təsir edərək aşkar etdi ki, karbon həlqələri bu zaman sıxıla və ya genişlənə bilər:





Demyanov yenidən qruplaşmasından başqa onlarla oxşar reaksiyalar mövcuddur. Demək olar ki, onların hamısı məşhur kimyaçıların, məs., Hofman kimi, alimlərin adını daşıyır.

Yenidən qruplaşmalar üzvi sintez metodlar içərisində özünəməxsus yer tutur. Onlar molekulun karbon karkasını modifikasiya etməyə və daha çox tapılan birləşmələrdən daha az yayılan və az tapılan birləşmələri almağa imkan verir.

Beləliklə, bir neçə nəsil üzvi kimyaçıların yaratdıqları üzvi sintez metodları hesabına təbii və bir çox hallarda nadir tsiklik birləşmələri sintetik yolla almaq mümkün olmuşdur.

MAYKL FARADEYİN TƏSADÜFİ KƏŞFİ. AROMATİKLİK

Maykl Faradey.



Bu günə məlum olan 26 milyon üzvi maddə içərisində üzvi kimyanın inkişafına benzoldan daha çox təsir göstərmiş az sayda maddə tapmaq olar. 1825-ci ildə ilk dəfə alınmış benzol bir əsrdən çox vaxt ərzində kimyaçıların başağrısına çevrilmişdir.

Əvvəllər benzol molekulunun necə olduğunu anlaya bilmirdilər. Sonrakı onilliklər ərzində onun qeyri-adi xassələrinin izahına cəhd göstərilmişdir. Onun kəşfindən sonrakı yüz il ərzində benzola dair 1300-ə qədər məqalə dərc edilmişdir. Onun xassələrini və quruluşunu izah etmək üçün çoxlu sayda nəzəriyyələr irəli sürülsə də, onlar zamanın sınaqlarına tab gətirməmiş və yalnız kimya tarixçilərinə məlum olmuşdur.

Benzol ətrafındakı qızğın mübahisələr üzvi maddələrin quruluş nəzəriyyəsinin inkişafında az rol oynamamışdır. Benzol təkcə nəzəriyyəçilər üçün deyil, həm də praktiklər üçün lazımdır: benzoldan boyalar, dərman maddələri, partlayıcı maddələr hazırlanır. Qeyri-peşəkarlar təmiz benzolla işləməsələr də, onun törəmələri – aspirin, vanilin, efedrin bizim gündəlik həyatımıza köklü şəkildə daxil olub.

MAYKL FARADEYİN KƏŞFİ

Bir çox hallarda olduğu kimi, benzolun da kəşfində təsadüfi hadisə rol oynamışdır. XIX əsrin 10-cu illərindən başlayaraq Londonda küçələri işıqlandırmaq üçün fanarlarda işıq qazından istifadə olunmağa başlandı. Onu daş kömürün quru qovulması yolu ilə alır və yüksək təzyiq altında hermetik qablarda saxlayırdılar. Bu zaman qablarda, xüsusən də soyuq havalarda, naməlum maye yığılırdı. Faradey bu maddəni öyrənməyə başlayır və 1825-ci il mayın 18-də onu ayırır. Bu birləşmə 80°C-də qaynayırdı. Faradey bu birləşməni dondurmaq yolu ilə təmizləmişdir: 7°C-də həmin maddə ağ kristallik kütləyə çevrildiyi halda, digər qatışıqlar maye olaraq qalırdı. İyunun əvvəlində Faradey bu birləşmənin element analizini aparmış və müəyyən etmişdir ki, bu birləşmə 11,4:1 kütlə nisbətində karbon və hidrogendən ibarətdir. Faradey tərəfindən əldə edilmiş nəticələr benzolun müasir alimlər tərəfindən müəyyən edilmiş xassələrinə uyğundur:



Maykl Faradey Kral institutunda mühazirə oxuyur. Qravüra. XIX əsr.

0, 80,1°C-də qaynayır, 5,53°C-də donur və C:H = 11,9:1.

Daltonun nisbi atom kütlələrini əsas götürərək (H = 1, C = 6), Faradey bu maddə üçün düzgün olmayan C_2H formulu müəyyən etmiş və ona "bicarburet of hydrogen", yəni "ikikarbonlu hidrogen" adı vermişdir. Lakin tezliklə İsveç kimyaçısı Yakob Bertselius elementlərin nisbi atom kütlələrinin dəqiq cədvəlini dərc etdirdi (H = 1, C = 12,26). Bu cədvələ əsasən, Faradeyin kəşf etdiyi karbohidrogenin sadə formulu CH olmalı idi. Bu birləşmənin həqiqi formulu C_6H_6 isə onun molekul kütləsinin təyinindən sonra müəyyən edildi.

BENZOL AD ALIR

1832-ci ildə Yustus Libix "acı badam yağının" (benzaldehidin, C_6H_5CHO) xassələri ilə maraqlanır. Bu digərlərinə nisbətən asan əldə oluna bilən üzvi maddə idi. Həmin dövrdə kimyaçılar təbii mənbələrdən asan ayrıla bilən maddələri öyrənirdilər. Badam yağına halogenlərlə təsir edərək Libix benzoilxloridi C_6H_5COCl və benzoilbromdi C_6H_5COBr almışdır. Bu birləşmələrin su ilə reaksiyası məlum benzoy turşusunu C_6H_5COOH verirdi: $C_6H_5COBr + H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + HBr$.

Libix benzaldehidin digər törəmələrini də almışdır. Bütün bu çevrilmələrdə C_7H_5O atomlar qrupu dəyişməz qalırdı. Libix bu qrupu – benzoy turşusunun radikalını benzoil adlandırmışdı.

Tezliklə alman kimyaçısı Eylxard Miçerlix (1794-1863) benzoy turşusunu sönməmiş əhənglə (CaO) birlikdə qızdıraraq Faradeyin "ikikarbonlu hidrogeni" ilə eyni olan spesifik xoşagəlməyən iyə malik maye almışdır. Qızdırıldıqda benzoy turşusu dekarboksilləşməyə (*lat.* "de" – "ayrılma", "silinmə", "carbo" [carbonis] – "kömür" və oxygenium – "oksigen") məruz qalır, başqa sözlə, karbon dioksi-



Qaz lampası.



Benzol nüvəsi – "kimya mövzusunda" çəkən rəssamların ən sevimli süjeti.

Eylxard Miçerlix.



din ayrılması baş verir: $C_6H_5COOH \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_6 + CO_2$. Ayrılan karbon dioksid, reaksiya gedişində əhənglə birləşir. Miçerlix alınmış karbohidrogenin formulunu düzgün olaraq C_6H_6 kimi müəyyən etmiş və ona benzin adı vermişdir. Libix bu adı uğursuz hesab edirdi, çünki azotun bir çox üzvi (onlar arasında çoxlu sayda alkaloidlər var; məs.: strixnin, xinin, kofein) və qeyri-üzvi (hidrazin) birləşmələrinin adlarında da *-in* şəkilçisi var idi. Mayenin yağlıtəhər olmasına görə Libix *-ol* şəkilçisinə malik adlandırma təklif etmişdir (*lat.* "oleum" – "yağ"). Bu adlandırmanı da düzgün hesab etmək olmazdı: çünki *-ol* şəkilçisi spirtlərə aiddir (etanol, butanol və s.). Buna baxmayaraq, "benzol" sözü rus və alman dillərində saxlanıldı. İngilislər və amerikalılar isə bu karbohidrogeni "benzin" (benzene) adlandırırlar.

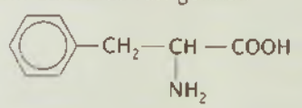
YAVADAN BENZOLA KİMİ

"Benzol", "benzoy turşusu", "benzaldehid" adlarında eyni "benz" kökü vardır. Bu kökün yaranma tarixi çox maraqlıdır. Cənub-Şərqi Asiyada, Yava və Sumatra adalarında qırmızı-qəhvəyi rəngdə qatran ifraz edən ağac bitir. Onun yanması zamanı xoş iy müşahidə edilir. Orta əsrlərdə ərəb tacirləri satmaq üçün bu qatranı Avropaya gətirirdilər. Tacirlər özləri ona yava buxuru deyirdilər; ərəb dilində bu qatran "luban cavi" (Yavadan olan buxur) kimi səslənirdi.

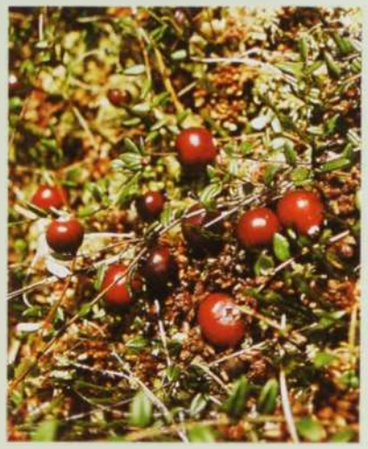
Avropalılara birinci "lu" hecası fransız və italyan dilindəki "li" və "la" artiklərini xatırladırdı. Bu səbəbdən onlar bu maddəni "lu bancavi", sonradan "lu" artiklini ataraq sadəcə "bancavi" adlandırdılar. Bu söz getdikcə dəyişikliyə uğrayaraq "bendcami", "bendcoin" və nəhayət, XVIII əsrin ortalarından "benzoin" kimi səsləndi.



Həmin vaxt C_6H_5CO atomlar qrupu benzoil, C_6H_5 qalığı ilə fenil adlandırıldı. Hər iki adlandırmadan bu gün də istifadə edilir. "Fenil" sözü öz mənşəyini libix benzolunun adının dəyişdirilməsi cəhdlərinin birindən götürmüşdür. 1835-ci ildə fransız kimyaçısı Oqüst Loran (1807-1853) C_6H_6 karbohidrogeni üçün "fen" (*yun.* "feno" – "işıqlandırıram") adını təklif etdi. Benzol parlaq alovla yanmasına baxmayaraq, bu adlandırma ona verilmədi. Lakin bu ad bəzi üzvi birləşmələrin – fenolun, fenantrenin, fenilalaninin və tərkibində C_6H_5 qrupu saxlayan bir çox birləşmələrin adlarında rast gəlindi.



Fenilalanin.





Benzoy turşusu (C_6H_5COOH) əksər meyvələrdə olur: o, əsasən mərsin və quşüzümü giləmeyvələrində çox olur.

HƏLQƏNİN TARİXÇƏSİ

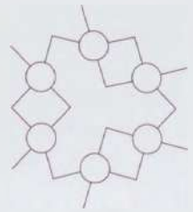
Formuluna görə benzol güclü doymamış birləşmədir: C_6H_{14} heksan doymuş karbohidrogeninə nisbətən onda səkkiz hidrogen atomu çatmır. Lakin buna baxmayaraq benzol və ona yaxın olan maddələr üçün birləşmə (karbon atomlarının "doyması") reaksiyaları xarakterik deyil. O, bromlu suyu rəngsizləşdirmir, hansı ki, C_6H_6 formuluna və $CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$ quruluşuna malik karbohidrogen adi şəraitdə adı çəkilən reaksiyaya daxil olur. Benzol molekulunu hidrogen və ya halogen atomları ilə çox çətinliklə doydurmaq olur. Misal üçün, benzolun xlorla reaksiyası $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ intensiv ultrabənövşəyi şüalanmanın təsiri ilə baş verir. Hidrogen isə benzola yüksək təzyiq və temperaturda katalizator iştirakında birləşərək tsikloheksan C_6H_{12} əmələ gətirir.

Eyni zamanda benzolda və digər aromatik birləşmələrdə hidrogen atomları başqa atomlar və ya atom qrupları ilə nisbətən asan əvəz oluna bilir. Belə ki, nitrolaşma zamanı hidrogen atomları NO_2 qrupları ilə, sulfolaşmada SO_3H qrupları ilə, katalizator iştirakında baş verən halogenləşmədə halogen atomları ilə, alkilləşmədə (Fridel-Krafts reaksiyaları, misal üçün $C_6H_6+C_2H_5Cl \rightarrow C_6H_5-C_2H_5+HCl$) – alkil radikalları ilə əvəz olunurlar.

Bu və digər təcrübi məlumatlara istinad edərək bir çox tədqiqatçılar XIX əsrin ortalarında benzol molekulunun quruluşu haqqında bəzi fərziyyələr irəli sürmüşlər. Bu sahədə alman kimyaçısı Fridrix Avqust Kekule daha çox uğur qazanmışdır. O belə nəticəyə gəlmişdir ki, üzvi birləşmələrdə hər bir karbon atomu dörd "yaxınlıq vahidinə" (yəni dörd valentlidir), hidrogen atomları isə bir "yaxınlıq vahidinə" malikdir.

1865-ci ildə Kekule Paris elmi cəmiyyətinə benzolun formulunu tsiklik quruluş şəklində təqdim etmişdir. O, dairələrlə karbon atomlarını, xətlərlə isə onlar arasındakı valent rabitələrini işarə etmişdir.

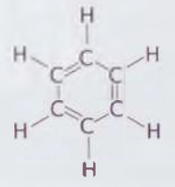
Elə həmin ildə Kekule benzol molekulunu altıbucaqlı təqdim edərək, onu benzol həlqəsi (nüvəsi) adlandırmışdır. Yekun olaraq C_6H_6 empirik formulu qrafik formula çevrildi, kimya elmi isə daha bir kəşflə zənginləşdi. Onun köməyilə üzvi maddələrin bir çox sinif birləşmələrinin quruluşunu və onların kimyəvi çevrilmə imkanlarını müəyyənləşdirmək mümkün oldu.



Kekulenin benzol molekulunun quruluşu üçün ilkin təsəvvürü.

BENZOL BİR, QURULUŞLAR ÇOX

Kekule formulu benzol və digər aromatik birləşmələrin bir çox kimyəvi xassələrini izah etsə də, bütün problemləri həll edə bilmədi. Belə ki, molekulda karbon-karbon ikiqat rabitələrin mövcudluğu bu maddəyə müxtəlif reagentlərin, misal üçün, bromun birləşməsi haqqında təsəvvür yaradır (alkenlərlə analoji olaraq).



YUXUDA EDİLMİŞ KƏŞF

Kekule inandırmağa çalışırdı ki, benzolun quruluşunu o sobanın qarşısında kürsüdə dincələrkən yuxusunda görmüşdür. Bu kəşfdən 25 il sonra alman kimyaçıları "Benzol bayramı"nı qeyd edəndə, Kekule benzolun quruluşunun yaranmasını aşağıdakı kimi təsvir edirdi:

"...Mənim laboratoriyam döngədə yerləşirdi və hətta gündüzlər ora qaranqlıq olurdu. Bütün gününü laboratoriyada keçirən kimyaçı üçün bu maneə deyildi. Mən öz "Dərsliy"im üzərində işləyirdim. Lakin mənə nə isə mane olurdu. Mənim fikirlərim haralardasa dolaşırdı. Mən kürsünü sobaya tərəf çevirib yuxuladım. Atomlar mənim gözlərim qarşısında rəqs etməyə başladı. Eyni bir obrazın təkrarlanmasından yorulmuş nəzərlərim müxtəlif formalı və daha böyük ölçülü fiqurlara yönəldi. Uzun saplar tez-tez yaxınlaşaraq iki ilan kimi bir-birinə sarılırdı. Axı bu nədir? Onlardan biri öz quyruğundan yapışaraq gülünc şəkildə gözlərim qarşısında dövr edirdi. Mən birdən yuxudan ayıldım və gecənin qalan hissəsini hipotezimdən çıxan nəticələrin öyrənilməsinə həsr etdim".

İlk baxışdan bunlar sadə görünür: Rəqs edən atomlar hər kəsin yox, ancaq uzun müddət onlarla bağlı problemləri tədqiq edən şəxsin yuxusuna girə bilərdi. Kekulenin kəşfi ağır elmi işin nəticəsidir. Uzun illər o sutkada 3-4 saat yatardı. O xatırlayırdı: "Mən bir yuxusuz gecəni hesaba almırdım, yalnız iki və üç yuxusuz gecə keçirəndə bir işlə məşğul olduğumu zənn edirdim". Təəccüblü deyil ki, məhz, qısamüddətli istirahət zamanı böyük kəşf yarandı.

"MEYMUN BENZOLU"

1886-cı ilin sentyabrında Berlində həmin dövrün ən məşhur kimya jurnalı olan "Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft"-ı ("Alman Kimya Cəmiyyətinin məruzələri") təqlid edən jurnala həsr edilmiş təbiətşünasların qurultayı keçirilirdi. Adı çəkilən jurnalın üz qabığında "Deutschen" sözü əvəzinə "Durstigen" çap edilmişdir ki, bunun da nəticəsində jurnalın adı "Susamış kimyaçılar cəmiyyətinin məruzələri", başqa sözlə, "kimyaçılar - içki həvəskarları cəmiyyəti" kimi oxunurdu.



"Alman Kimya Cəmiyyətinin hesabatları" jurnalının titul vərəqi. 1886-cı il.

Avqust Kekule. "Dahi kimyaçılar kitabı"ndan. Karikatura. 2-ci cild. 1929-cu il nəşri.


BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

NEUNZEHNTER JAHRGANG.

BERLIN.

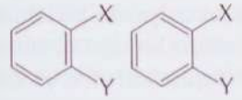


Jurnalda hazırcavab cənab Findiqin "Benzolun quruluş məsələləri" adlı məqaləsi dərc edilmişdi. Bu məqalə faktiki olaraq Tilenin ikiqat rabitə ilə birləşmiş karbon atomlarındakı "qalıq" valentliklər prinsipini qabaqlayırdı. Müəllif yazırdı: "Müxtəlif elmi istiqamətlər bir-birinə kömək etməlidirlər. Mən aşkar etdim ki, zoologiya karbon atomlarının xassələrini başa düşmək üçün əla köməkçi ola bilər. Karbon atomunun dörd kimyəvi yaxınlıq vahidinə malik olduğu kimi, meymunlar ailəsinin nümayəndələri də onlara müxtəlif əşyaları əldə etmək üçün və bir-birlərinə yapışmaqda köməkçi olan dörd ətrafa malikdir. Fərz edək ki, bu ailənin 6 nümayəndəsi, məs., Macacus cynocephaluslar bir-birlərilə növbəli olaraq ya bir, ya da iki ətrafla birləşərək həlqə əmələ gətirir. Onda biz Kekulenin altıbucaqlı benzolu ilə analogiyanı müşahidə edərik.

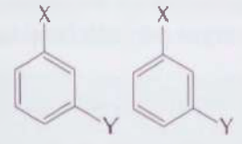
Yuxarıda adı çəkilən ənlər meymunları dörd ətrafdan başqa, həm də quyruğa malikdirlər. Onda bu halda onlar quyruqlarının hesabına həlqədə başqa cür də birləşə bilərlər. Elə düşünmək olar ki, Macacus cynocephalus ilə karbon atomu arasında oxşarlıq var. Bu halda karbon atomunun da quyruğu vardır və o, normal valentlik hesab olunmasa da, rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edə bilər. Quyruğun (mən bunu, "qalıq quyruq qanunu" adlandırdım) iştirakı ilə əmələ gələn həlqə birinci həlqədən fərqlənir".

Beləliklə, hər bir meymunun üç ətrafı növbələşən təkqat və ikiqat rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edir, dördüncüsü isə birvalentli qalıqların (hidrogen atomlarının) birləşməsinə sərf olunur. Quyruqlar isə üç əlavə rabitə kimi çıxış edir. Deyilənlər bütövlüklə Tilenin nəzəriyyəsi ilə üst-üstə düşsə də, ondan 13 il əvvəl söylənmişdir.

Lakin işıq və katalizator iştirakı olmadan, xlor və brom reaksiyaya daxil olmayaraq, benzolda həll olurlar. Bundan başqa, Kekulenin formuluna görə iki X və Y əvəzedicilərinə malik benzol törəmələrinin hər biri üçün ikiqat rabitələrin və əvəzedicilərin qarşılıqlı vəziyyətinə görə iki quruluş mövcud olmalıdır:



orto-"izomerlər"



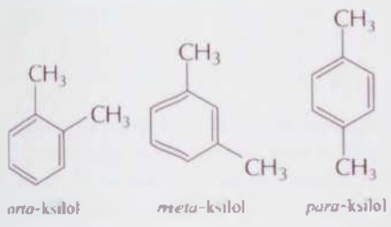
meta-"izomerlər"

Lakin təcrübə bunu təsdiqləmir: hər bir halda yalnız bir *-orto* və bir *-meta* izomer mövcuddur.

Problemi müxtəlif üsullarla həll etməyə cəhd göstərilmişdir. Kekule ehtimal edirdi ki, həlqədə ikiqat rabitələr daimi yerlərini dəyişirlər ("sosilyasiya" edirlər) və ciddi dəqiq vəziyyətə malik deyillər. Bu hipotez yuxarıdakı quruluşlar üçün yalnız biz izomerin mövcud olmasını izah edə bilirdi:

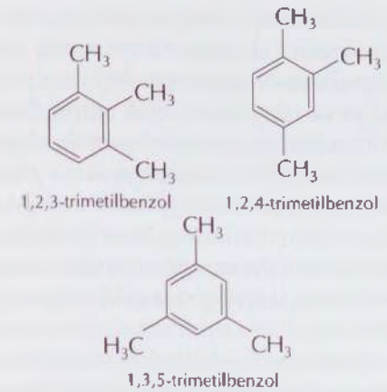


Kekulenin tsiklik quruluşu bir neçə eyni və ya müxtəlif əvəzedicilər üçün mümkün izomerlərin sayını qabaqcadan söyləməyə imkan verirdi. Misal üçün, üç ədəd dimetil-benzol:



orto-ksilol *meta*-ksilol *para*-ksilol

və trimetil-benzol mövcuddur:



1,2,3-trimetilbenzol 1,2,4-trimetilbenzol

1,3,5-trimetilbenzol

Bir çox alimlərə kimyəvi rabitələrin "ossiliyasiyası" haqqındakı hipotez çox qəribə görünürdü. Bu səbəbdən onlar benzol üçün simmetrik və "ossilyasiyaya" ehtiyacı olmayan digər formullar təklif edirdilər. Bütün bu quruluşlarda altı karbon atomundan hər biri valentlərdən üçünü bir-birləri ilə olan rabitəyə və hidrogenlə olan rabitəyə sərf edirdi. Problem isə karbon atomunun dördüncü valentliyidir. 1867-ci ildə alman kmyaçısı Adolf Klaus (1840-1900) benzol formulunun yeni variantını təklif etdi. Bu formulda hər bir karbonun dördüncü valentliyi həlqənin mərkəzində kəsişirdi.

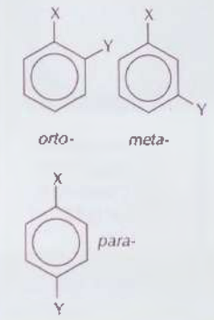


1887-ci ildə ingilis kimyaçısı Henri Eduard Armstronq (1848-1937) oxşar quruluş təklif etdi.

Lakin bu quruluşda "artıq" rabitələr Klausdakı kimi cüt-cüt doymurdular. Onlar müəllifin hesab etdiyi kimi, bütün həlqə boyunca "bərabər və simmetrik" paylanırdılar. Lakin bu quruluş benzola mənşəcə yaxın birləşmələrin, məs., naftalinin quruluşunu izah edə bilmirdi.

1899-cu ildə alman kimyaçısı Fridrix Karl Yohan Tile (1865-1918) ikiqat rabitə ilə birləşmiş karbon atomlarının "qalıq" (parsial) valentliklər prinsiplərini yaratdı.

Əvəzedicilərin benzol nüvəsindəki vəziyyətindən asılı olaraq *orto-*, *meta-* və *para*-izomerlər mövcuddur.







Sıxılmış qazları saxlamaq üçün qab ("termos") – Düar qabı.

Həmin vaxt artıq növbələşən karbon-karbon ikiqat rabitəyə malik birləşmələrin özünəməxsusluğu və qəribəliyi nəzər-diqqəti cəlb edirdi. Belə birləşmələri qoşulmuş birləşmələr adlandırırdılar. Tilenin nəzəriyyəsinə görə, qonşuluqda yerləşən "qalıq" valentliklər (onlar qırıq xətlərlə göstərilirdi) birbirlərini doydurur, uyğun karbon atomları isə reaksiyaya girmə qabiliyyətlərini itirir.

Belə quruluşda qalıq valentliklər mövcud olmur və bu səbəbdən Tileyə görə benzol üçün birləşmə reaksiyaları xarakterik deyil. Bütün rabitələr eyniqiymətlidir. Bu isə o deməkdir ki, hər hansı "ossilyasiya" daxil etməyə ehtiyac yoxdur.

Benzol molekulu üçün təklif olunan hər bir quruluş formulunun öz üstünlükləri və çatışmazlıqları var idi. Aydındır ki, alimləri bu qane etmirdi və onlar yeni formullar axtarışında idilər. Az adam inanırdı ki, belə birləşmələr mövcud ola bilər. Lakin yüzilliklər keçdikcə onların əksəriyyəti sintez edildi və məlum oldu ki, alınmış maddələr benzoldan xassəcə bu və ya digər şəkildə fərqlənir.

NEÇƏ BENZOL OLA BİLƏR?

C_6H_6 nədir? İstənilən kimyaçı fikirləşmədən deyər ki, benzol. Axı niyə? Başqa karbohidrogenlər kimi, C_6H_6 birləşməsinin izomerləri mövcud olmalıdır, özü də heç də benzola oxşamayan (onların sayı 217-dir). Bəs benzolun neçə valent izomeri mövcuddur, yəni elə izomerləri ki, onları atomlara toxunmadan yalnız bu atomlar arasındakı rabitələri yenidən paylaşdırmaqla bir-birinə çevirmək olar. Benzolun bütün valent izomerlərində hər bir karbon atomu yalnız bir hidrogen atomu ilə birləşmişdir. Bu quruluşlardan bəziləri hələ XIX əsrdə təklif olunmuşdur. Ən məşhurları isə Kekule (1) və Düar benzollarıdır (2).

İngilis fiziki və kimyaçısı Ceyms Düar (1842-1923) 1867-ci ildə Edinburqdakı Kral Cəmiyyətinin iclasında "Fenil spirtinin oksidləşməsi və doymamış karbohidrogenlərin quruluşunu əyani şəkildə nümayiş etdirən mexaniki qurğu haqqında" məhazirə ilə çıxış etmişdir. Onun qurğusu çöp və kürələrdən ibarət idi. Öz ixtirasının potensial imkanlarını nümayiş etdirmək məqsədi ilə alim "Kekule benzolunun" və daha bir neçə izomerlərin modelini quraşdırmışdır. Onlardan biri (2) sonradan "Düar benzolu" adlandırılmışdır (bəzi kimyaçılar bu birləşmənin məhz bu quruluşa malik olduğunu hesab edirdilər). Düzdür, Düarın özü heç vaxt iddia etmirdi ki, onun hansısa modeli "əsil" benzolun quruluşunu əks etdirir.


(1)

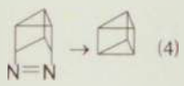

(2)

Nəzəri cəhətdən C_6H_6 formulunun 6 valent izomeri mövcud ola bilər. Deməli, Kekulenin (1) və Düarın (2) quruluşlarından başqa hələ dörd quruluş mövcud olmalıdır.

Bir çox onilliklər Kekule quruluşundan başqa bütün quruluşlar reallıqda mövcud olmayan "kağız izomerlər" hesab olunurdular. Lakin 1962-ci ildə Medisondakı (ABŞ, Viskonsin ştatı) universitetin əməkdaşları E.E.Van Tamelen və S.P.Pappas üç ədəd üçlü butil – $C(CH_3)_3$ əvəzedicisinə malik benzolun dietil efirindəki məhlulunu ultrabənövşəyi şüalandırmaya məruz qoyaraq, əvəzediciləri nəzərə almasaq, (2) quruluşuna malik birləşmə sintez etmişlər. Alınmış rəngsiz maye 200°C temperaturda 15 dəqiqə qızdırılmaqla ilkin maddəyə çevrilirdi. Beş il sonra K.E.Viltsbax Argon Milli laboratoriyasının (ABŞ, İllinoys ştatı) kimya bölməsinin əməkdaşları ilə birlikdə benzolu ultrabənövşəyi şüa ilə şüalandıraraq benzvaleni (3) sintez etmişdir.

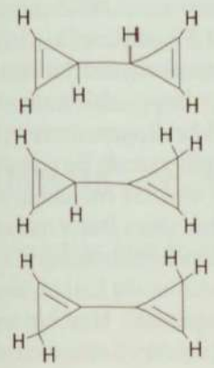

(3)

1973-cü ildə Kolumbiya (Nyu-York ştatı) şəhərindəki universitetin kimya fakültəsinin əməkdaşları Tomas Kats və Nensi Ekton benzvalenin azotörəməsini ultrabənövşəyi işıqla şüalandırmaqla (eyni zamanda qızdırmaqla) prizmanı (4) almışlar:

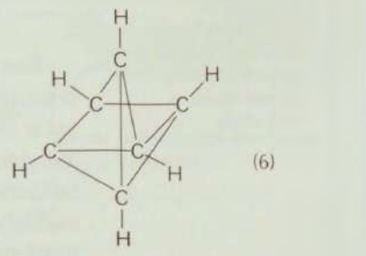

(4)

Bu birləşməyə onun quruluşunu təklif edən üzvi kimyaçı Albert Ladenburqun (1842-1911) şərəfinə "Ladenburq benzolu" adı verilmişdir. Bu benzol sırf fərziyə hesab olunurdu. Prizmanda karbon-karbon rabitələri arasındakı bucaq ənənəvi tetraedrik bucaqdan (misal üçün, doymuş karbohidrogenlərdə) o qədər fərqlənir ki, onun molekulu benzola nisbətən 377 kC/mol artıq enerjiyə malikdir. Bu enerji etan molekulundakı karbon-karbon rabitəsinin qırılma enerjisindən çoxdur. Bununla belə prizman otaq temperaturunda davamlıdır, 90°C-də isə 11 saat ərzində yarım parçalanır.

1989-cu ildə Hyuston universitetinin (ABŞ, Texas ştatı) əməkdaşları U.E.Billups və M.M.Heyli bitsiklopropenilin mümkün olan hər üç izomerini sintez etməyə nail olmuşlar.


(5)

Benzvalen, prizman və bitsiklopropenilin Düar benzolu kimi rəngsiz mayelərdir. Billups və Hellinin işlərindən sonra kimyaçılar belə hesab edirdilər ki, benzolun axırıncı valent izomeri bitsikloprop – 2-enil (5) alınmışdır. Bu səbəbdən 1991-ci ildə Amerika kimyaçısı İ.Qutman ingilis şəhəri Kenterberdə yerləşən Kral məktəbinin tələbələri üçün oxuduğu benzol haqqındakı məhazirədə qeyd edirdi ki, bu birləşmənin daha dörd valent izomeri var, onlardan axırıncısı az əvvəl sintez edilmişdir. Lakin tələbələrdən biri soruşanda, haradan məlumdur ki, benzol daxil olmaqla cəmi 5 belə izomer mövcuddur, o cavab verə bilməmişdir. Öz laboratoriyasına qayıtdıqda Qutman bu məsələni araşdırmaq qərarına gəlir və riyazi hesablamalara başlayır. Nəticədə məlum olmuşdur ki, nəzəri cəhətdən benzolun altıncı (axırıncı) valent izomeri (6) də mümkündür.

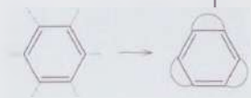

(6)

Əslində izomerin mümkünlüyü haqqında hələ 1966-cı ildə Buxarest Politexnik İnstitutunun əməkdaşı Aleksandr Balaban tərəfindən bu fikir söylənilmişdir. "Rumıniya kimya icmalı" jurnalında tədqiqatçı (6) quruluşuna dair məqalə dərc etdirir. Müəllif onu, yəqin ki, zarafatla "Benzmöbiusstripan" adlandırmışdır. Bu adda benzo, möbiussun məlum həndəsi quruluşu və ingilis sözü strip – "lent", "zolaq" öz əksini tapmışdır.

Əgər axırıncı valent izomerinin klassik modelini qursaq, onda düzgün olmayan oktaedrin əks tərəflərində yerləşmiş iki karbon atomu dördüzlü həlqənin mərkəzindən keçən ən uzun rabitə ilə birləşməlidir. Lakin bu rabitə o qədər uzun olmalıdır ki, belə quruluş həqiqətdə mövcud ola bilsin. Bir sözlə, (2-4) quruluşları da uzun müddət sırf fərziyə hesab edilirdi.

MÜASİR AROMATİKLİK NƏZƏRİYYƏSİ

XIX əsr alimləri yalnız Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsindən çıxış etdikləri üçün benzol molekulunun bütün sirlərini öyrənə bilməmiş və aromatiklik anlayışını dəqiq müəyyən edə bilməmişlər. O zaman tərkibində benzol nüvəsi saxlayan istənilən üzvü maddə molekulu aromatik hesab olunurdu. Lakin artıq XX yüzilliyin əvvəllərində benzolun xassələrinə oxşar xassələrə malik, ancaq benzol nüvəsinə malik olmayan aromatik birləşmələr kəşf edilmişdir. Bu maddələrin sayı gündən-günə artırdı və bu səbəbdən üzvi kimya bu və ya digər maddənin aromatikliyinin dəqiq kriteriyalarını müəyyənləşdirməyə ehtiyac duyurdu.


Tile benzolu.

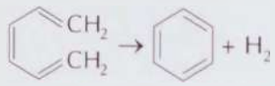
Artıq Kekule benzolun və mənşəcə ona yaxın olan digər birləşmələrin xassələrini ümumiləşdirmiş və ilk kimyəvi kriteriya müəyyən etmişdir. Bu kriteriyaya görə aromatik birləşmələr müxtəlif reaksiyalarda asanlıqla əmələ gələ bilir və oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı davamlıdırlar. Bundan başqa, onlardakı tərtibli rabitədə birləşmə reaksiyaları



İki dəfə Nobel mükafatı laureatı amerikalı alim Laynus Karl Polinq (1901-1994) 1931-1934-cü illərdə molekulların quruluşunun öyrənilməsi və təyini üçün kvant-mexaniki nəzəriyyə işləyib hazırladı və atom orbitallarının hibridləşməsi və rezonans quruluşun olması ideyasını irəli sürdü.

çətin baş verir (həlqəyə birləşmiş hidrogen atomlarının digər atomlar və ya funksional qruplarla əvəz olunması əksinə rahat baş verir).

"Aromatiklik" anlayışının bərqərar olunmasına dair atılmış növbəti addım maddənin nəcib birləşmələr ailəsinə məxsusluğunun quruluş kriteriyasının daxil edilməsi idi. Alimlər müəyyən etmişlər ki, əgər həlqə müstəvidirsə və həlqədəki bütün karbon-karbon rabitələrinin uzunluğu bərabərdirsə və 0,136-0,143 nm ($1\ nm = 10^{-9}\ m$) intervalında dəyişirsə, tsiklik molekulu aromatik hesab etmək olar. Aromatik birləşmələrin digər bir əlaməti də aşkar edilmişdir: ikiqat rabitələrə malik xətti molekulun həlqədə qapanması zamanı enerjinin azalması müşahidə olunur. Proses istiliyin ayrılması və molekulun stabilləşməsi ilə müşahidə olunur.



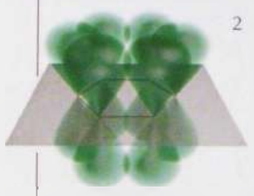
Benzolun və tsikloheksenin hidrogenləşmə reaksiyalarını öyrənərkən alimlər aşkar etdilər ki, benzol kekulenin ehtimal etdiyindən də davamlıdır. Belə ki, tsikloheksenin (həlqədə bir ikiqat rabitəyə malikdir) tsikloheksana kimi hidrogenləşməsi zamanı 119,7 kC/mol istilik ayrılır.

Onda söyləmək olardı ki, benzol üç ikiqat rabitəyə malik olduğundan, onun hidrogenləşməsi zamanı $119,7 \cdot 3 = 359,1$ kC/mol istilik ayrılmalıdır. Lakin həqiqətdə 150,7 kC/mol istilik ayrılır. Enerjinin hesablanmış qiymətilə təcrübi qiyməti arasındakı fərq benzol molekulu üçün stabilləşmə enerjisi adlandırılmışdır.

Quruluş nəzəriyyəsinin sonrakı inkişafı yeni bölmənin – kvant kimyasının və molekulların elektron quruluşu haqqında təlimin yaranmasına gətirib çıxardı. 1931-ci ildə alman fiziki və nəzəri kimyaçısı Erix Hükkel (1896-1980) aromatiklik haqqında həmin dövr üçün məlum olan bütün nəzəri təsəvvürləri ümumiləşdirən yeni əsər dərc etdirir. Məbz burada sonradan alimin adını daşımış kvant-kimyəvi qayda ifadə olunmuşdur: delokallaşmış (həlqədə bərabər paylanmış) π-elektronlar sisteminə malik yalnız müstəvi tsiklik molekul aromatikdir. π-elektronların sayı $4n + 2$ ifadəsi ilə müəyyən olunur, burada $n = 0, 1, 2, 3...$



1



2

Benzolda σ-rabitələr (1) və π-rabitələr (2) sistemi.

Hükkelin daxil etdiyi kriteriyalar aromatikliyin simvolu kimi benzol molekulu üçün aparılmış kvant-kimyəvi hesablamalara əsaslanırdı. Beləliklə, benzolun aromatikliyi ilə onun molekulunda 6 π-elektronundan ibarət qapalı sistemin ($n = 1$) mövcudluğu arasındakı asılılıq ciddi izahını tapdı. Aydın oldu ki, benzol üçün təklif olunmuş bütün qrafik formullardan yalnız Kekuleninkini daha düzgün hesab etmək olar. Lakin müəyyən edildi ki, "aromatik öndərin" molekulunda daimi yerini dəyişə bilən (osilliyasiya edən) ikiqat və təkqat rabitələr deyil, təkqat rabitələrə malik altıatomlu karbon karkası və bütün molekul üçün ümumi olan π-rabitə sistemi mövcuddur. Bu halda bütün karbon–karbon rabitələrinin uzunluqları bərabərdir, onların tərtibi isə 1,5 bərabərdir.

Kvant kimyasının və üzvi birləşmələrin elektron quruluşu haqqındakı təsəvvürlərin sonrakı inkişafı hibridləşmə nəzəriyyəsinin yaranmasına gətirib çıxardı. Bu nəzəriyyəyə görə qeyri-adi benzol molekulu σ- və π-rabitələr sistemindən ibarət mükəmməl konstruksiya hesab olunurdu.

Benzol molekulunda karbon atomları sp^2-hibrid halındadır. Hər bir karbon atomu 3 ədəd sp^2-hibrid orbitalına malikdir. Bu hibrid orbitallarının hesabına karbon atomları bir-birləri ilə və hidrogen atomları ilə təkqat rabitə ilə birləşir.

Molekulun karbon qəfəsini təşkil edən π-sistemi bu yolla əmələ gəlir. Həlqə müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdə hər bir karbon atomunun hibridləşməyə məruz qalmamış dördüncü p-orbitalı yerləşir. Bu orbitalların hamısı qarşılıqlı

örtülərək, benzol həlqəsini ortadan dəlib keçən π-sistemini yaradırlar.

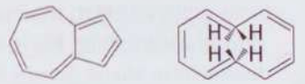
Benzol molekulunun özü isə buterbrodu xatırladır. Aromatik həlqənin elektron təsviri benzolun bütün qeyri-adi xassələrini izah edir. Hükkel nəzəriyyəsi quruluşca benzola oxşamayan birləşmələrin aromatikliyini qabaqcadan söyləməyə imkan verdi.

1934-cü ildə Hükkel öz qaydasını aromatik xassələri çoxdan məlum olan beş və altüzvlü heterotsikllərə – furana, tiofenə, pirrola və piridinə tətbiq etdi. Məlum oldu ki, bu maddələrin molekullarında, benzolda olduğu kimi, altıelektronlu qapalı π-sistem mövcuddur. Beşüzvlü həlqələrdə bu sistemin yaranmasında heteroatomun (oksigen, azot, kükürd) cütləşmiş elektronları iştirak etdiyi halda, altüzvlü halqalarda belə elektron cütü π-sistemə daxil olmur. Bütün bu heterotsikllər benzolun izoelektron analoqlarıdır.



Furan. Tiofen. Pirrol. Piridin.

Hükkelin qaydası təkcə aromatikliyin təyinində indikator rolunu oynamır, həm də onun köməyilə azulen və 10-annulen kimi qeyri-adi karbohidrogenin aromatik xarakterlərini də izah etməyə imkan verir:

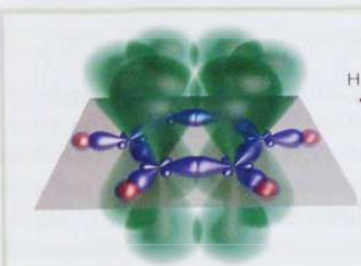


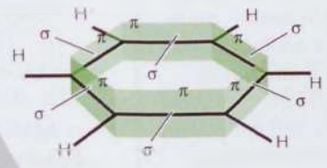
Onların müstəvi tsiklik molekulları 10 elektronlu sistemə malikdir ki, bu da kvant-kimyəvi qaydaya və n=2 olduqda $(4n + 2)$ qaydasına uyğundur.

Beləliklə, Kekulenin nəzəri uzaqgörənliyi, aromatik birləşmələri öyrənən tədqiqatçıların çoxilik zəhmətləri və Hükkelin kvant-kimyəvi hesablamaları nəinki benzol molekulunun sirlərinə yiyələnməyə, həmçinin aromatiklik anlayışının bərqərar olunmasına və onun digər tsiklik quruluşlara tətbiq edilməsinə imkan yaratdı.

Müasir kimya ədəbiyyatlarında aromatik nüvənin π-sistemi çevrə ilə göstərilir:







Benzol molekulunun quruluşunun müasir təsəvvürləri.

AROMATİK NÜVƏNİN ÇEVRİLMƏLƏRİ

AROMATİK İSTEHKAM

XX əsrin 30-cu illərində Erix Hükkelin məşhur aromatik kriteriyalarının bərqərar olunmasından sonra, benzol molekuluna tədqiqatçılar altı ədəd karbon qülləsinə və karbon-karbon təkqat rabitələri və əlavə olaraq π-elektron sistemi ilə möhkəmləndirilmiş altıbucaqlı qala divarlarına malik istehkam kimi baxırdılar.

Aromatiklik nəzəriyyəsi benzolun xassələrinin öyrənilməsinə və onun "kübarsayaq" davamlığının izah edilməsinə imkan yaratdı.

Həqiqətən benzol çox davamlıdır: havasız şəraitdə o, 800°C temperatura davam gətirir. Bu da bir çox üzvi maddələr üçün xarakterik deyil. Benzol üçün əsasən aromatik nüvədəki (aromatik nüvəyə birləşmiş) hidrogen atomlarının əvəzolunması ilə müşahidə olunan çevrilmələr xarakterikdir. Lakin bu da çox vaxt asan baş vermir.

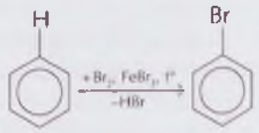
Hətta kimyəvi "işğalçılar" olan xlor və brom molekulyar istehkamı birinci

Erix Armand Artur Yozef Hükkel (1896-1980).

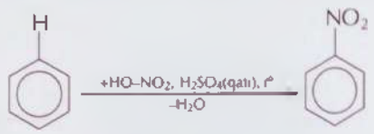




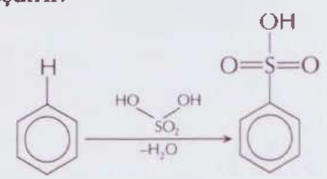
həmlədən ələ keçirə bilmirlər: adi şəraitdə onlar yalnız benzolda həll ola bilirlər. Reaksiyanın baş verməsi üçün halogen molekulları aktivləşdirilməlidir. Bu isə katalizatorların susuz dəmir(III) və alüminium halogenidlərin köməyilə baş verir.



Qatı nitrat turşusu da benzola zəif təsir göstərir. Nitrolaşma reaksiyası sulfat turşusu iştirakında qızdırmaqla baş verir:

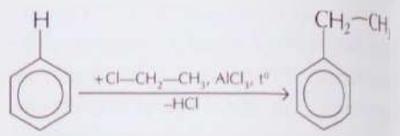


Qatı sulfat turşusunun özü isə benzolu hətta otaq temperaturunda belə sulfolaşdırır.

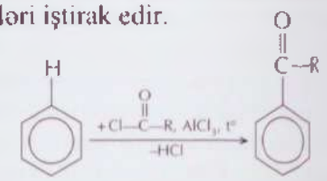


Benzol molekuluna halogen atomlarının, nitro və sulfoqrupların belə daxiletmə üsulları XIX əsrin 60-cı illərindən məlumdur.

1877-ci ildə fransız üzvi kimyaçısı Şarl Fridel (1832-1899) amerikalı həmkarı Ceyms Meyson Kraftsla (1839-1917) birlikdə benzol molekulundakı hidrogen atomlarını alkil və asil qrupları ilə əvəz olunmasına imkan verən sintetik metod işləyib hazırlamışlar. Fridel-Kraftsa görə, alkilləşmə reaksiyasının mahiyyəti benzolun katalizator – susuz alüminium xlorid iştirakında qızdırmaqla xlor və ya bromalkanlarla qarşılıqlı təsirindən ibarət idi.

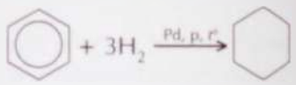


Fridel-Kraftsa görə asilləşmə aktivləşmə ilə olan eyni şəraitdə və eyni katalizatorun iştirakı ilə baş verir, lakin halogenidalkanların əvəzinə reaksiyada karbon turşularının davamlı xloranhidridləri iştirak edir.



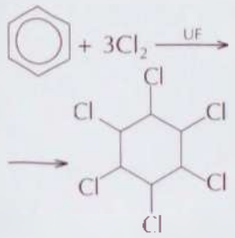
Fridel-Krafts reaksiyası kimyaçılar üçün benzol molekulunun karbon skeletinin modifikasiyasının universal metoduna çevrilməklə yanaşı, əvəzolunmuş benzolları və aromatik ketonları sintez etməyə imkan verdi.

Beləliklə, nəcib benzol və onun çoxsaylı homoloqları üçün hidrogen atomlarının əvəz olunması reaksiyaları daha çox xarakterikdir. Lakin məlum oldu ki, bu birləşmələr üçün çox rabitələrdə baş verən birləşmə reaksiyaları da yad deyil. Aromatik "öndərin" kimyəvi xassələrindəki ikililiyi və mürəkkəbliyi kimyaçılar hələ XIX əsrdə aşkar etmişdilər. Artıq onda məlum oldu ki, müəyyən şəraitdə benzol digər doymamış birləşmələr kimi, çoxqat rabitələrdə baş verən birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Lakin bu reaksiyaların mexanizmi (məs., xlorlaşmanın alkenlərdə baş verən birləşmə reaksiyalarının mexanizmindən köklü şəkildə fərqlənir. Bu reaksiyalar içərisində ilk olaraq benzol və onun homoloqlarının katalitik hidrogenləşməsi kəşf edildi:



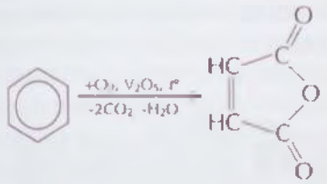
–R – alkil qrupu.
–COR – asil qrupu.
Alkilləşmə – molekula alkil qrupunun daxil edilməsidir.
Asilləşmə – molekula asil qrupunun daxil edilməsidir.

Ultrabənövşəyi şüalanmanın təsirilə benzol molekuluna da xlor birləşə bilər. Divardeşən topa oxşar olaraq, xlor molekulunun dissosiasiyasından əmələ gəlmiş aktiv xlor atomları benzol istehkamının π-sisteminə hücum edir. Belə kimyəvi hücum zamanı xlor atomları altıbucaqlı qalanın karbon qüllələrində davamlı mövqe tutur:

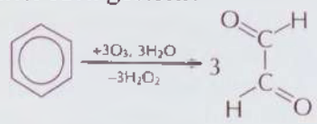


Bu reaksiya zamanı aromatik quruluşun dağılması və benzolun heksaxlortsikloheksana (heksaxloran) çevrilməsi baş verir.

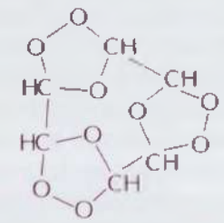
Benzolun hava oksigenilə katalitik oksidləşməsi nəticəsində bəzi polimerlərin və dərman maddələrinin alınmasında xammal olan doymamış malein turşusunun anhidridi əmələ gəlir:



Benzola ən dağıdıcı təsiri güclü oksidləşdirici ozon göstərir:



Bu reaksiya molekulun karbon skeletinin tam dağılmasına gətirib çıxarır. Ondan ancaq qəlpələr – üç mol dialdehid qlioksal qalır. Bu reaksiya ozonidin alınması mərhələsindən keçir:





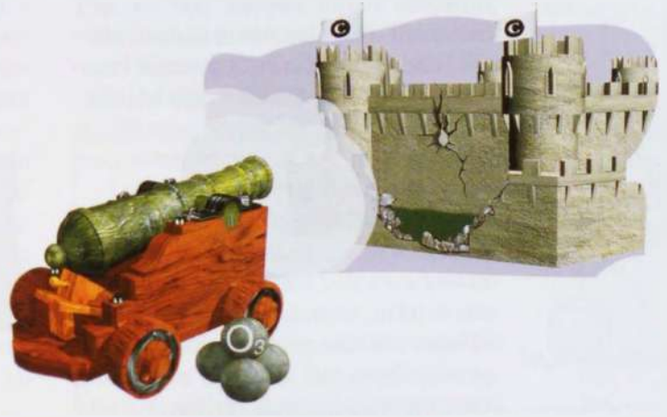
Benzolun yanması. Onun parlaq alovu nazik farfor fincanın divarından görünür.

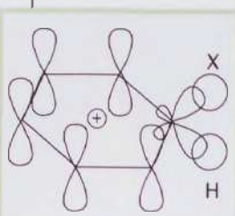
ELEKTROFİL ƏVƏZOLUNMA

Aromatik karbohidrogenlərdə əvəzolunma reaksiyalarının sxemi hələ XIX əsrdə məlum idi, lakin belə kimyəvi çevrilmələrin necə baş verdiyi məlum deyildi. Yalnız XIX əsrin birinci yarısında, molekulların klassik quruluş nəzəriyyəsinin mövcud olduğu və kimyəvi çevrilmələrin nəzəri əsaslarının qoyulduğu vaxtda, aromatik sırada əvəzolunma reaksiyalarının mexanizmi haqqında təlim yarandı.

Elektrofil əvəzolunma kimya ədəbiyyatlarında qısaca olaraq S_E ilə işarə olunur.







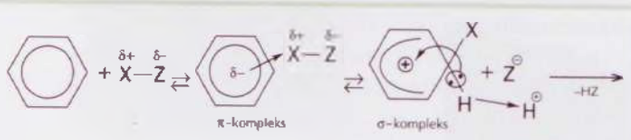
σ-kompleksin elektron quruluşu.

Karbon atomlarının hibridləşmədə iştirak etməyən elektronları, maksimum elektron sıxlığı həlqə müstəvisinin aşağı və yuxarı hissələrində müşahidə olunan vahid π-sistem əmələ gətirdiklərindən benzol molekulu davamlıdır. Lakin bu artıq elektron sıxlığı benzol molekuluna tam və ya qismən müsbət yükə malik hissəciklərin – elektrofillərin həmləsini asanlaşdırır.

Bu tip reaksiyaların mexanizminin tədqiqi göstərdi ki, birinci mərhələdə elektrofil-hissəcik benzol nüvəsinə həmlə edərək iki müstəqil hissəcikdən ibarət aralıq molekulyar aqreqat π-kompleks əmələ gətirir. Elektrofil bu kompleksə benzol molekulunun π-elektron buludu ilə qarşılıqlı təsiri hesabına birləşir. Bu səbəbdən başlanğıc mərhələdə elektrofil əvəzolunma dönərlidir. Lakin yüksək temperaturda və katalizator iştirakında elektrofil hissəciyin həmləsi başqa cür nəticələnir: benzol nüvəsinin aromatikliyi pozulur və aralıq birləşmə σ-kompleks əmələ gəlir.

Bu müsbət hissəcik ona görə belə adlanır ki, elektrofil aromatik sistemə daxil olarkən, karbon atomlarının bir ilə σ-rabitə əmələ gətirir.

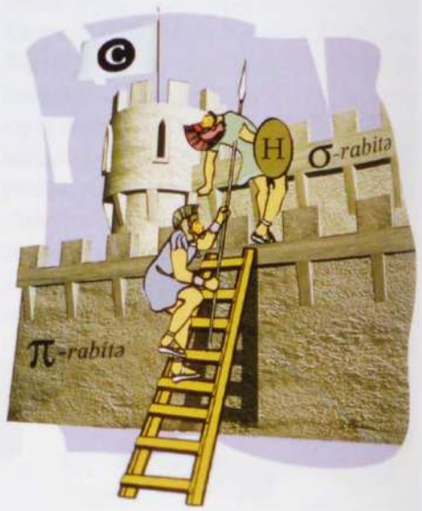
Nəticədə həlqədə π-elektronların sayı dördə bərabər olur, həlqə müsbət yüklənir, karbon atomlarından biri isə hibridləşmə halını dəyişir ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Elektrofil əvəzolunmanın üçüncü mərhələsində protonun (H^+) qopması hesabına aromatik π-sistem bərpa olunur.

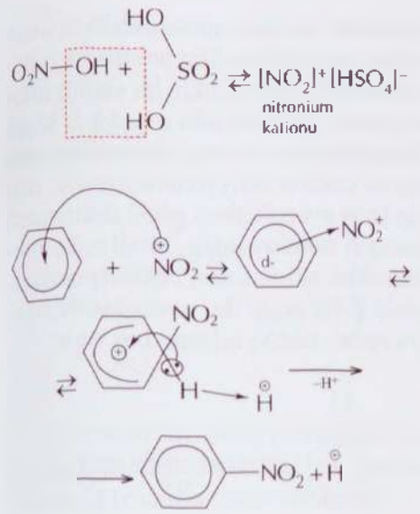


Elektrofil əvəzolunma (S_EAr) mexanizmi.



Fridel-Kraftsa görə alkilləşmə və asilləşmə reaksiyaları da analoji mexanizmlərə malikdir. Nitrolaşma isə başqa cür baş verir. Bu proses heç bir polyarlaşma tələb etmir, çünki qatı sulfat və nitrat turşusundan ibarət qarışıqda qüvvətli elektrofil - nitronium kationu mövcuddur:





ORTO-, META-, PARA-...

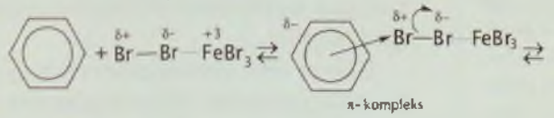
Benzol molekulunda hidrogen atomlarının hamısı eyni qiymətlidir və həmlə edən elektrofil üçün fərqi yoxdur, o hansı yer tutacaq. Lakin hər hansı bir əvəzediciyə malik benzol nüvəsi özünü başqa cür aparır. Əvəzedicinin mövcudluğu π-sisteminin elektron buludunu deformasiyaya uğradaraq onun simmetriyasını və altıatomlu həlqədə C–H rabitələrinin eyni qiymətliliyini pozur. Bu zaman molekulda mövcud əvəzediciyə görə üç müxtəlif vəziyyət yaranır. Onlar *orto-*, *meta-* və *para-* kimi işarə olunurlar.

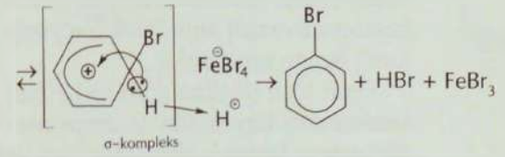
Elektrofil reagentlərin benzolun homoloqları ilə qarşılıqlı təsiri oriyentasiya qaydaları adlanan müəyyən qanunauyğunluqlara tabedir. Mahiyyətcə bu qaydalar yol hərəkəti qaydalarına bənzəyir. Burada hərəkətin istiqamətini və təbiətini əvəzedici-qrup müəyyən edir və nizamlayır. Belə qruplar oriyentantlar adlanır və iki yerə bölünür:

1) *I növ əvəzedicilər:* –OH, –OR, –OOCR, –SH, –SR, $–NH_2$, –NHR, $–CH_3$, $–CH_2R$, $–CH_2R$, $–CR_3$, –Hal; bu əvəzedicilər həmlə edən hissəcikləri *orto-* və *para-* vəziyyətlərə yönəldir.

BENZOLUN BROMLAŞMA MEXANİZMİ

Bu sxem prosesdə katalizatorun rolunu başa düşməyə kömək edir. Dəmir 3-bromid brom molekulunu polyarlaşdıraraq onu elektrofil hissəciyə çevirir:

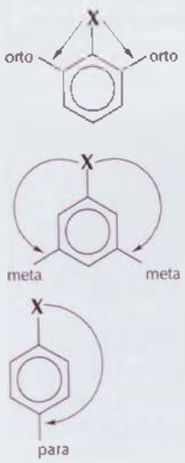






2) *II növ əvəzedicilər:* $–SO_3H$, $–NO_2$, –CHO, –COR, –COOH, –CN, $–CCl_3$, $–NH_3^+$. Bu növ əvəzedicilər həmləni *meta-* vəziyyətə yönəldir.

I növ əvəzedicilərin aromatik nüvəyə təsiri iki əks elektron effektləri ilə müəyyən olunur. Benzol nüvəsilə əvəzedici arasında təkqat rabitə boyunca karbon atomu və əvəzedici qrupun elektromənfilikləri fərqi hesabına yaranan *induktiv effekt* təsir göstərir. Bir qayda olaraq, elektron sıxlığı əvəzedici qrupa tərəf



Kimya ədəbiyyatlarında *Hal* simvolu ilə halogenləri işarə edirlər.

Kimya ədəbiyyatlarında 1-ci növ əvəzedicilər *orto-para-*, 2-ci növlər isə *meta-* əvəzləyicilər adlanır.

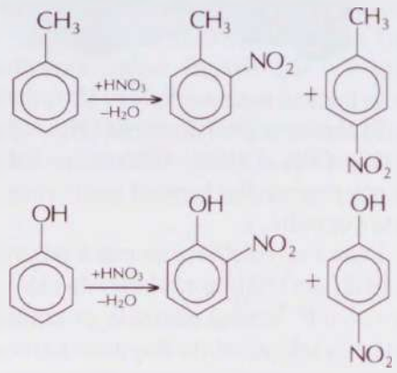
yönəlmişdir (bu hadisə mənfi induktiv effekt adlanır – I). Lakin əksər əvəzedici atomların (oksigen, azot, kükürd) elektron cütləri vardır və onlar nüvənin π-sisteminə qismən nüfuz edərək elektron sıxlığını artırır. Belə effektə *mezomer effekt* deyilir.

Birinci növ əvəzedicilərin nüvəyə göstərdiyi mezomer effekt həmişə müsbətdir (+M). Aromatik nüvə bu effektin hesabına əvəzedicinin "elektron yorğanını" özünə tərəf çəkir.

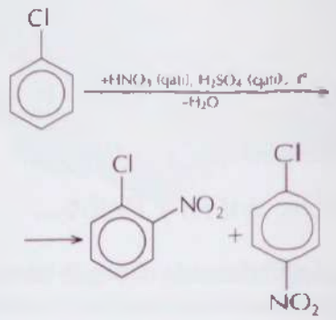
Əgər təsir gücünə görə +M effekt I effektindən böyük olursa, *orta-para-*oriyentant benzol nüvəsinin elektron sıxlığını artırır və bu səbəbdən o donor əvəzedici olur.

Lakin deformasiyaya uğramış π-sistemindəki karbon atomlarında bu sıxlıq qeyri-bərabər artır və benzol nüvəsinin *orto-* və *para-* vəziyyətlərində qismən mənfi yüklər yaranır.

Belə əvəzedicilər aromatik sistemdə elektron sıxlığını artıraraq π-sistemin davamlılığını azaldır və bununla da elektrofilin *orto-* və *para-* vəziyyətlərə həmləsini asanlaşdırır. Hidroksibenzolun (fenolun) və metilbenzolun (toluolun) xlorlaşma, nitrolaşma və alkilləşmə reaksiyalarını buna misal göstərmək olar:



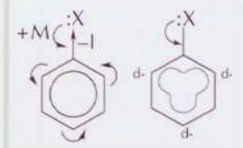
Bununla yanaşı I növ əvəzedicilər arasında elələri vardır ki, onların –I effekti təsir gücünə görə +M effektdən üstündür. Bu halda nüvədə elektron sıxlığı azalır və o, elektrofilin həmləsinə çətinliklə məruz qalır. Lakin bu azalma *orto-* və *para-* vəziyyətlərdə o qədər də böyük olmadığından əvəzedici elektrofilləri yenə də adı çəkilən vəziyyətlərə yönəldir. Belə tip I növ əvəzedicilərə güclü elektromənfi halogen atomları aiddir. Misal üçün, xlorbenzolun nitrolaşması benzolla müqayisədə çətin getsə də, əvəzolunma *orto-* və *para-* vəziyyətlərdə baş verir:



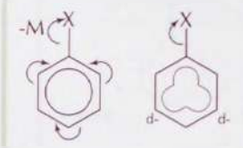
Təsirinə görə ikili xarakterə malik I növ əvəzedicilərdən fərqli olaraq *meta-*oriyentantlar daha ciddi təsirə malikdir. Onların hamısı elektron akseptorlarıdır və nüvədə elektron sıxlığını azaldır. Belə təsir əvəzedici qrupun güclü –M effekti ilə əlaqədardır.

Nəticədə benzol istehkamının keçilməzliyi artır – elektrofil əvəzolunma reaksiyalarında molekulların aktivliyi azalır. Lakin II növ əvəzedicilər *meta-*vəziyyətlərə daha meyllidirlər və bu vəziyyətlərdə qismən mənfi yüklər yaranır. Məhz, bu vəziyyətlərə də elektrofillərin həmlələri yönəlir.

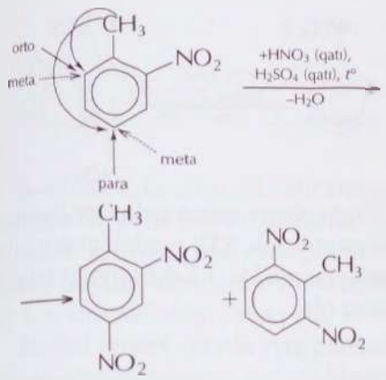
Əgər aromatik istehkamın divarları yaxınlığında iki əvəzedici-oriyentant olarsa, onda elektrofil həmlənin nəticələri qeyri-adi olar. Bəzən bu qruplar benzol nüvəsinə birgə təsir göstərərək, bir-birlərinin effektlərini gücləndirirlər. Bu prosesə *birgə* oriyentasiya (razılaşdırılmış oriyentasiya) deyilir:



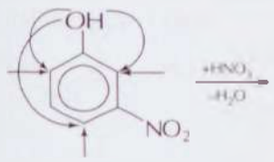
1-ci növ əvəzedicilərin iştirakında benzol nüvəsindəki elektron sıxlığının paylanması.

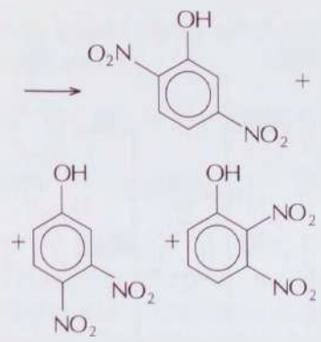


2-ci növ əvəzedicilərin iştirakında benzol nüvəsindəki elektron sıxlığının paylanması.



Lakin onlar bir-birlərilə rəqabət də apara bilərlər və bu halda elektron donoru qalib gəlir (*rəqabət* oriyentasiyası):





Aromatik karbohidrogenlərin xassələrini və molekullarının quruluşunu bilməklə, kimyaçılar bu sinif birləşmələrin istənilən çevrilmələrini apara bilərlər. Və indi, üzvi kimyanı öyrənən istənilən şəxs benzol istehkamının planını dəqiq qura və "hərbi əməliyyatın" nəticələrini əvvəlcədən söyləyə bilər.

BENZOL VƏ ONUN PADŞAHLIĞI

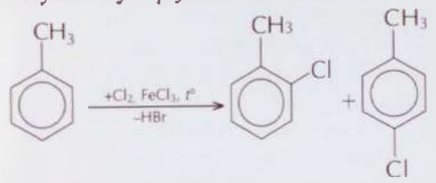
Benzola bənzər bütün aromatik birləşmələrin ədadı – benzol xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən üzvi birləşmələr aləminə yol açır. Bu sinif maddələrin molekullarının qurulmasında təbiət benzol nüvəsini əsas blok kimi istifadə etmişdir.

Aromatik sıranın hər hansı bir molekulunun modelini qurma üsullarından ən sadəsi benzol nüvəsinə birləşmiş hidrogen atomlarının karbohidrogen radikalları ilə və ya müxtəlif funksional qruplarla əvəz edilməsidir. Bu yolla benzolun halogenli törəmələrinin fenolun, aromatik spirtin, karbon turşusunun, nitrobirləşmənin, aminin molekulunun modelini qurmaq olar.

Aromatik "öndərin" yaxın qohumları onun homoloqları – alkilli törəmələridir. Onların benzol nüvəsində bir və ya bir neçə hidrogen atomlarının əvəzinə doymuş radikallar (metil-, etil- və s.) durur.

Benzolun ilk və ən sadə homoloqu metilbenzoldur (toluol). Metilbenzolu daş kömür qatranından və neftin benzin fraksiyasından alırlar.

Quruluşu ilk baxışdan benzola oxşasa da, toluolun özünə məxsus kimyəvi xassələri vardır. Toluolun xlorlaşması əvəzolunmuş benzol nüvəsindəki ümumi oriyentasiya qaydalarına tabe olur:

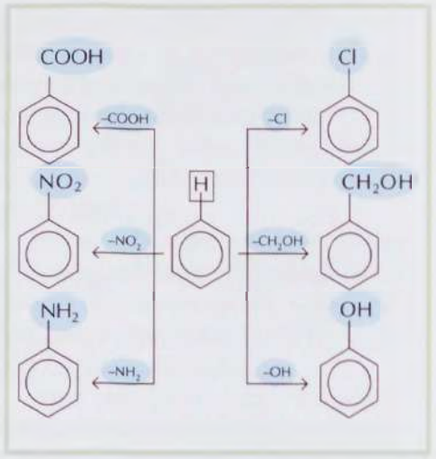


Bu karbohidrogenin bromlaşması isə fərqli şəkildə baş verir. Böyük ölçülü brom atomu metil qrupunun yanına sığış-

Benzol yüksək işıqsındırma əmsalına malikdir.

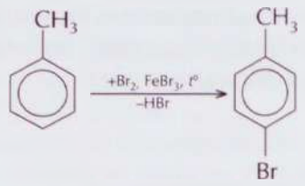


Benzol molekulunda hidrogen atomunun funksional qrupla əvəz edilməsinin sxemi.

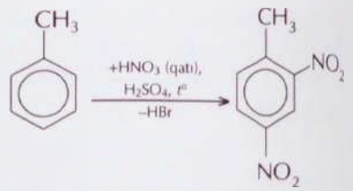


CH_3 Qədim dövrlərdən Kolumbiya şəhərinin Tolu şəhərindən xoş ətirli balzam gətirilirdi. Bu balzamı həmin yerlərdə bitən ağacların qatranından əldə edirdilər. 1838-ci ildə ondan toluol $C_6H_5CH_3$ aldılar. Sonradan məlum oldu ki, təmiz halda alınmış "aromatik" maddələrin bir çoxu, o cümlədən benzol və toluol xoş iyə malik deyil. Lakin "aromatik" adı bu sinif maddələrin adlarıyla kök salmışdır.

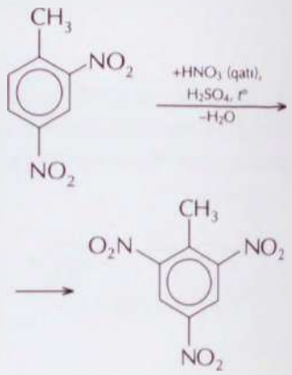
madığından, reaksiya məhsulu para-bromtoluol olur:



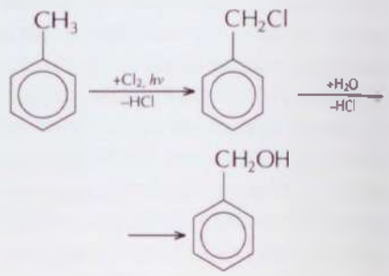
Toluol kimyasında mühüm yeri nitrolaşma reaksiyası tutur. Bu reaksiya benzola nisbətən asan baş verir. Hətta duru nitrat turşusu onu *orto-* və *para-* vəziyyətlərdə nitrolaşdırır, qatı sulfat və nitrat turşusundan ibarət qarışıqdan istifadə etdikdə 2,4-dinitrotoluolu almaq olur:



Əgər oleum iştirakında nitrollaşmanı davam etdirsək, XIX əsrdən məlum olan partlayıcı maddə – 2,4,6-trinitrotoluolu almaq olar:



Əgər toluolun xlorlaşma şəraitini dəyişsək və benzol nüvəsindəki katalitik halogenləşmə əvəzinə metil qrupundakı hidrogen atomunun xlorla əvəz olunmasını aparsaq, benzilxloridi alarıq.



benzil spirti

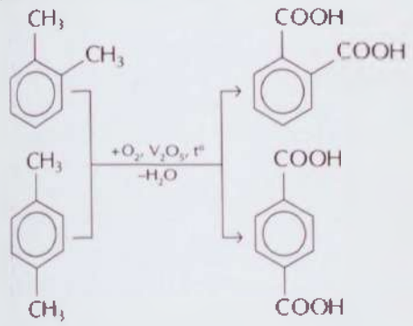
Benzilxloridi hidroliz etdikdə, benzil spirti alınır. Benzil spirtindən ətriyyatda gül ətrini verən maddə kimi istifadə edirlər.

Toluolun natamam oksidləşməsi nəticəsində benzolun daha bir mühüm törəməsi – benzoy turşusu alınır:

Beləliklə, toluoldan müxtəlif kimyəvi çevrilmələr yolu ilə halogenbenzollar, aromatik spirtlər, nitrobirləşmələr və karbon turşuları siniflərinə aid benzolun bir çox törəmələrini almaq olar.

Benzol molekulunda eyni zamanda iki hidrogen atomunun metil radikalı ilə əvəz olunması üç ədəd izomer dimetilbenzol (ksilol) verir.

Bu homoloqların natamam katalitik oksidləşməsi zamanı benzoldikarbon turşuları (ftal turşuları) alınır:



Onlardan 1,2-benzoldikarbon turşusu (ortoftal turşusu) ftalein indikatorlarının və boyaların – fenolftaleinin, fluorestseinin, eozinin alınmasında, 1,4-benzoldikarbon turşusu isə (tereftal turşusu) sintetik lifin – lavsanın ("Üzvi aləmin nəhəngləri", "Polimerlər" məqalələrinə bax) alınmasında xammaldır.

Benzol molekulunda hidrogen atomunun xlor atomu ilə əvəz olunması nəticəsində xlorbenzol alınır. Halogenalkanlardan və halogenalkenlərdən fərqli olaraq xlorbenzolun reaksiya qabiliyyəti az aktivdir. Benzol nüvəsilə birləşmiş xlor atomunun digər atom və ya atom qrupları ilə əvəz olunması çox çətinliklə baş verir. Yüksək temperaturda və təzyiqdə katalizator iştirakında xlorbenzol qələvilə qarşılıqlı təsirdə olaraq hidroksibenzola (fenola) çevrilir:

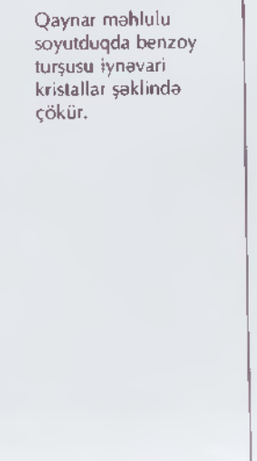


Hidroksibenzol üzvi maddələrin böyük sinfinin – fenolların ilk nümayəndəsidir. Tərkibinə görə spirtlərlə oxşar olan fenollar xassəcə onlardan fərqlənirlər. İstənilən fenolun başlıca əlaməti – OH qrupunun benzol nüvəsilə birbaşa birləşməsidir.

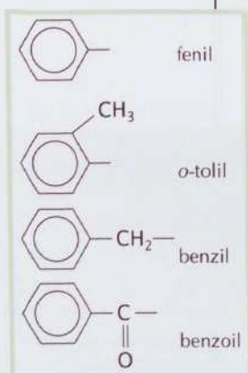
Əgər benzol nüvəsi və OH qrupu arasına metilen radikalı – CH_2 qrupu yerləşdirsək, fenol aromatik spirtə (benzil spirtinə) çevrilir.

İlk dəfə hidroksibenzolu (fenolu) daş kömür qatranından 1834-cü ildə Fridlib Ferdinand Runqe almışdır. Uzun illər məhz daş kömür qatranı fenolun alınmasında xammal olmuşdur.

Fenol asanlıqla aromatik nüvəyə birləşmiş hidrogen atomlarının əvəz olunması reaksiyalarına daxil olur. Bu hidroksil qrupunun benzol nüvəsinə elektrodonor təsirilə izah olunur. Bu səbəbdən fenol bromlaşma zamanı dərhal 2,4,6-tribromfenola (artıq miqdar brom götürüldükdə



Qaynar məhlulu soyutduqda benzoy turşusu iynəvari kristallar şəklində çökür.



Bəzi radikalların adları.

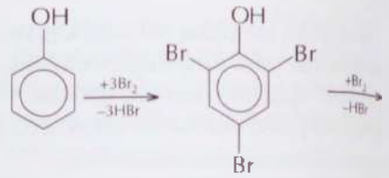
BENZOY TURŞUSU

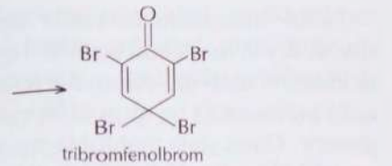
Əlkimyaçı Andreas Libaviy qatranların quru qovulması zamanı parlaq rəngli ipəkvari kristalların əmələ gəlməsini müşahidə etmişdir. Sonralar müəyyən edildi ki, bu benzoy turşusudur – C_6H_5COOH. Benzoy turşusu soyuq suda pis, isti suda isə yaxşı həll olur. Turşunun özü və onun mürəkkəb efirləri bir çox efir yağlarının (məs., qərənfil yağlarının) və balzamlarının tərkibinə daxildir. Mərsin və quşüzümü giləmeyvələrinin tərkibində benzoy turşusu olduğundan onlar çürüməyərək uzun müddət saxlanıla bilir. Məsələ ondadır ki, benzoy turşusu çürüməyə səbəb olan ziyanverici bakteriyaları məhv edir. Bu xassəsinə həm də toksik olmadığına görə benzoy turşusunu yeyinti sənayesində konservant kimi meyvə şirələrinə, souslara, cemlərə, alkoqolsuz içkilərə əlavə edirlər.

Fenol asanlıqla oksidləşir və polimerləşir. Bu zaman onun rəngi, rəngsizdən qırmızı-qəhrayı rəngə keçir.

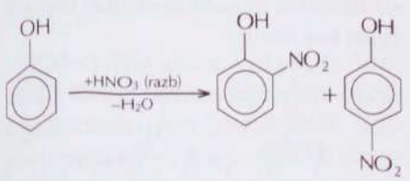


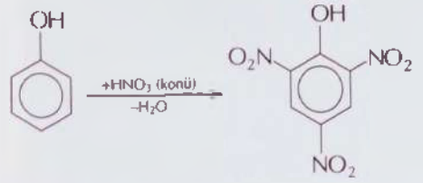
dördüncü brom atomu nüvəyə birləşir və tribrom fenol brom əmələ gəlir) çevrilir. Hətta duru nitrat turşusu belə onu nitrolaşdırır:





Qatı sulfat və nitrat turşusundan ibarət qarışıqdan istifadə etdikdə isə 2,4,6-trinitrofenol (pikrin turşusu) alınır:





FENOLLAR

Fenollar sinfinin ən sadə nümayəndəsi bütün sinfə ad verən C_6H_5OH birləşməsidir. Fenol xarakterik iyli, soyuq suda pis həll olan rəngsiz kristallik maddədir ($t_{ər}$ = 41°C). Dəriyə düşdükdə, o yanıqlar əmələ gətirdiyindən fenolla ehtiyatlı davranmaq lazımdır.

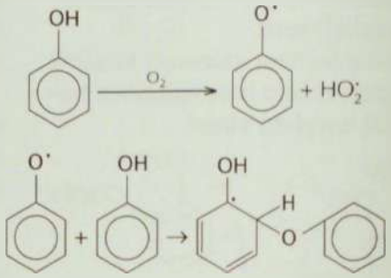
Fenolun mənbəyi daş-kömür qatranıdır. Fenol məhz ilk dəfə 1934-cü ildə ondan ayrılmışdır. Hal-hazırda fenolu benzol və propilendən kumol üsulu ilə alırlar. Bu üsul 1940-cı illərdə sovet kimyaçısı Rudolf Yuriyeviç Udris (1899-1949) tərəfindən Pyotr Qavriloviç Sergeyev (1885-1957) və Boris Dmitriyeviç Krujalov (1906-1961) ilə birlikdə işlənib hazırlanmışdır. Yeni reaksiya onlar tərəfindən kəşf olunmuş və öyrənilmişdir.

Kimyəvi xassələrinə görə fenol benzoldan və spirtlərdən fərqlənir. O zəif turşudur və uzun müddət onu karbol turşusu adlandırmışlar. Fenol bakterisid təsirə malikdir; o ən inadkar bakteriyaları və mikroskopik göbələkləri məhv edir. Bu səbəbdən onun 5%-li sulu məhlulunu otaqların dezinfeksiyasında istifadə edirdilər.



Benzoldan fərqli olaraq fenol oksigenlə asan oksidləşir. Havada saxladıqda sərbəst radikalların alınması ilə müşahidə olunan oksidləşmə nəticəsində onun rəngsiz kristalları əvvəlcə çəhrayı, sonra isə moruğu rəngə boyanır:

Pyotr Qavriloviç Sergeyev (1885-1957).



Bu reaksiyalar nəticəsində əlvan rəngli polifenollar əmələ gəlir. Fenolun antioksidləşdirici xassəsi bu reaksiyalara əsaslanır (onu bəzi boyalara, məs., quaşa əlavə edirlər ki, bu da ona özünəməxsus iy verir).

Fenol asanlıqla bromlaşır. Belə ki, bromlu suyun təsirindən ağ rəngli 2,4,6-tribromfenol çöküntüsü ayrılır. Fenolun digər keyfiyyət reaksiyası onun dəmir 3-xloridlə olan reaksiyadır. Bu zaman xarakterik bənövşəyi rəng müşahidə olunur. 2,4,6-tribromfenolun bismut duzu, tibbdə kseroform adlanır. Hələ XIX yüzillikdə bu maddə bakterisid kimi istifadə edilirdi. O, həmçinin antiseptik Vişnevski məlhəminin tərkibinə daxildir. Bu məlhəmdən indi də çibanların müalicəsində geniş istifadə edilir.

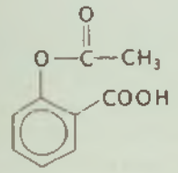
Fenolu qatı sulfat və nitrat turşularının qarışığı ilə işlədikdə 2,4,6-tribromfenolun – pikrin turşusunun sarı kristalları əmələ gəlir.

Bu ad ona acı dada malik olmasına görə verilmişdir (*yun.* "pikros" – "acı"). Pikrin turşusu – əlvan-sarı rəngli kristal maddədir. XIX əsrdə ondan yun, ipək və dəri boyası kimi istifadə edilmişdir. Sonradan pikrin turşusunun partlayıcı xassələri də aşkar edildi. Birinci dünya müharibəsində onu trotillə birlikdə mərmilərin içərisinə doldururdular. Düzdür, sonra bundan imtina edildi. Məsələ onda idi ki, fenoldan fərqli olaraq bu maddə mərminin səthi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq detonasiya qabiliyyətli dəmir pikrat duzu $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Fe$ əmələ gətirirdi. Döyüş sursatlarının uzunmüddətli saxlanması dəhşətli partlayışlara səbəb olurdu. Lakin pikratların partlayıcılıq qabiliyyəti bu gün də tətbiq edilir. Bu günə qədər partlayıcı qurğuların detonatorlarında qurğuşun pikratdan $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Pb$ istifadə edilir.

Fenolun xlorlaşması zamanı pentaxlorfenol C_6Cl_5OH alınır. Bu birləşmənin törəməsi olan natrium-pentaxlorfenolyat oduncağın konservləşməsində istifadə edilir. Bu maddənin məhlulu ilə hopdurulmuş oduncaq nəinki çürümür, heç yanmır da.

Fenolu avtoklavlarda karbon qazı atmosferində qələvi ilə birlikdə əritdikdə və ərintinin sonradan qeyri-üzvi turşu ilə işlədikdə 2-hidroksibenzoy turşusunun (salisil turşusunun) kristalları əmələ gəlir.

Salisil turşusunu sirkə anhidridi ilə işlədikdə salisil turşusunun mürəkkəb efiri – asetilsalisil turşusu və ya aspirin alınır:





Alman Əczaçıları Birliyinin 100-illiyinə həsr edilmiş və aspirin formulu sxematik təsvir olunmuş marka.

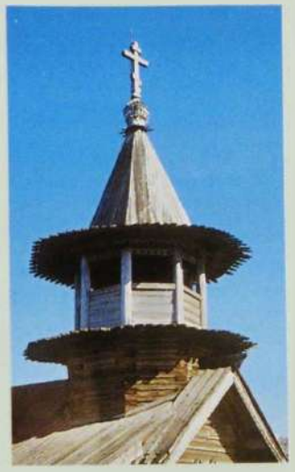
Aspirin ilk dəfə 1899-cu ildə alınmış və dərhal dərman vasitəsi kimi sınaqdan keçirilmişdir. O vaxtdan aspirin hərarətə və soyuqdəyməyə qarşı effektiv vasitə kimi həyatımıza daxil olmuşdur.

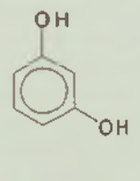
Təmiz halda bu maddə suda pis həll olur, lakin bəzi dərman hazırlayan firmalar həll olan aspirin-asetilsalisil turşusunun natrium duzunun istehsalına başlamışlar.

Fenollar sinfinə rezorsin (tibdə tətbiq olunur), hidroxinon (fotolentlərin yuyulmasında reduksiyaedici kimi), pirokatexin (fotoqrafiyada və boyaların istehsalında), krezollar (üzvi sintezdə), pirohallol (aşılayıcı maddələrin əsası, kimyəvi analizdə molekulyar oksigenin udulmasında tətbiq edilir) aiddir.

Kijdəki kilsə günbəzində taxta tikilinin fraqmenti.



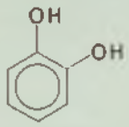




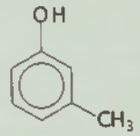
Rezorsin.



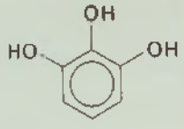
Hidroxinon.



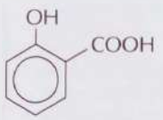
Pirokatexin.



meta-Krezol.



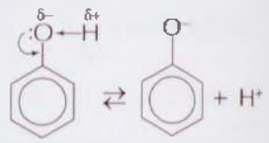
Pirohallol.



Salisil turşusu.



Fenol molekulunda təkcə benzol nüvəsi deyil, həmçinin hidroksil qrupu da kimyəvi aktivdir. Aromatik nüvənin təsiri nəticəsində bu qrup turşu xassəsi göstərir. Onun suda məhlulda protonun ayrılması ilə müşahidə olunan dissosiasiyası baş verir:

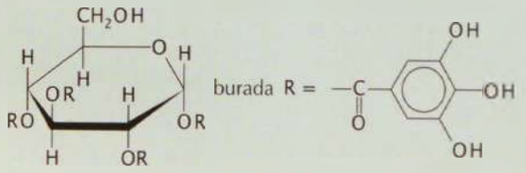


AŞILAYICI MADDƏLƏR

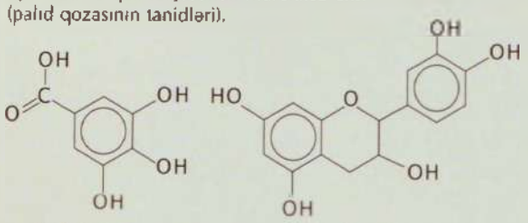
Dəri və xəzlərin hazırlanması prosesindəki əsas əməliyyatlardan biri aşılanmadır. Bu zaman dərilər xüsusi maddələrlə işlənir ki, bunun da nəticəsində materialların səthi çox davamlı və elastik olur.

Dəri özünəməxsus torvari quruluş əmələ gətirən kollagen zülalının liflərindən ibarətdir. Dəriyə elastikliyi məhz bu quruluş verir. Aşılanma zamanı kollagenin ayrı-ayrı lifləri arasında eninə rabitələrin əmələ gəlməsi nəticəsində daha davamlı fəza quruluşu meydana gəlir. Aşılanmış dəri xarici təsirlərə qarşı davamlı olur və şişməyə az məruz qalır.

Aşılayıcı maddələr kimi üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrdən istifadə olunur. Üzvi maddələrə tanidlər aiddir. Tanidlər bir çox ağac və kol qabıqlarında və yarpaqlarında fenollardan və karbohidratlardan əmələ gəlir. Tanidlər ən çox (10,5%) palıd ağacının qabığında olur



Qlükoza və gall turşusunun mürəkkəb efiri (palıd qozasının tanidləri).



Gall turşusu. Katexin.



Dərinin aşılanması. D.Didronun "Ensiklopediya"sından qravüra.

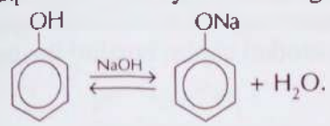
ki, ondan da dəriləri aşılamaq üçün xüsusi ekstrakt hazırlanır.

Tanidlər həmçinin çay yarpaqlarında da olur. Çayın dəmlənməsi zamanı tanidlər məhlula keçir. Çayda həmçinin katexin də olur.

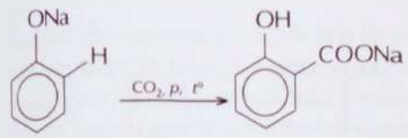
Ev apteklərində tez-tez rast gəlinən tanin müxtəlif taninlərin qarışığıdır. Tanin suda, spirtdə, qliserində həll olan qəhvəyi rəngli tozdur. Fenol kimi tərkibindəki OH qruplarının hesabına o Fe^{3+} ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq intensiv bənövşəyi-yasəmən rəngli maddə əmələ gətirir. Qədimdə bu maddəni mürəkkəb kimi istifadə edirdilər. Hal-hazırda bu maddəni yeyinti sənayesində içkilərə xoş qamaşdırıcı və büzüşdürücü dad vermək üçün, tibdə isə yanıqların müalicəsində istifadə edirlər. Termik yanıqlar zamanı zədələnmiş yerə tanin məhlulu ilə hopdurulmuş tənzif qoyurlar. Tanin iltihaba qarşı vasitə kimi də istifadə olunur: belə ki, çay dəmi ilə gözü yuyurlar.

Qeyri-üzvi maddələrdən aşılayıcı xassəyə üçvalentli metalların – alüminium, xrom və dəmirin birləşmələri əsasən zəylər malikdir. Onların aşılayıcı xassələri – dəridə olan həll olmayan kollagen zülalının funksional qrupları ilə üçvalentli metal ionunun kompleks əmələ gətirməsinə əsaslanır. Hazırda xrom zəylərilə aşılanma daha geniş yayılmışdır. Onlardan ayaqqabı və üst geyimləri üçün dəri və xəzlərin hazırlanmasında istifadə olunur.

Fenol zəif turşu kimi, nəinki natrium metalı, həm də qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq duzlar – fenolyatlar əmələ gətirir:

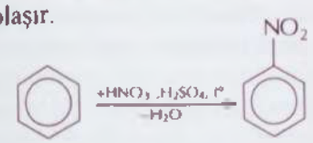


1860-cı ildə alman kimyaçısı Adolf Vilhelm Kolbe natrium fenolyatın iştirakı ilə gedən reaksiyanı kəşf etmişdir. Sonradan bu reaksiya Kolbe-Şmidt sintezi adı almışdır. Bu reaksiyanın məhsulu 2-hidroksibenzoy turşusunun (salisil turşusunun) duzudur:

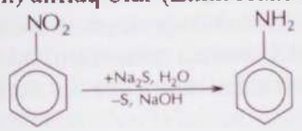


Turşusunun özü bu kəşfdən əvvəl söyüd ağacının qabığından ayrılaraq əldə edilmişdir. Kolbenin sintezi antirevmatik və hərarətə qarşı olan dərmanların – salisatların alınma metodunun əsasını təşkil etdi.

Benzol qatı nitrat və sulfat turşusundan ibarət qarışığın təsirilə asanlıqla nitrolaşır.



Reaksiya məhsulu – nitrobenzol xarakterik iyə malik olduğuna görə onu XIX əsrdə süni acı badam yağı adlandırırdılar. Ucuz məşiət sabununun alınmasında ondan geniş istifadə edirdilər. Nitrobenzolu reduksiya etməklə aminbenzolu (anilini) almaq olar (Zinin reaksiyası):



Anilin üçün benzol nüvəsindəki hidrogen atomlarının və amin qrupunun hidrogen atomlarının əvəz olunması reaksiyaları xarakterikdir:

ANİLİN

Anilin (fenilamin, $C_6H_5NH_2$) – suda həll olmayan, xarakterik iyli zəhərli mayedir (t_{qay} = 184°C). Bu maddəni Y.F.Fritsşe adlandırmışdır. Belə ki, o bu maddəni 1840-cı ildə İndiqo boyası ilə qələvinin qarşılıqlı təsirindən almışdır (*ərəb.* "an-nil" – "göy boya", "indiqo").

Anilin – aromatik aminlərin ən sadə nümayəndəsidir. Bu sinif birləşmələrdə azotun cütləşmiş elektronları benzol nüvəsinə tərəf sürüşür. Bu səbəbdən xassələrinə görə anilin alifatik aminlərdən və benzoldan fərqlənir. Belə ki, anilin ammonyak və alifatik aminlərlə müqayisədə çox zəif əsasdır. Onun suda məhlulları lakmusun və fenoftaleinin rəngini dəyişdirmir. Lakin qüvvətli turşularla anilin digər aminlər kimi duzlar əmələ gətirir (məs., fenilammonium xlorid $[C_6H_5NH_3]^+Cl^-$).

Benzol nüvəsinin 2,4,6-vəziyyətlərində elektron sıxlığının artması nəticəsində anilin benzola nisbətən aromatik birləşmələr üçün xarakterik olan əvəzolunma reaksiyalarına (hidrogenləşmə, nitrolaşma, sulfolaşma) daha asan daxil olur. Belə ki, anilinin suda məhlulunun bromlu su ilə qarşılıqlı təsirindən ağ rəngli 2,4,6-tribromanilin çöküntüsü alınır.

Havada saxladıqda anilin oksidləşərək tünd rəngli özlü mayeyə çevrilir. Anilinin keyfiyyət reaksiyası xlorlu əhəng (kalsium hipoxlorid) ilə bənövşəyi rəng verməsidir.

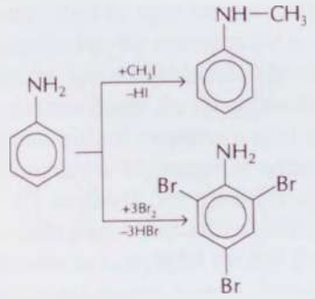
Sənaye miqyasında anilin nitrobenzolun hidrogenlə reduksiyasından alınır. Reaksiya qaz fazasında, keçid metalları (mis və nikel) saxlayan katalizatorların iştirakı ilə gedir:

$$C_6H_5—NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5—NH_2.$$

Anilinin digər alınma üsulu fenolun ammonolizidir:

$$C_6H_5—OH \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} C_6H_5—NH_2.$$

Anilin əsasən boyaların istehsalına sərf olunur.



Benzol nüvəsinin hidrogen atomlarını digər atomlar və ya atom qrupları ilə – molekulyar konstruktorun hissələrilə əvəz etdikdə müxtəlif aromatik birləşmələr əmələ gəlir; sıranın əcdadı – ben-



Nikolay Nikolaeviç Zinin (1812-1880), anilinlə yanaşı, digər çoxlu üzvi birləşmələr almışdır. O, A.A.Voskresenski ilə birlikdə rus kimyaçılarının böyük məktəbinin yaradıcısı olmuşdur.

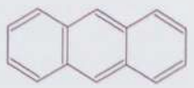


Naftalinin əriməsi.

zolun "genealoji ağacı" formalaşır. Lakin aromatik maddələrin molekullarının qurulmasının bu üsulu yeganə deyil. Sən demə, benzol nüvələri bir-birlərilə müxtəlif kombinasiyalarda birləşə bilər. Bu zaman aromatik həlqələr biri-birlərilə iki yolla birləşə bilər. Birinci halda həlqələr tərəflər vasitəsilə birləşərək müxtəlif politsiklik həlqələr əmələ gətirirlər ki, onlara da *kondensə olunmuş* həlqələr deyilir. Onların arasında nisbətən sadə-xətti quruluşlarına

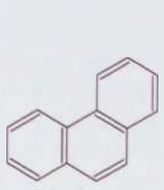


naftalin

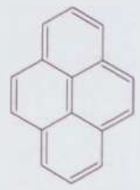


antratsen

və daha mürəkkəb – anqulyar (bucaq) quruluşuna rast gəlinir:

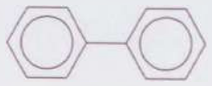


fenantren



piren

İkinci halda həlqələr biri-birlərilə təkqat karbon-karbon rabitələri vasitəsilə birləşirlər:



difenil

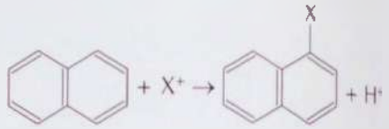


trifenil

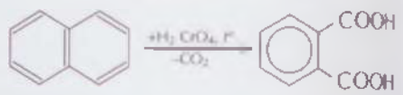
Kondensə olunmuş karbohidrogenlərdən ən sadəsi molekulu iki benzol nüvəsindən ibarət olan naftalindir. Onun quruluşunu 1886-cı ildə alman kimyaçısı Emil Erlenmeyre (1825-1909) müəyyən etmişdir. İki karbohidrogen hələqələri bir-birinə qarşılıqlı təsir göstərərək naftalin molekulunu deformasiyaya uğradırlar. Bunun nəticəsində benzol altıbucaqlıların bəzi tərəfləri qısalır, bəziləri isə uzanır:

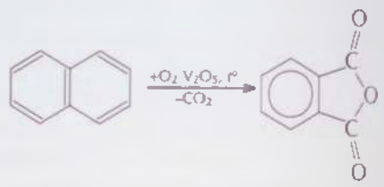


Bu isə hər bir həlqənin simmetriyasının və karbon atomlarının eyniqiymətliliyinin pozulmasına gətirib çıxarır. Naftalin molekulunda əvəzolunma əsasən α-vəziyyətdə baş verir:

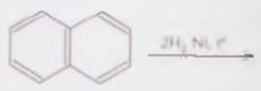


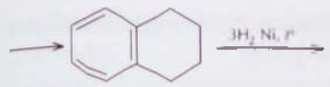
Naftalin benzola nisbətən asan xlorlaşır, nitrolaşır və sulfolaşır. Bu reaksiyaları aparmaq üçün katalizator və yüksək temperatur tələb olunmur. Naftalinin natamam oksidləşməsi nəticəsində 1,2-dimetilbenzolda (*o*-ksilolda) olduğu kimi 1,2-benzoldikarbon (ortoftal) turşusu və ya onun anhidridi əmələ gəlir:



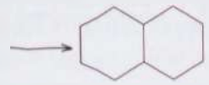


Naftalinin hidrogenləşməsi nəticəsində yüksək qaynama temperaturuna malik qiymətli həlledicilər – tetralin və dekalin alınır:





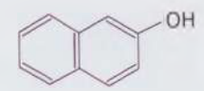
tetrahidronaftalin (tetralin)



dekahidronaftalin (dekalin)

Naftalinin yeganə sənaye əhəmiyyətli mənbəyi hələ də daş kömür qatranıdır.

Bu gün naftalinin bəzi törəmələri (naftollar, naftilaminlər) boyaların sintezində əvəzedilməz yarımməhsullardır. Naftalinin özü uzun müddət güvələrə qarşı vasitə kimi istifadə olunurdu. Baxmayaraq ki, hal-hazırda onu daha effektiv vasitələr əvəz etmişdir, təsəvvür etmək çətin deyil ki, bizim "təvazökar işçimiz" bütün bu illər ərzində necə xəz və yun parçaları xilas etmişdir.



β-Naftol. β-naftolun etil efiri (nerolin) ətriyyatda istifadə olunan ətirli maddədir.

HƏYATİ HETEROTSİKLLƏR

Karbon yalnız məxsusi atomlarla deyil, həmçinin digər kimyəvi elementləri də – oksigeni, azotu və kükürdü "tsiklik birliyə" qəbul etməklə davamlı həlqələr əmələ gətirə bilir. Tsiklik molekullarında karbondan başqa digər qeyri-metal atomlarını saxlayan üzvi maddələrə *heterotsiklik* (*yun.* "heteros" – "müxtəlif") maddələr deyilir. Heterotsikllər informasiya biomolekulları olan RNT və DNT-nin əsas tərkib hissəsi olan purin və primidin əsaslarında, zülalların tikinti blokları olan bəzi aminturşularda, əksər alkaloidlərdə, bir çox antibiotiklərdə, vitaminlərdə və bitki piqmentlərində mövcuddur. Heterotsiklik birləşmələr bitki və heyvan orqanizmlərinin həyatında çox böyük rol oynayır.

BEŞATOMLU HETEROTSİKLİK BİRLİK

Əksər biomolekulların əsasını beş və altı atomdan ibarət olan davamlı tsiklik sistemlər təşkil edir. Ən sadə beşüzvlü heterotsikllər dörd atom karbondan və bir heteroatomdan (oksigen, azot və ya kükürd) ibarətdir. Bu çox gözəl tsiklik üçlükdür: furan, pirrol, tiofen.

Furan, tiofen və pirrol tərkiblərinə və quruluşlarına görə benzoldan fərqlənsələr də, kimyəvi xassələrinə görə ona oxşayırlar: benzol kimi bu heterotsikllər aromatik birləşmələrə aiddir.

Beşüzvlü heterotsikllər benzola nisbətən iki karbon atomu az saxladığından demək olardı ki, onların tsiklik elektron buludlarında π-elektronların sayı da az olmalıdır. Lakin həlqəyə daxil olan heteroatomların ehtiyatda bir cüt elektronları olduğundan, onlar da dörd karbon π-elektronları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq bütün molekul üçün ümumi olan altıelektronlu bulud əmələ gətirirlər.

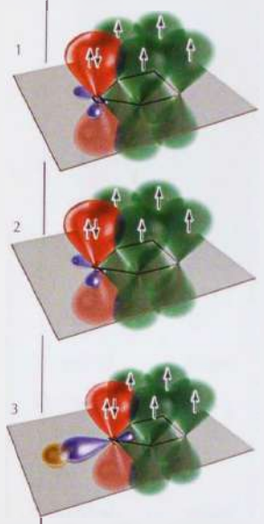
Furanın, tiofenin və pirrolun fərqli xüsusiyyəti onların hətta aromatikliyin etalonu olan benzoldan da aromatik olmalarıdır. Belə ki, əgər benzol molekulunda həlqənin hər bir atomuna bir π-elektron düşürsə, heterotsiklik üçlükdə – 6/5 = 1,2 π-elektron düşür. Bu səbəbdən kimyaçılar furanı, tiofeni və pirrolu ifrat aromatik heterotsiklik birləşmələr adlandırırlar.

Üç beşüzvlü heterotsikllər içərisində ilk dəfə pirrol kəşf edilmişdir. 1834-cü ildə alman kimyaçısı Fridlib Runqe daş kömür qatranının *fraksiyalarından* birinin tərkibini öyrənərkən, ondan turşu iştirakında qırmızı rəngə boyanan rəngsiz yağlıtəhər maye ayırmışdır (maddənin adı da elə buradan götürülmüşdür – *yun.* "pirros" – "odrəngli" və *lat.* "oleum"





Aleksey Yevgenyeviç Çiçibabin. Onun üzvi kimya dərsliyindən kimyaçıların bir neçə nəsli kimyanı öyrənmişdir.



Furan (1), tiofen (2) və pirrol (3) molekullarının π-sisteminin quruluşu.

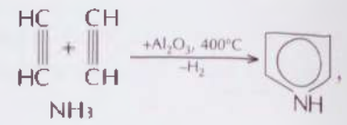
Heterotsiklik birləşmələri əksər hallarda içərisində dairə olan həlqə ilə işarə edirlər. Dairə bütün molekul üçün ümumi olan π-elektron buludunu göstərir.
Fraksiya – maye qarışığının müəyyən əlamətinə, məs., qaynama temperaturuna görə ayrılmış hissəsidir.

– "yağ"). Element analizi apararaq Runqe bu birləşmənin tərkibini müəyyən etmiş və onun empirik formulunu vermişdir: C_4H_5N.

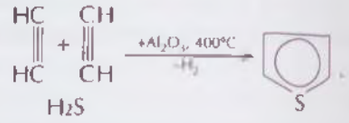
1870-ci ildə alman alimi Henrix Limprixt (1827-1909) furankarbon turşusunun (piroselik turşusunun) barium duzunu natron əhəngi (natrium hidroksid və kalsium hidroksid qarışığı) ilə birgə qızdırmaqla xoş efir iyinə malik rəngsiz maye almışdır. Bu yeni maddənin, furfurol aldehidi və furankarbon turşusu ilə qohumluq əlaqələrini bilərək, alim maddəyə "furan" (fur-fur – "kəpək") adı vermişdir (sözlər eyni kökə malikdir). 12 il sonra 1882-ci ildə Sürix politexnik məktəbinin gənc professoru Viktor Meyer (1848-1897) daş kömür benzolunda kükürd saxlayan üzvi maddə aşkar etmiş və onu da tiofen (*yun.* "tion" – "kükürd" və "feno" – "aşkar edirəm") adlandırmışdır.

Uzun müddət furan, tiofen və pirrol tətbiq sahələri tapmamış və üzvi birləşmələr aləmində özünə məxsus "ekzotika" olmuşdular. Lakin sənaye sintezi dövrünün bərqərar olması ilə müəyyən edildi ki, bu üç beş üzvlü heterotsiklik birləşmələr həlledicilərin, polimerlərin, dərman vasitələrinin, boyaların sintezində qiymətli xammal ola bilər. Və onda kimyaçılar və texnoloqlar bu unudulmuş üçlüyü yada saldılar. Artıq XX əsrin birinci yarısında furanın, tiofenin, pirrolun ucuz və asan tapılan xammaldan sənaye miqyaslı sintez metodları işlənib hazırlanmışdır.

30-cu illərdə rus üzvi kimyaçısı Aleksey Yevgenyeviç Çiçibabin (1871-1945) görkəmli alman kimyaçısı Valter Reppenin (1892-1962) laboratoriyasında işləyərkən asetilen molekullarının beşüzlü həlqələr şəklində birləşmə qabiliyyətini kəşf etdi. Bunun üçün qaz halında olan asetilenin ammonyakla və ya hidrogen sulfidlə qarışığı *hidrogen atomlarını* "almaq" qabiliyyətinə malik qızdırılmış alüminium oksid üzərindən buraxmışlar. Belə şəraitdə asetilenin ammonyakla kondensasiyasından pirrol

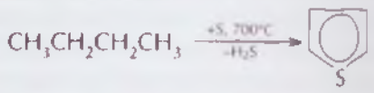


hidrogen-sulfidlə isə tiofen əmələ gəlir:

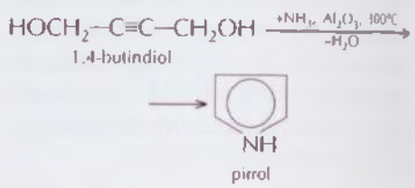


Bu asetilen molekullarının müxtəlif həlqələrdə – benzol nüvəsindən tutmuş mürəkkəb heterotsikl olan indola qədər birləşmə qabiliyyətini bir daha sübut edir. Lakin bu reaksiyalarda çıxım yüksək deyil.

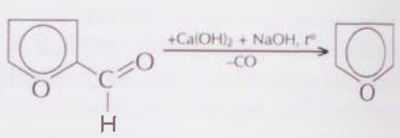
Sənayedə tiofen həmçinin butan və kükürddən alınır:



Bu qeyri-adi çevrilmələrlə eyni vaxtda pirrolun daha aşağı temperaturda butindioldan alınması da kəşf edilmişdir.



Lakin furanın furfuroldan sintezi metodu tapılana qədər, hələ ki, köhnə üsulla alınırdı:



1936-cı ildə Moskva universitetinin professoru Yuri Konstantinoviç Yuryev (1896-1965) furan, pirrol və tiofenin 400°C-də Al_2O_3 üzərində qarşılıqlı kata-

litik çevrilmə reaksiyalarını kəşf etmiş və öyrənmişdir.

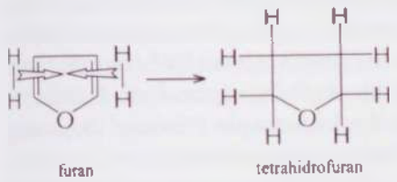
Y.K.Yuriyevin kəşf etdiyi reaksiyalar beşüzvlü heterotsikllərin nəinki quruluşları, həm də kimyəvi xassələri arasındakı qarşılıqlı əlaqənin olmasını göstərdi. Lakin furanın pirrola və tiofenə çevrilmə reaksiyalarının çıxımı çox az idi.

Pirrolun və tiofenin sadə quruluşlu xətti molekullardan – asetilen və butandan əmələ gəlmə reaksiyaları maddələrin özünütəşkilinə və heterotsiklik molekullarının davamlılığına misaldır.

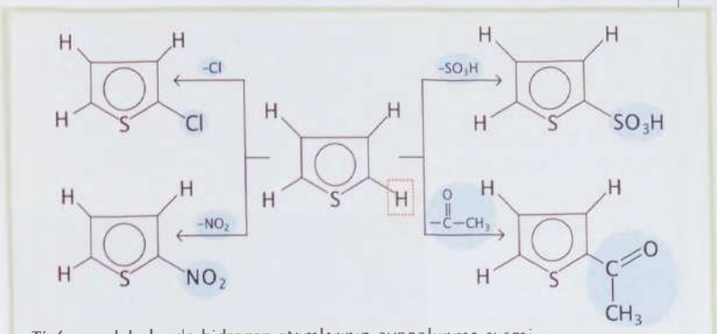
"Gözəl üçlüyün" kimyəvi metamorfozları çox oxşardı – birləşmələr reaksiyalarda özlərini doğma qardaşlar kimi aparırlar. Furan, tiofen və pirrol üçün, benzolda olduğu kimi, çevrilmələrin əsas tipi hidrogen atomlarının əvəz olunmasıdır. Lakin benzoldan fərqli olaraq beşatomlu həlqələrdə ümumi elektron buludunun simmetriyası pozulmuşdur. Bunun səbəbi ondadır ki, oksigen, kükürd və azot atomlarının elektromənfiliyi karbondan böyük olduğu üçün "elektron yorğanını" özlərinə tərəf çəkirlər. Bunun nəticəsində heterotsikllərdə hidrogen atomları eyni qiymətliklərini itirir və sonda onlardan hər hansılarınınsa əvəz olunması baş verir.

Aktiv qruplara malik maddələr heterohəlqələrlə elə qarşılıqlı təsirdə olurlar ki, əvəzolunma heteroatoma yaxın olan vəziyyətdə baş versin.

Furan, tiofen və pirrol üçün hidrogenləşmə də xarakterikdir:



Furan və tiofendən fərqli olaraq pirrolda kimyəvi çevrilmələr zamanı azot atomuna birləşmiş mütəhərrik hidrogen

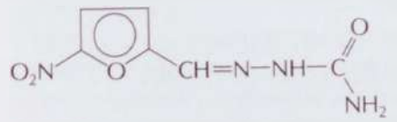


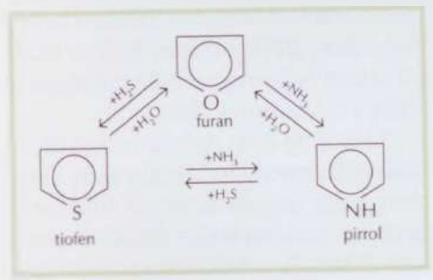
Tiofen molekulunda hidrogen atomlarının əvəzolunma sxemi.

atomu birinci əvəz olunur. Lakin cüzi qızdırılma zamanı əvəzedici azotdan qonşu karbon atomuna keçir.

Beşüzvlü həlqələr bir çox xeyirli təbii və sintetik maddələrin tikinti bloklarını təşkil edir. Misal üçün, qanın mühüm piqmentləri olan xlorofil və hem nəhəng molekullarının tərkibində dörd pirrol nüvəsinə malik porfin saxlayır.

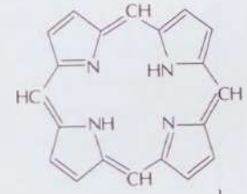
Furan, tiofen və pirrol həlqələri bütöv bir qrup dərman vasitələri molekullarının əsasını təşkil edir. Misal üçün, bir çox effektiv antibakterial vasitələr nitrofuran sırasının törəmələridir. Onlara misal, məşhur antiseptik furasilin və böyrək dərmanı olan furadonini göstərmək olar:


furasilin



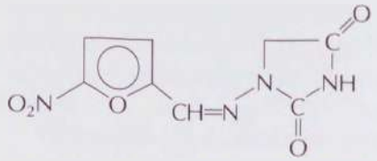


A.Y.Çiçibabinin "Haloid (halogen saxlayan) birləşmələrin piridinə və xinolinə təsirinin məhsulları haqqında" kitabının titul vərəqi. 1902-ci il.



Porfin.

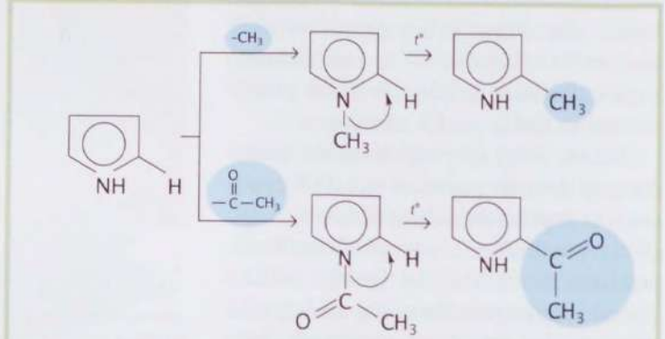
Yuryev reaksiyasının sxemi.



furadonin

Azotlu heterotsiklik əsaslar bir çox mühüm təbii molekulyar komplekslərin, misal üçün, xlorofilin tərkibinə daxildir.





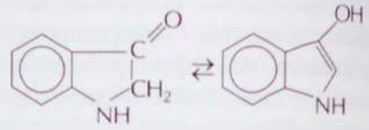
Pirrol molekulunda hidrogen atomlarının əvəzolunma sxemi.

BİR QOŞQUDA İKİ HƏLQƏ (İNDOL)

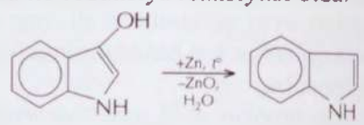
XIX əsrin 60-cı illərinin sonunda Berlin Sənətkarlıq Akademiyasının gənc müəllimi Adolf Bayer asan tapılan üzvi maddələrdən sintez yolu ilə təbii indiqo boyasını almaq fikrinə düşür. Bunun üçün ilk olaraq bitki piqmentinin quruluşunu müəyyənləşdirmək lazım idi.

XIX əsrdə kimyaçılar bu və ya digər təbii birləşmənin tərkibini yalnız kimyəvi yolla müəyyənləşdirə bildilər – naməlum quruluşa malik mürəkkəb molekulu daha sadə molekullara parçaladılar. Məlum molekullar alaraq, tədqiqatçılar kağız üzərində təbii birləşmənin qrafik formulunu tərtib etdilər. Bu üsul mürəkkəb birləşmənin daha sadə birləşmələrdən sintezinin planlaşdırmasında zəruri idi. Bu üsul indi də üzvi kimyaçılar tərəfindən istifadə edilir və retrosintetik analiz (*lat.* "retro" – "geriyə") adlanır.

Bayer indiqo molekulunu iki eyni hissələrə parçalamış və alınmış maddələrin indoksil adlandırmışdır. Sonradan məlum oldu ki, bu birləşmə digər formada da – 3-hidroksiindol – mövcud ola bilər:



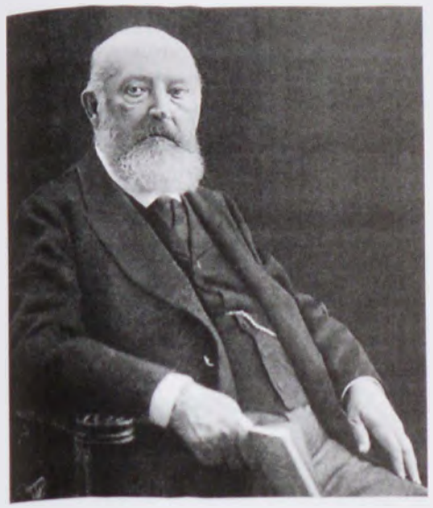
3-hidroksiindolun parçalanması kimyaçıları bir çox çətinliklər qarşısında qoydu. Belə ki, bu maddə turşulara, qələvilərə və oksidləşdiricilərə qarşı çox həssas idi. Onların iştirakında 3-hidroksiindol bir qayda olaraq qara qatrana çevrilir. Bayerin eksperimentlərinin nəticəsi 3-hidroksiindolun sirkə turşusunda sink tozu ilə reduksiya reaksiyası oldu:



Bu çevrilmənin məhsulu xoşagəlməz iyə malik ağ rəngli kristallik maddə olmuşdur. Bu birləşmənin tərkibini öyrəndikdən sonra, Bayer başa düşdü ki, yeni bir şey kəşf etmişdir. Tezliklə o, laboratoriya jurnalının səhifələrinin birində qeyri-adi birləşmənin qrafik formulunu yazmışdır.

Bu birləşmə bitsiklik heterotsiklərin əjdadı olan – benzpirrol idi. Bayer onu indol adlandırmışdır ("indiqo" boyasının adından götürülmüşdür).

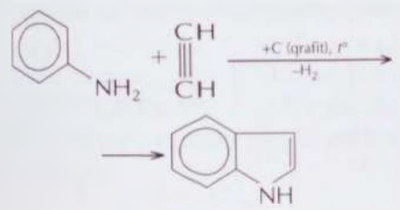
İndol kondensə olunmuş heterotsiklərə misaldır: onun molekulları iki və ya daha çox həlqələrdən ibarətdir. Bu həlqələr bir-birilərilə tərəfləri vasitəsilə



Adolf Bayer.

birləşmişlər. Bizim misalda bu benzol və pirrol həlqələridir.

A.Y.Çiçibabin indolun alınması üçün məxsusi variant işləyib hazırlamışdır. Közərmiş qrafit borusundan anilinin asetilenlə birlikdə buxarları buraxılır. Bu zaman dehidrogenləşmə və pirrol həlqəsinin qapanması baş verir:



İndolun və onun bəzi törəmələrinin alınma üsullarının işlənib hazırlanmasında ən dahiyanə kəşf alman kimyaçısı Emil German Fişerin təklif etdiyi reaksiyadır. Bu universal sintetik metod bu günə kimi laborator və sənaye üzvi sintezdə istifadə edilir. Bu reaksiya çevrilmələr zəncirindən ibarətdir.

Əvvəl aldehid və ya ketonun fenilhidrazinlə qarşılıqlı təsirindən fenilhidrazon alınır:

BAŞAĞRISI ƏLEYHİNƏ VASİTƏ VƏ ATI ÖLDÜRƏN ZƏHƏR

1492-ci ildə Xristofor Kolumbun matrosları özlərinin adlandırdığı San-Salvador adasına çıxdıqda yerli əhalinin hansısa bitkinin yarpaqlarını bükərək yandırıb tüstüsünü içərilərinə çəkdiklərini müşahidə etmişlər. Yerli əhali bu bitkini "tabaqo", çəkdikləri yarpaqları isə "siqaro" (*isp.* "siqareta" – "kiçik siqara") adlandırmışlar.

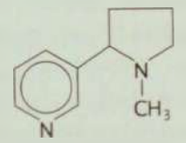
Yerli əhalinin yarpaq çəkmələrini Kolumb özu aşağıdakı kimi təsvir edirdi: "Sahilə çıxaraq, biz adanın dərinliyinə doğru yola düşdük. Bizi əllərində müştük və ot olan lüt insanlar qarşıladılar. Onlar bu otun tüstüsünü içərilərinə çəkirdilər. Bəziləri böyük "siqaro" ilə gəzir, hər dayanacaqda onu yandıraraq üç-dörd qullab alıb burunlarından buraxırdılar".

Amerika hinduları tütünü ayin məqsədilə çəkirdilər. Əvvəl bu adət dənizçiləri təəccübləndirsə də, sonradan onlar özləri də tütün çəkməyə adət etdilər və Avropaya yerli əhalinin tütün çəkmələri haqqındakı hekayəni və bu bitkinin toxumlarını gətirdilər. 1560-cı ildə Portuqaliyadakı fransız səfiri Jan Niko şahzadə Yekatirina Mediçiyə bir qutu tütün verərək, onu başağrıları zamanı iyləməyi məsləhət görür. Həqiqətən də tütün əsəbi şahzadəyə kömək etdi: bu bitkinin yarpaqları ağrıkəsici və sakitləşdirici təsirə malikdir və başağrısını kəsirdi. Sonradan tütün Fransada becərilməyə başlandı və siqaretçəkmə bütün Avropaya yayıldı.

Tütünün təsir mənbəyi nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ – rəngsiz yağlıtəhər mayedir, 246°C-də qaynayır, havada tündləşir, suda və üzvi həllediciərdə yaxşı həll olur. Tütün yarpaqlarından başqa nikotin plaunun bəzi növlərində və qatırquyruğu bitkisində də mövcuddur.

Tütündə orta hesabla 4% nikotin olur və çəkmə zamanı onun bir hissəsi insan orqanizminə düşür. Bütün çəkənlər bilməlidir ki, nikotin kalium sianidlə müqayisə olunacaq dərəcədə güclü zəhərdir. Bir neçə damcı nikotinin qəbulu ölümə səbəb olur. Tütün çəkilməsi bu zəhərlə xroniki zəhərlənməyə, nəfəs yollarının selikli qişasının iltihabına və həzm prosesinin pozulmasına səbəb olur. Nikotinlə zəhərlənmənin əlamətləri: ürəkbulanması, qusma, güclü ürəkdöyünmələri, qıcolmalardır. Çox siqaret çəkənlər çəkməyənlərlə müqayisədə ürək-damar xəstəlikləri və xərçəng xəstəliyindən daha çox əziyyət çəkirlər.

Hal-hazırda nikotin heç yerdə tətbiq edilmir. Lakin, əvvəllər ondan kənd təsərrüfatında insektisid kimi (həşəratlarla mübarizə vasitəsi) istifadə edirdilər.

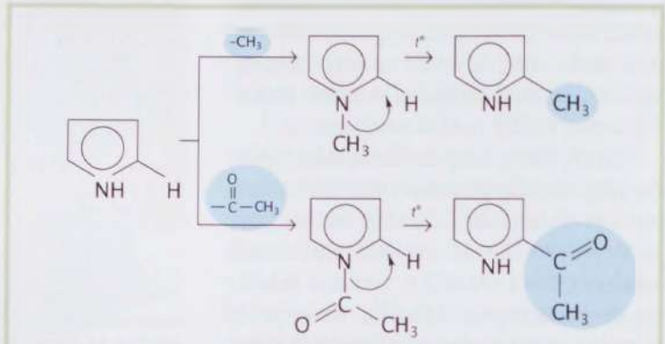


Nikotin.

furadonin



Azotlu heterotsiklik əsaslar bir çox mühüm təbii molekulyar komplekslərin, misal üçün, xlorofilin tərkibinə daxildir.



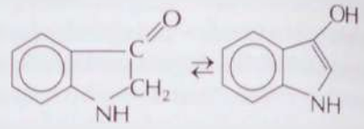
Pirrol molekulunda hidrogen atomlarının əvəzolunma sxemi.

BİR QOŞQUDA İKİ HƏLQƏ (İNDOL)

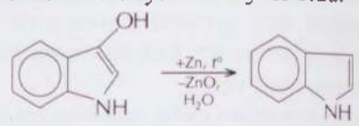
XIX əsrin 60-cı illərinin sonunda Berlin Sənətkarlıq Akademiyasının gənc müəllimi Adolf Bayer asan tapılan üzvi maddələrdən sintez yolu ilə təbii indiqo boyasını almaq fikrinə düşür. Bunun üçün ilk olaraq bitki piqmentinin quruluşunu müəyyənləşdirmək lazım idi.

XIX əsrdə kimyaçılar bu və ya digər təbii birləşmənin tərkibini yalnız kimyəvi yolla müəyyənləşdirə bildilər – naməlum quruluşa malik mürəkkəb molekulu daha sadə molekullara parçaladılar. Məlum molekullar alaraq, tədqiqatçılar kağız üzərində təbii birləşmənin qrafik formulunu tərtib etdilər. Bu üsul mürəkkəb birləşmənin daha sadə birləşmələrdən sintezinin planlaşdırmasında zəruri idi. Bu üsul indi də üzvi kimyaçılar tərəfindən istifadə edilir və retrosintetik analiz (*lat.* "retro" – "geriyə") adlanır.

Bayer indiqo molekulunu iki eyni hissələrə parçalamış və alınmış maddələri indoksil adlandırmışdır. Sonradan məlum oldu ki, bu birləşmə digər formada da – 3-hidroksiindol – mövcud ola bilər.



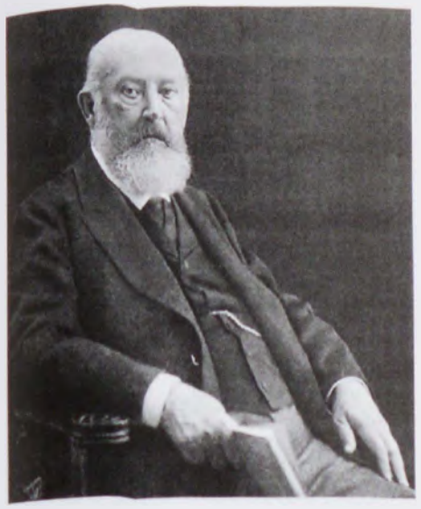
3-hidroksiindolun parçalanması kimyaçıları bir çox çətinliklər qarşısında qoydu. Belə ki, bu maddə turşulara, qələvilərə və oksidləşdiricilərə qarşı çox həssas idi. Onların iştirakında 3-hidroksiindol bir qayda olaraq qara qatrana çevrilir. Bayerin eksperimentlərinin nəticəsi 3-hidroksiindolun sirkə turşusunda sink tozu ilə reduksiya reaksiyası oldu:



Bu çevrilmənin məhsulu xoşagəlməz iyə malik ağ rəngli kristallik maddə olmuşdur. Bu birləşmənin tərkibini öyrəndikdən sonra, Bayer başa düşdü ki, yeni bir şey kəşf etmişdir. Tezliklə o, laboratoriya jurnalının səhifələrinin birində qeyri-adi birləşmənin qrafik formulunu yazmışdır.

Bu birləşmə bitsiklik heterotsiklərin əjdadı olan – benzpirrol idi. Bayer onu indol adlandırmışdır ("indiqo" boyasının adından götürülmüşdür).

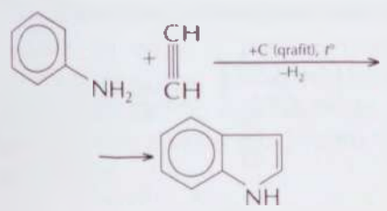
İndol kondensə olunmuş heterotsiklərə misaldır: onun molekulları iki və ya daha çox həlqələrdən ibarətdir. Bu həlqələr bir-birilərilə tərəfləri vasitəsilə



Adolf Bayer.

birləşmişlər. Bizim misalda bu benzol və pirrol həlqələridir.

A.Y.Çiçibabin indolun alınması üçün məxsusi variant işləyib hazırlamışdır. Közərmiş qrafit borusundan anilinin asetilenlə birlikdə buxarları buraxılır. Bu zaman dehidrogenləşmə və pirrol həlqəsinin qapanması baş verir:



İndolun və onun bəzi törəmələrinin alınma üsullarının işlənib hazırlanmasında ən dahiyanə kəşf alman kimyaçısı Emil German Fişerin təklif etdiyi reaksiyadır. Bu universal sintetik metod bu günə kimi laborator və sənaye üzvi sintezdə istifadə edilir. Bu reaksiya çevrilmələr zəncirindən ibarətdir.

Əvvəl aldehid və ya ketonun fenilhidrazinlə qarşılıqlı təsirindən fenilhidrazon alınır:

BAŞAĞRISI ƏLEYHİNƏ VASİTƏ VƏ ATI ÖLDÜRƏN ZƏHƏR

1492-ci ildə Xristofor Kolumbun matrosları özlərinin adlandırdığı San-Salvador adasına çıxdıqda yerli əhalinin hansısa bitkinin yarpaqlarını bükərək yandırıb tüstüsünü içərilərinə çəkdiklərini müşahidə etmişlər. Yerli əhali bu bitkini "tabaqo", çəkdikləri yarpaqları isə "siqaro" (*isp.* "siqareta" – "kiçik siqara") adlandırmışlar.

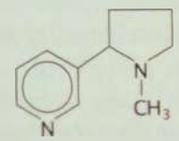
Yerli əhalinin yarpaq çəkmələrini Kolumb özu aşağıdakı kimi təsvir edirdi: "Sahilə çıxaraq, biz adanın dərinliyinə doğru yola düşdük. Bizi əllərində müştük və ot olan lüt insanlar qarşıladılar. Onlar bu otun tüstüsünü içəriləriə çəkirdilər. Bəziləri böyük "siqaro" ilə gəzir, hər dayanacaqda onu yandıraraq üç-dörd qullab alıb burunlarından buraxırdılar".

Amerika hinduları tütünü ayin məqsədilə çəkirdilər. Əvvəl bu adət dənizçiləri təəccübləndirsə də, sonradan onlar özləri də tütün çəkməyə adət etdilər və Avropaya yerli əhalinin tütün çəkmələri haqqındakı hekayəni və bu bitkinin toxumlarını gətirdilər. 1560-cı ildə Portuqaliyadakı fransız səfiri Jan Niko şahzadə Yekatirina Mediçiyə bir qutu tütün verərək, onu başağrıları zamanı iyləməyi məsləhət görür. Həqiqətən də tütün əsəbi şahzadəyə kömək etdi: bu bitkinin yarpaqları ağrıkəsici və sakitləşdirici təsirə malikdir və başağrısını kəsirdi. Sonradan tütün Fransada becərilməyə başlandı və siqaretçəkmə bütün Avropaya yayıldı.

Tütünün təsir mənbəyi nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ – rəngsiz yağlıtəhər mayedir, 246°C-də qaynayır, havada tündləşir, suda və üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. Tütün yarpaqlarından başqa nikotin plaunun bəzi növlərində və qatırquyruğu bitkisində də mövcuddur.

Tütündə orta hesabla 4% nikotin olur və çəkmə zamanı onun bir hissəsi insan orqanizminə düşür. Bütün çəkənlər bilməlidir ki, nikotin kalium sianidlə müqayisə olunacaq dərəcədə güclü zəhərdir. Bir neçə damcı nikotinin qəbulu ölümə səbəb olur. Tütün çəkilməsi bu zəhərlə xroniki zəhərlənməyə, nəfəs yollarının selikli qişasının iltihabına və həzm prosesinin pozulmasına səbəb olur. Nikotinlə zəhərlənmənin əlamətləri: ürəkbulanması, qusma, güclü ürəkdöyünmələri, qıcolmalardır. Çox siqaret çəkənlər çəkməyənlərlə müqayisədə ürək-damar xəstəlikləri və xərçəng xəstəliyindən daha çox əziyyət çəkirlər.

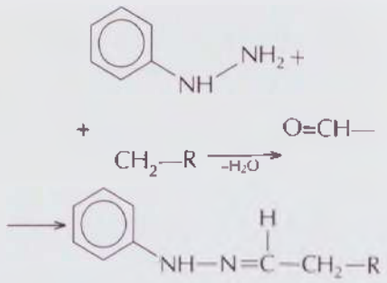
Hal-hazırda nikotin heç yerdə tətbiq edilmir. Lakin, əvvəllər ondan kənd təsərrüfatında insektisid kimi (həşəratlarla mübarizə vasitəsi) istifadə edirdilər.



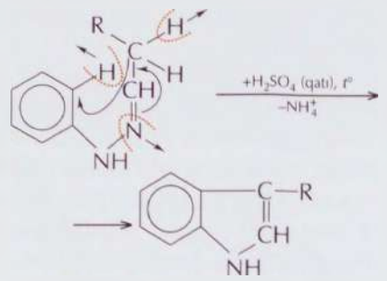
Nikotin.



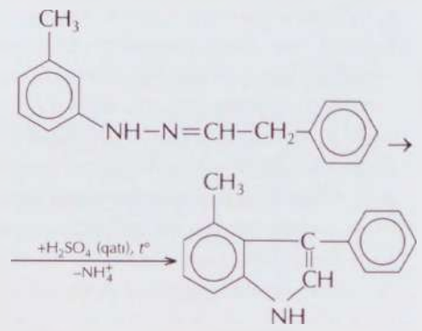
Emil German Fişer.



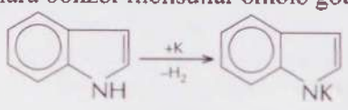
Sonra fenilhidrazon qatı sulfat turşusu ilə birlikdə qızdırılır. Nəticədə ammonium ionu qopur və pirrol həlqəsi qapanır:



Fişer metodu ilə nəinki indolu, həmçinin onun istənilən quruluşlu bir çox törəmələrini də almaq olar:

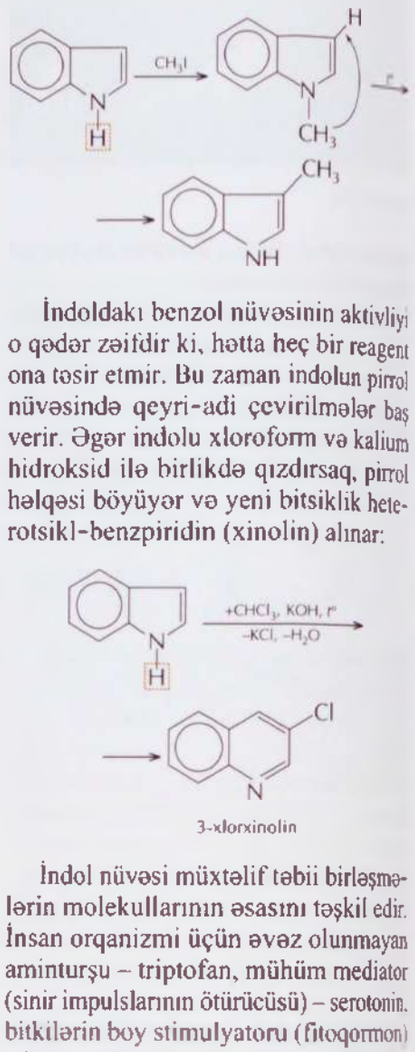


İndolun, onun homoloqlarının və törəmələrinin kimyəvi xassələri pirrolla oxşardır. Bu heterotsikl pirrol kimi zəif turşu xassələrinə malikdir. Qələvi metallarla qarşılıqlı təsirdə olaraq indol qeyri-üzvi duzlara bənzər məhsullar əmələ gətirir.



kalium-indol

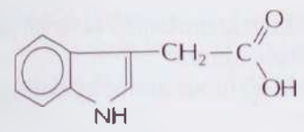
İndol üçün bütün aromatik heterotsiklərdə olduğu kimi, kimyəvi çevrilmələrin əsas tipi hidrogen atomlarının müxtəlif qruplara əvəz olunmasıdır. Əvəzedici qruplar ilk olaraq azot atomuna birləşmiş ən mütəhərrik hidrogen atomunu əvəz edir. Lakin, pirroldan fərqli olaraq qızdırılma zamanı bu əvəzedici azot atomu ilə birləşmiş karbon atomuna deyil, ikinci karbon atomuna yerini dəyişir:



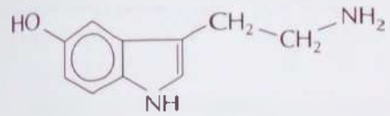
İndoldakı benzol nüvəsinin aktivliyi o qədər zəifdir ki, hətta heç bir reagent ona təsir etmir. Bu zaman indolun pirrol nüvəsində qeyri-adi çevirilmələr baş verir. Əgər indolu xloroform və kalium hidroksid ilə birlikdə qızdırsaq, pirrol həlqəsi böyüyər və yeni bitsiklik heterotsikl-benzpiridin (xinolin) alınar:

3-xlorxinolin

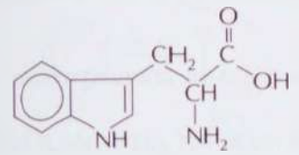
İndol nüvəsi müxtəlif təbii birləşmələrin molekullarının əsasını təşkil edir. İnsan orqanizmi üçün əvəz olunmayan aminturşu – triptofan, mühüm mediator (sinir impulslarının ötürücüsü) – serotonin, bitkilərin boy stimulyatoru (fitoqormon) – heteroauksin, bəzi boyalar və alkaloidlər indol heterotsikli saxlayırlar:



heteroauksin (3-indolilsirkə turşusu)



serotonin (5-hidroksitriptamin)



triptofan (2-amin-3-(3-indolil) propion turşusu)

İndol təkcə üzvi sintezin mühüm aralıq məhsulu deyil, o həmçinin ətriyyatda ətirli maddə və iy fiksatoru kimi tətbiq edilir. Bu maddə qeyri-adi xüsusiyyətə malikdir: kənar qatışıqlar saxlayan indol pis iylənir, lakin kimyəvi təmiz və həlledicilə durulaşdırılmış indol xoş gül iyinə malik olur. İndol gül esensiyalarının tərkibinə daxildir. Ətirli jasmin yağında 2,5% indol vardır. Çox durulaşmış 3-metilindol (skatol) da jasmin ətrinə malikdir, bu halda o, parfümeriyada istifadə olunur; qatı halda isə skatol güclü nəcis iyi verir; o, zülali maddələrin çürüməsi zamanı əmələ gəlir və nəcisdə olur.

BENZOLUN AZOTLU YOLDAŞI (PİRİDİN)

Üzvi molekullar aləmində molekulların "xarici" görkəmini praktik olaraq dəyişməyən, lakin kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olan atomların qeyri-adi yerdəyişmələri baş verir.

Misal olaraq, benzolu və onun quruluş analoqu – altı atomlu azotsaxlayan piridin heterotsiklikini göstərmək olar.



İndol və onun bəzi törəmələri jasmin güllərinə ətir verir.

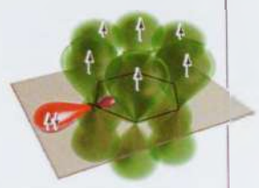
Benzol nüvəsində –CH= fraqmentinin üçvalentli azotla əvəz olunması həlqənin aromatikliyini pozmur, çünki tsiklik molekulunun ümumi elektron buludunda π-elektronların sayı azalmır. Onun sayı yenə 6-dır və piridin molekulu Hükkelin "aromatik" kriteriyasına uyğundur.

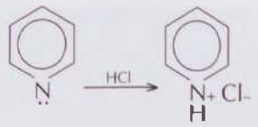
Bu cəhətinə görə piridin benzolun izoelektron (*yun.* "izos" – "eyni") oxşarıdır və haqlı olaraq aromatik heterotsikl hesab olunur. Lakin azot atomunda piridin nüvəsinin π-sisteminə cəlb olunmamış elektron cütü saxlanılır (aminqrupun azot atomuna oxşar olaraq). Bundan başqa, karbonla müqayisədə daha elektromənfi olan azot atomu ümumi "elektron buludunu" özünə tərəf "çəkərək" onun simmetriyasını pozur.

Nəticədə piridin nüvəsinə birləşmiş hidrogen atomları eyniqiymətli olmurlar. Bu səbəbdən benzol və piridin kimyəvi xassələrinə görə fərqlənir: piridin, aromatik nüvənin elektron sıxlığını özünə tərəf çəkən akseptor əvəzediciyə malik benzolu xatırladır.

Piridin kəskin xoşagəlməz iyə malik suda həll olan mayedir. Piridin zəif əsası xassələr göstərir və güclü turşularla piridinium duzları əmələ gətirir:

Piridin molekulunun π-sisteminin quruluşu.





piridinium-xlorid

Bu reaksiyada piridin özünü üçlü amin kimi aparır. Aromatik həlqənin və üçlü aminlərin xassələrinin uyğunlaşması heyranedicidir.

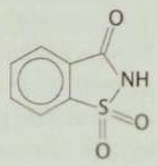
İlk dəfə piridini 1849-cu ildə ingilis kimyaçısı Tomas Anderson sümüklərin quru qovulma məhsulundan – sümük qatranından ayırmışdır. Beş il sonra bu maddə daş kömür qatranında aşkar edilmiş və hal-hazırda sənayedə onu məhz bu qatrandan alırlar.

ŞƏKƏRDƏN ŞİRİN

Saxarin şəkərin ən qədim və məşhur əvəzedicisi hesab olunur. Onun dadını bilmək üçün su ilə dolu olan dəmiryolu sisterninə bu maddədən bir qaşıq əlavə kifayət edər. İlk dəfə saxarini 1878-ci ildə Amerika kimyaçıları Ayra Remsen (1846-1927) və Konstantin Falberq (1850-1910) sintez etmişlər. Əhvalat isə belə olmuşdur. Professor Remsenin laboratoriyasında Rusiyadan olan gənc emiqrant Falberq işləyirdi. O, toluolsulfamidin bəzi törəmələrinin sintezilə məşğul olurdu. Bir gün Falberq əlini yumadan nahar edəndə, yeməyin çox şirin olmasını hiss etdi. Laboratoriyaya qayıdanda, o işlədiyi bütün maddələrin dadına baxdı. Sintezin aralıq məhsullarından biri həddən artıq çox şirin idi. Bu maddəni saxarin adlandırdılar. Quruluşca bu heterotsiklik birləşmə – orto-sulfobenzoy turşusunun imidid ir.

Saxarin orqanizm tərəfindən mənimsənilmir və az miqdarda zəhərli deyil, lakin dadı şəkərdən fərqlənir, çünki azacıq acı dad verir (qaxsıyır). Saxarinin sintezinə qədər hesab olunurdu ki, yalnız təbii birləşmələr şirin ola bilər və bu səbəbdən belə maddələrin xüsusi laborator sintezi ağıla belə gəlmirdi.

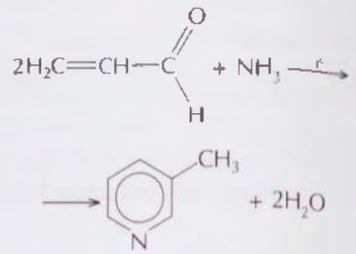
1884-cü ildə digər Amerika kimyaçısı C.Berlinerblau daha bir şirin maddəni – 4-etoksi-fenil karbamidi $C_2H_5O–C_6H_4–NH–CO–NH_2$ almışdır. Yeni maddəyə dulisin (*lat.* "dulcis" – "şirin") adı verilmişdir. O şəkərdən 200 dəfə şirindir. Yarım əsr ərzində bu maddə, insan səhhətinə zərərli təsir göstərməsinin sübut olunmasına qədər, şirinləşdirici kimi tətbiq olunurdu.



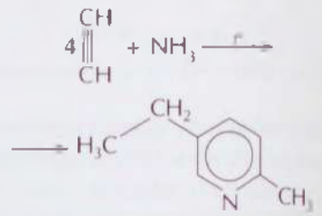
Saxarin.

Piridinin homoloqları əlverişli sintetik metodlarla alınır:

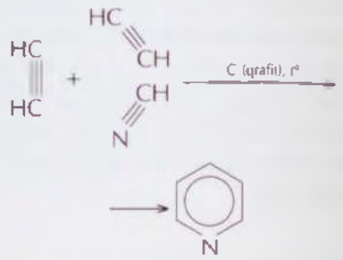
1) akrolein və ammonyakdan:



2) asetilen və ammonyakdan:

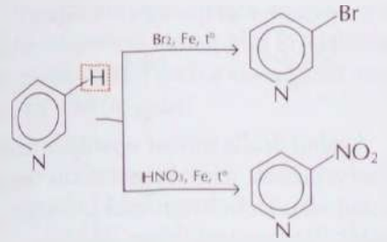


İngilis kimyaçısı Vilyam Ramzay 1877-ci ildə laboratoriya şəraitində piridinin orijinal alınma üsulunu təklif etdi. O, asetilen və hidrogen sianid qarışığını qızdırılmış qrafit borusundan buraxır:

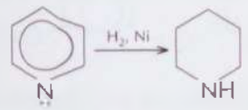


Təəssüflər olsun ki, bu üsul az çıxımla nəticələndiyi üçün və çoxlu enerji sərfi tələb etdiyindən sənayedə tətbiq edilmədi.

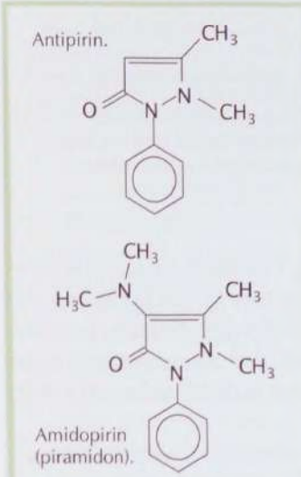
Piridin üçün əsasən hidrogen atomlarının əvəzolunması ilə müşahidə olunan çevrilmələr xarakterikdir. Əvəzolunmanın çətinlik dərəcəsinə görə piridin nitrobenzolu xatırladır, özü də əvəzedicilər heterotsiklin azot atomuna görə üçüncü karbon atomuna yönəlirlər:



Piridin halqası asanlıqla hidrogenləşərək piperidin halqasına çevrilir:



Piridin sənayedə həlledici kimi və üzvi sintezdə aralıq məhsul kimi geniş





KOFEİN. TEOBROMİN



Hamıya məlumdur ki, iş günündən sonrakı yorğunluğu bir-iki fincan lünd çay və ya qəhvə içməklə aradan qaldırmaq olar. Çay yarpaqlarında və qəhvə dənələrində 1-3% purin törəməsi – kofein alkaloidi vardır. Çayın dəmlənməsi və ya qəhvənin hazırlanması zamanı kofein məhlula keçir. Bitkilərdə kofein purin əsasları – adenin və quanindən mürəkkəb reaksiyalar vasitəsilə əmələ gəlir. Sənayedə onu çay istehsalının tullantılarından və sortsuz kofe dənələrindən ayırmaqla yanaşı, həmçinin sintetik yolla alırlar.

Kofein $C_8H_{10}N_4O_2$ acı dada malik qaynar suda və xloroformda yaxşı həll olan ipəkvari iynəvari kristallara malik rəngsiz maddədir ($t_{ər}$ = 235°C).

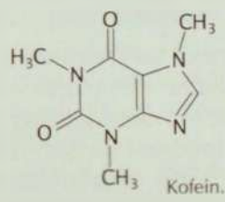
Kofein tibdə fiziki yorğunluğu aradan qaldırmaq üçün, narkotiklərlə zəhərlənmədə, müxtəlif ürək xəstəliklərinin müalicəsində, əsəb sistemini oyadan, tənəffüsü və qan dövranını gücləndirən vasitə kimi istifadə edilir. Az miqdarda kofein başağrılarını aradan götürən dərmanların (sitromon, askofen) tərkibinə daxildir.

Kofein kola bitkisinin meyvələrində (qozalarda) də mövcuddur. Bu bitki ekstraktlarından məşhur tonuslaşdırıcı koka-kola içkisi hazırlanır. Kofeinin miqdarına görə bir stəkan koka-kola bir fincan çayı tam əvəz edə bilər.

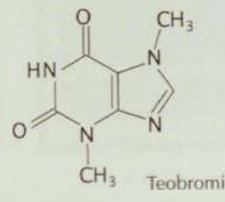
Kofeinə qohum olan daha bir neçə maddə mövcuddur. Misal üçün, teobromin $C_7H_8N_4O_2$ kakao və şokoladda mövcuddur (0,6%). Hər iki alkaloid insan orqanizminə eyni cür təsir edir: əqli və fiziki iş qabiliyyətini artırır, müvəqqəti yorğunluğu, yuxuluğu aradan qaldırır, ürəyin fəaliyyətini, maddələr mübadiləsini gücləndirir, damarların daralmasına və qan təzyiqinin yüksəlməsinə səbəb olur. Məhz bu səbəbdən hipertoniyaya (qan təzyiqinin qalxması) meyilli insanlara çoxlu şokolad və tonuslaşdırıcı içki qəbul etmək məsləhət görülmür. Teobromin tibdə sidikqovucu vasitə kimi istifadə edilir.



Rusiyada hər il narkotiklərdən, həmçinin alkaloidlərdən ölənlərin sayı yol-hərəkəti hadisələrində ölənlərin sayından xeyli çoxdur.



Kofein.



Teobromin.



Birlikdə çalışan fransız kimyaçısı Pyer Jozef Peltye (1788-1842) və Jozef Byenem Kavantu (1795-1877) alkaloid bitkilərindən ilk dəfə olaraq strixnin (1818), brusin (1819), xinin (1820-ci ildə onun formulu markada verilmişdir), kofein almışlar (1821). Onlar 1817-ci ildə yarpaqların yaşıl piqmentini öyrəndilər və xlorofil adlandırdılar.

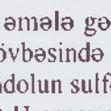
istifadə edilir. Kükürd-6 oksidlə o kompleks əmələ gətirir ki, bu kompleks də öz növbəsində furanın, tiofenin, pirrolun və indolun sulfolaşmasında reagent kimi ($-SO_3H$ qrupunun daxil edilməsi) tətbiq edilir.

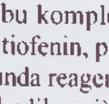
Piridin heterotsikli B vitaminlər qrupunun bəzi molekullarının, boyaların, bir çox alkaloidlər sinfinə daxil olan maddələrin, məs., nikotinin tərkibinə daxildir.

MOLEKULYAR KONSTRUKSİYALAR QALEREYASI

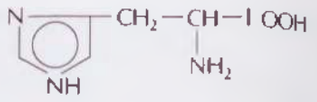
Heterotsiklik birləşmələr birliyi beşatomlu furan, tiofen və pirrol, altıatomlu piridin və bitsiklik indolla kifayətlənmir. Bunlar sadəcə müxtəlif "binalar" inşa etmək üçün lazım olan molekulyar konstruktorun əsas detallarıdır.

Təbiətin istifadə etdiyi əsas üsullardan biri – karbon atomlarının heteroatomla əvəz olunmasıdır. Bu üsulla pirrolu modifikasiyaya uğratsaq, onda iki beşatomlu heterotsikl alınar:

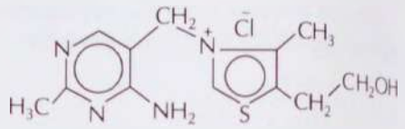

imidazol


pirazol

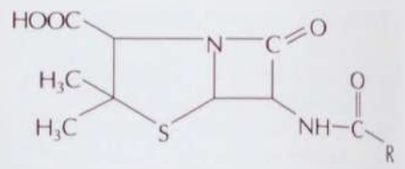
Pirazol hərarətəndirən və ağrıkəsici iki qədim vasitələrin – antipirin və amidopirin molekullarının əsasını təşkil edir. İmidazol həlqəsi isə insan orqanizmi üçün əvəzolunmayan aminturşunun – histidinin tərkibinə daxildir:



Analoji üsulla tiofeni asanlıqla modifikasiya edərək, ikiqat heterotsiklik tiazolu almaq olar. Belə heterotsikl vitamin B_1 molekullarının tərkibinə daxildir:



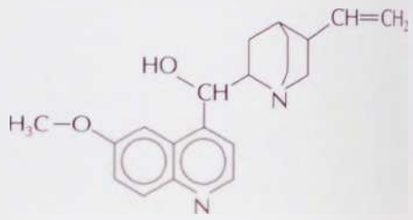
Hidrogenləşmiş vəziyyətdə o, tiazolidin nüvəsi şəklində ilk antibiotiklərin (penisillin) mənşəyi olan penissilin turşusunun tərkibinə daxildir:



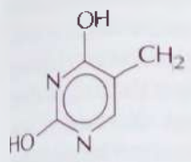
Molekulyar konstruktor oyunun digər təbii üsullarından biri heterotsikllərin birbirlərilə və ya benzol nüvəsilə birləşməsidir. Bu üsul di-, tri-, tetra- tsiklik molekulları və müxtəlif heterotsikllərin kombinasiyasını yaratmağa imkan verir.

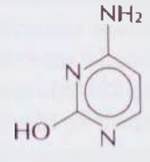
İndol nüvəsinin benzol nüvəsilə kombinasiyası tritsiklik karbazola, piridin nüvəsinin benzol nüvəsilə kombinasiyası isə bitsiklik xinolinə gətirib çıxarır.

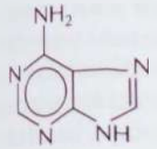
Xinolin törəmələrinin əhatə dairəsi analitik reagent – 8-hidroksixinolindən başlayıb, xinin ağacı qabığının alkaloidi – malyariyaya qarşı ilk dərman olan xinin ilə qurtarır:

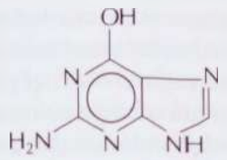


Hər iki üsuldan istifadə edərək – primidin və purini almaq olar ki, onlardan da genetik kodun hərflərinə – azotlu əsaslara bir addım qalır:


timin


sitozin


adenin


quanin

Molekulyar konstruktor oyununu insan təbiət kimi oynaya bilməsə də çox şeylər öyrəndi. Təbii molekulların quruluşu və xassələri haqqındakı biliklər kimyanın yeni sahəsini – üzvi sintezi yaratmağa imkan verdi. Üzvi sintez üzvi maddələr üzərində ağıllı hökmranlıq etməyə yol açır.

ƏN ACI MADDƏLƏR

Dilin müxtəlif dadları hiss etməsi eyni deyildir. Burada birinci yerdə acı maddələr durur. Bu bir qaşıq qatranın bir çəllək balı korlamasına bənzəyir. Doğrudan da xininin və ya strixninin dadı hətta onu suda 1 : 1000000 nisbətində qarışdırdıqda belə hiss edilir (təxminən 500 kq suya 1 çay qaşığı düşür).

İlk dəfə xinin Cənubi Amerikada bitən xin ağacının qabığından alınmışdır. Bu ağ kristallik maddədən malyariyaya qarşı ən effektiv vasitə kimi istifadə edilir. Az miqdarda xinin qaxsıyan sərinləşdirici içkilərə əlavə edilir. Bu maddəni təkcə dadına görə deyil, həm də ultrabənövşəyi lampa işığı altında açıq-mavi rəng verməsinə görə də aşkar etmək olar.

Dözülməz acı xinin tozunu əczaçılar jelatindən hazırlanmış kapsullarda saxlayırlar. İnsan kapsulu udur və heç bir tam hiss etmir. Sonra həzm traktında jelatin həll olur və dərman qana keçir. Lakin elə hallar məlumdur ki, insanlar bu kapsulları qəbul etdikdə dərmanın dillə heç bir təmasda olmadıqda belə ağızda acı dadı olmasından şikayət edirlər. Çox ehtimal ki, xinin qana keçdikdə dad sinirlərini "dilin içindən" oyadır.

Xinin alkaloidlər – adətən bitkilərdən alınır və molekulunda bir və ya bir neçə azot atomu saxlayan təbii birləşmələr sinfinə aiddir. Ümumiyyətlə, alkaloidlər arasında çoxlu acı və çox acı maddələr, məs., kofein, nikotin, strixnin vardır. Minlərlə alkaloidlər məlumdur ki, onlar nəinki acıdır, həm də zəhərlidir (strixnin, kurare). Ola bilsin ki, onların pis dadının hiss edilməsi insanda təkamül prosesində orqanizmin zəhərlənməyə qarşı müdafiə reaksiyası kimi formalaşmışdır.

ELEMENTÜZVİ KİMYA. KARBON + ...

"YENİ KİMYA"NIN BAŞLANĞICI

> Elementüzvi kimya, üzvi və qeyri-üzvi kimya arasında körpü yaradır. Elementüzvi kimyanın inkişafı və böyüməsilə bu körpü kimyanın hər iki materikini vahid şəkildə birləşdirən massivə çevrilir.
>
> *A.N.Nesmeyanov*

1823-cü ildə Danimarka əczaçısı Vilyam Kristofer Seyze (1789-1847) platinhidrogenxlorid turşusunu etil spirtində qaynatmaqla ilk dəfə olaraq metalın etilenlə kompleksini – $K[PtCl_3(CH_2 = CH_2)] \cdot H_2O$ almışdır. Nəticə o qədər qeyri-adi idi ki, əksər kimyaçılar bu tip birləşmələrin mövcudluğuna inanmadılar. Seyzenin aldığı duz o zaman məlum olan heç bir sinif birləşmələrə aid deyildi. Bu səbəbdən Yustus Libix Seyzenin nəticələrini təcrübənin səhvi hesab edirdi. Lakin 1849-cu ildə ingilis kimyaçısı Eduard Franklend (1825-1899) təsadüfən bu tip daha bir birləşmə kəşf etdi. Təcrübələrə başlayarkən, alim aktiv metalların duzlarla reaksiyasına oxşar olaraq sərbəst etil almağı planlaşdırırdı.

$$AlCl_3 + 3Na \rightarrow Al + 3NaCl$$
$$C_2H_5I + 0{,}5Zn \rightarrow "C_2H_5" + 0{,}5ZnI_2.$$



Franklendin aşkar etdiyi maye tamamı ilə hipotetik "etilə" uyğundur: o, halogenlərlə, su ilə, hətta hava ilə fəal qarşılıqlı təsirdə olur. Lakin bu maddənin tərkibində sink var idi, özü də lap yarıdan da çox (52,94%), buna görə də sərbəst etili kəşf edənin müvəffəqiyyətlərindən imtina etmək məcburiyyətində qalırdı. Sonra hadisələr daha tez cərəyan etdi: 1852-ci ildə alman kimyaçısı Karl Yakob Lövix (1803–1890) qalayüzvi birləşmələri, 1853-cü ildə isə "oyuna" qurğuşun daxil oldu, 1863-cü ildə Ş.Fridel ilk silisiumüzvi birləşmələrini sintez edir, 1865-ci ildə isə C.Bakton və Vilyam Odlinq (1829–1921) ilk alüminiumüzvi birləşmələrini aldılar. Nə qədər çox belə maddələr kəşf edilirdisə, bir o qədər kimyada onların xüsusi yeri bərqərar olurdu. Bir tərəfdən onlar üzvi maddələrə oxşasalar da, digər tərəfdən qeyri-üzvi maddələrin xassələrinə malik idilər. Bu yolla yeni kimya – elementüzvi birləşmələr kimyası yaranırdı. Doğrudur, terminin özü elmə yalnız XX əsrdə sovet alimi, akademik Aleksandr Nikolayeviç Nesmeyanov (1899–1980) tərəfindən daxil edilmişdir.

Vürts reaksiyası – üzvi molekullarda karbon zəncirini qıran ilk üsul: $2C_4H_9Br + 2Na \rightleftarrows C_8H_{18} + 2NaBr$.

Maddələrin üzvi və elementüzvilərə bölünməsi kifayət edəcək dərəcədə şərtidir. Hamı tərəfindən qəbul olunan tərifə əsasən elementüzvi birləşmələrdə karbon-element rabitəsi mövcuddur. Lakin burada məhz hansı elementlərin nəzərdə tutulması barədə alimlər heç də həmişə bir araya gələ bilmirlər.



Elementüzvi birləşmələr – qeyri-üzvi və üzvi kimya dünyalarının sərhədidir.

Sözsüz ki, onlara bütün metallar aiddir. Üzvi birləşmələri əmələ gətirən elementlərlə, elementüzvi birləşmələrin tərkibinə daxil olan elementlər arasında B, Si, Ge, Al, Sc, Te orta mövqe tuturlar. Bəzən buraya kükürdü və fosforu da daxil edirlər. Belə çıxır ki, Mendeleyev dövri sisteminin bütün elementləri elementüzvi birləşmələr əmələ gətirə bilərlər. Müxtəlif səbəblərə görə onların bəziləri hələ yaxşı öyrənilməmişdir: misal üçün, sezium və rubidiumun törəmələri qeyri-adi reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olduqlarından, onlarla işləmək çox çətindir və bu səbəbdən hələ yaxşı öyrənilməmişdir.

ƏSASLARIN ƏSASI

1855-ci ildə Şarl Vürts butilbromidin natriumla qarşılıqlı təsirindən sərbəst radikal almaq istəsə də, onun "dimerləşmə" məhsulu olan oktan alır: $C_4H_9Br \rightarrow \rightarrow$ "C_4H_9" + NaBr; 2"C_4H_9" $\rightarrow C_8H_{18}$.

Müasir fərziyyələrdən birinə görə bu reaksiyanın mexanizmi natriumüzvi birləşmənin C_4H_9Na əmələ gəlməsindən və onun sonradan C_4H_9Br ilə qarşılıqlı təsirindən ibarətdir.

XIX əsrin 60-cı illərindən başlayaraq Franklendin səyi nəticəsində sinküzvi birləşmələr kimyası sürətlə inkişaf etməyə başladı. 1899-cu ildə alimlər maqneziumüzvi birləşmələrin reaksiyalarda iştirakı şəraitini müəyyənləşdirsələr də, onların alınmasına yönəlmiş bütün cəhdlər uğursuzluqla nəticələndi.

Əsas problemin mahiyyəti onda idi ki, maqneziumüzvi birləşmələrin sinküzvi birləşmələrlə oxşar olduğunu qəbul etmişdilər və onları analoji metodlarla almaq istəyirdilər.

Lakin sinküzvi birləşmələr uçucu mayelər olduğu halda, maqneziumüzvi birləşmələr – bərk duza oxşar maddələrdir, bu səbəbdən onların alınması üçün başqa cür yanaşma lazımdır. Belə yanaşma artıq 1900-cü ildə fransız kimyaçısı Viktor Qrinyar (1871–1935) tərəfindən tapıldı. O, həlledici kimi dietil efirini götürmüşdür. Maqneziumla alkilhalogenidlər (bu halda C_2H_5I) arasında reaksiya o qədər şiddətlə getdi ki, kolbanı soyutmaqla onu "zəiflətmək" lazım oldu: $Mg + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5MgI$. Bu andan etibarən Qrinyar reaktivlərinin – üzvi kimyanın mühüm reaktivlərinin tarixi başlandı. Bu günə artıq buna oxşar maddələrə həsr edilmiş on minlərlə elmi işlər mövcuddur. 1912-ci ildə Qrinyar öz adını daşıyan reaktivlərdən istifadə edərək üzvi sintezin yeni metodunu yaratdığına görə Nobel mükafatına layiq görülüb.

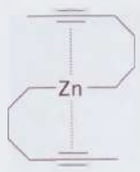
Qələvi və qələvi-torpaq metallarının əmələ gətirdikləri elementüzvi birləşmələrin fərqli cəhəti onların yüksək kimyəvi aktivliyə malik olmasıdır. Bu aktivlik litiumdan seziuma və berilliumdan bariuma doğru artır. Belə ki, metilkalium CH_3K və izoamilkalium $C_5H_{11}K$ havada öz-özünə alovlanır. Rubidium və seziumun analoji birləşmələri içərisində hava olan məhlulda belə yanırlar. Bu birləşmələri almaq və onlarla işləmək yüksək təhlükəsizlik tələb etdiyindən çox çətindir. Bu səbəbdən kimyaçılar nisbətən az aktiv olan litium və maqnezium üzvi birləşmələrilə, lazım gələndə isə natriumun törəmələrilə işləməyə üstünlük verirlər.

REAKSİYALARIN ŞAHZADƏSİ

Viktor Qrinyar yazırdı ki, kimyaçının əlində maqnezium üzvi birləşmələr bacarıqlı musiqiçinin əlindəki skripkaya bənzəyir. Həqiqətən maqnezium üzvi birləşmələrdən istifadə üzvi sintezin tükənməz imkanlarını açır. Qrinyar reaktivləri aldehidlərlə, kefonlarla, mürəkkəb efirlərlə, nitrillərlə, azobirləşmələrlə və s. qarşılıqlı təsirdə olurlar. Alınan məhsullar siyahısı çox müxtəlifdir (sxemə bax).

Qrinyar reaktivlərilə həmçinin çoxqat rabitələrə malik bir çox qeyri-üzvi birləşmələr – karbonun, kükürdün, selenin, tellurun dioksidləri qarşılıqlı təsirdə olurlar.

HƏR ŞEY SİNKDƏN BAŞLAYIRDI



Sinküzvi birləşmələrinə nümunə.



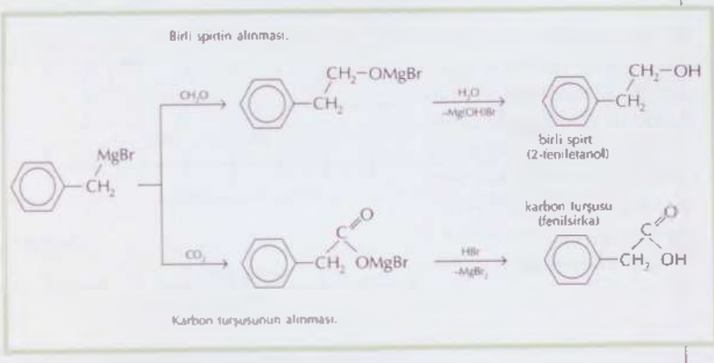
Nobel mükafatı laureatı Fransua Oqüst Viktor Qrinyar.

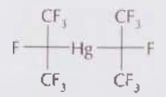
Elementüzvi birləşmələr kimyası çox dəyərli sinküzvi birləşmələrdən başladı. Belə ki, bu birləşmələrdən istifadə etməklə spirtlərin məhsuldar və məqsədyönlü sintez metodunu yaratmaq mümkün olmuşdur. Belə ki, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi üzərində işləyərkən Butlerova dördlü karbon atomu saxlayan birləşmə lazım gəldi. Lakin o dövrdə belə birləşmələr hələ öyrənilməmişdi. Asetonun dimetil sinklə qarşılıqlı təsirindən arzuolunan üçlü butanol $(CH_3)_3COH$ alındı. Düzdür, sonralar müəyyən edildi ki, bu reaksiyalarda sinki maqneziumla əvəz etdikdə, reaksiyanın çıxımı daha yüksək olur.

Hal-hazırda sinküzvi birləşmələr daha çox üzvi kimyada iki halogen atomunun qoparılması üçün istifadə edilir. Bu zaman adətən ikiqat rabitə əmələ gəlir.

Əgər halogen atomları eyni karbon atomundadırlarsa, sinküzvi birləşmələr onları qopararaq ikivalentli karbon atomlarına malik hissəcik – karben əmələ gətirir.

Karbenlər yüksək aktivliyə malikdir və onlar ikiqat və ya üçqat rabitələrə



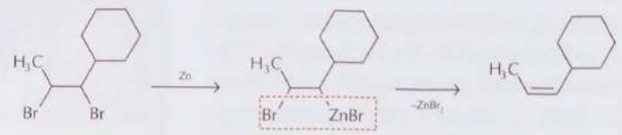


Bis civə (perflüorizopropil).

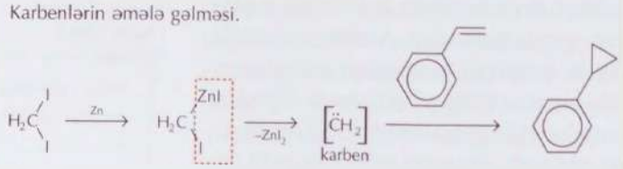
birləşərək tsiklopropan həlqəsi əmələ gətirir. Bu reaksiya Xovard Simmons (1929) və Ronald Smitin (1930) adını daşıyır və "Simmons-Smitə görə tsiklopropanlaşdırma" adlanır.

Bu reaksiya XX əsrin 50-ci illərində geniş tətbiq olunmağa başlandı. Bu müxtəlif növ raket yanacaqlarının sınaqdan keçirildiyi dövrə təsadüf edirdi. Molekula çoxlu sayda tsiklopropan həlqəsini daxil etmək tələb olunurdu ki, bu da yanacağın yanma istiliyinin artmasına gətirib çıxarırdı. Burada karbenlər köməyə gəldi. Məlum oldu ki, hətta tsiklopropilkarben də almaq və onlardan tsiklopropan həlqələri "toxumaq" mümkündür.

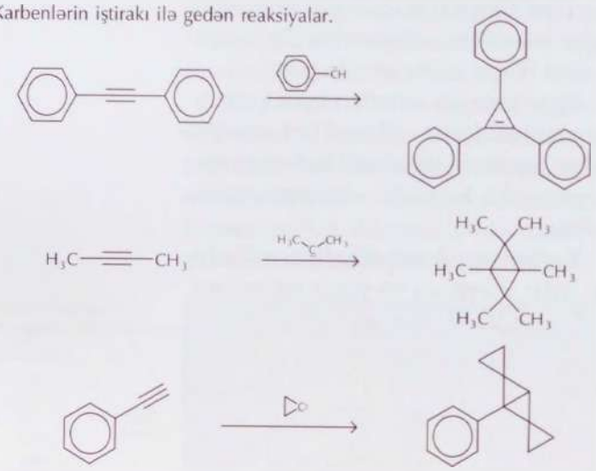
Sinküzvi birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə halogen atomlarının ayrılması reaksiyası.



Karbenlərin əmələ gəlməsi.



Karbenlərin iştirakı ilə gedən reaksiyalar.



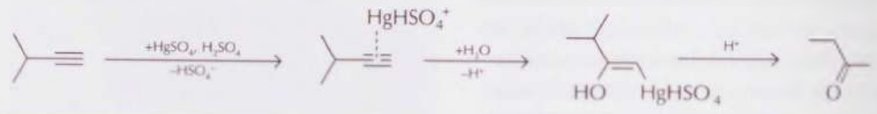
CİVƏÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

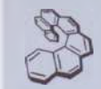
Civəüzvi birləşmələr çoxdan məlumdur və kimyaçıları da onlar çoxdan maraqlandırırdı. Bir tərəfdən bu birləşmələr havada alovlanan sinkli analoqlarından fərqli olaraq çox davamlıdırlar. Məs., bis (perftorizopropil)-civə qaynayan qatı nitrat turşusu ilə təmasda olduqda belə parçalanmır.

Digər tərəfdən civəüzvi birləşmələr üzvi kimya nöqteyi-nəzərindən qeyri-adi və maraqlı reaksiyalara daxil olur. Əgər üzvi maddə molekulunda C=C rabitəsi vardırsa, onda civə atomu onunla asanlıqla kompleks əmələ gətirir. Bu ikiqat rabitədə baş verən müxtəlif birləşmə reaksiyalarını kifayət qədər asanlaşdırır. Bu xassə rus kimyaçısı Mixail Qriqoryeviç Kuçerov (1850-1911) tərəfindən asetilenə suyu birləşdirmək üçün istifadə edilmişdir.

Bir vaxtlar bu reaksiya sənayedə sirkə aldehidinin alınması üçün istifadə edilirdi. Lakin civə birləşmələri zəhərli olduğundan, hal-hazırda ekoloji təmiz metod – etilenin mis və palladium iştirakında oksidləşməsindən istifadə edilir. Laboratoriyada Kuçerov reaksiyası bu günə kimi istifadə edilir. Civəüzvi birləşmələrin

Kuçerov reaksiyasına misal.



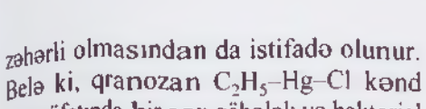


zəhərli olmasından da istifadə olunur. Belə ki, qranozan C_2H_5–Hg–Cl kənd təsərrüfatında bir çox göbələk və bakterial xəstəliklərlə mübarizədə istifadə olunur. Bunun üçün toxumlar əkilmədən öncə bu birləşmənin məhlulu və ya tozu ilə işlənilir. Düzdür, bu birləşmənin istifadəsi zamanı çoxlu ölüm halları müşahidə olunduğundan onu daha az təhlükəliləri ilə əvəz etməyə üstünlük verirlər.

ALÜMİNİUMÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

1865-ci ildə C.Bakton və U.Odlinq alüminiumu dialkil civə ilə birlikdə qızdırmaqla ilk dəfə olaraq alüminiumüzvi birləşmə sintez etmişlər. Uzun müddət bu birləşmələr heç bir praktik əhəmiyyət kəsb etmirdi. XX əsrin 50-ci illərinin əvvəllərində, olefinlərin polimerləşməsinin alüminiumüzvi katalizatorları kəşf edildikdən sonra vəziyyət kökündən dəyişdi.

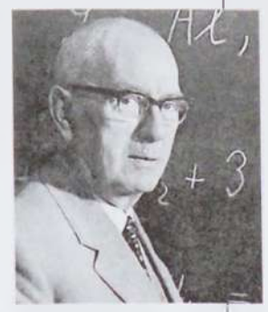
Kifayət qədər çoxdan məlum idi ki, trietilalüminium etilenlə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman etilen molekulu alüminium karbon rabitəsinə daxil edilir:



Lakin polimerin alınması üçün bu reaksiya yararlı deyil – reaksiya zəif gedir və zəncirlər qısa alınır.

1953-cü ildə alman kimyaçısı E.Holtskamp bu reaksiyanı öyrənərkən gözlənilməz nəticə əldə etdi: avtoklavda maye trialkilalüminium əvəzinə ağ rəngli bərk kütlə polietilen yığılmışdır. Uzun müddət təcrübəni yenidən aparmaq mümkün olmamışdır. Nəhayət, məlum oldu ki, laborant sadəcə avtoklavı nikel birləşmələrindən təmizləməyi unutmuşdur. Trietilalüminiumla reduksiya reaksiyasının nəticəsində çatların birində nikelin kiçik hissəcikləri əmələ gəlmişdir. Məhz elə onların hesabına polimerləşmə baş vermişdir. Bundan sonra Holtskampın (1898-1973) işlədiyi və Karl Tsiqlerin (1898-1973) rəhbərlik etdiyi laboratoriya əməkdaşları müəyyən etdilər ki, polimerləşmə həmçinin titan, vanadium və xrom qrupundan olan keçid metallarının xloridlərinin iştirakında da baş verir. Lakin daha çox effekt $TiCl_4$-ün istifadəsi zamanı müşahidə edilmişdir. $TiCl_4$ və $(C_2H_5)_3Al$ iştirakında etilenin polimerləşməsi atmosfer təzyiqində və otaq temperaturunda baş versə də, onların artması ilə daha da sürətlənir. Tsiqlerin laboratoriyasının işləri əsasında "Düpon" firması polietilenin sənaye sintezini həyata keçirir. Qeyri-katalitik polimerləşmə yolu ilə alınan şaxəli polimerlərlə müqayisədə Tsiqler katalizatorunun köməyi ilə alınmış polimer xətti quruluşa, davamlılığa və termodavamlığa malikdir.

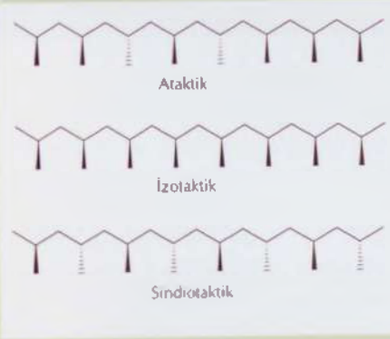
İtaliya kimyaçısı Culio Nattın (1903-1979) laboratoriyasında digər alkenin-propilenin polimerləşməsinin tədqiqi aparılırdı. Bu halda məsələ daha da mürəkkəb idi: polipropilen üçün polimerin quruluşunun müntəzəmliyi mühüm rol oynayır. Müəyyən edilmişdir ki, Tsiqlerin təklif etdiyi katalizatorlardan istifadə zamanı izotaktik polimer molekullarına malik, yəni daha davamlı və elastiki polipropilen alınır. Məsələ orasındadır ki, izotaktik molekullar bərk halda burularaq yayabənzər spiral əmələ gətirirlər. Belə quruluş



Karl Tsiqler.



Karl Tsiqler və Culio Nattın işlərindən hələ çox əvvəllər hörümçəklər yüksək keyfiyyətli polimerlər sintez edə bilirdilər.



Polipropilendəki əvəzləyicilər polimer zəncirinin müxtəlif tərəfində yerləşə bilər. Əgər onlar nizamsız yerləşibsə, polimer *ataktik*, zəncirin yalnız bir tərəfində yerləşibsə *izotaktik* adlanır. *Sindiotaktik* polimerlərdə əvəzləyicilər növbələşirlər.



Culio Natt.

polietilen xətti molekuluna nisbətən yüksək dartılma qabiliyyətinə malikdir.

1963-cü ildə alkenlərin polimerləşmə katalizatorlarının hazırlanmasına görə Karl Tsiqler və Culio Natt Nobel mükafatına layiq görülmüşlər, belə katalizatorlar isə Tsiqler–Natt katalizatorları adlandırılmışdır.

SİLİSİUM VƏ ONUNLA BİRLİKDƏ OLANLAR

Silisium və karbon yaxın qohumdur. Silisiumun bir çox birləşmələri karbon analoqlarına malikdir, onun özü isə karbon kimi atomlar zənciri əmələ gətirə bilir. Təsadüfi deyil ki, elmi fantastikada "silisiumlu" dünyaya – bioloji sistemə dair mövzulara rast gəlmək olar ki, orada molekulların qurulmasında karbonun rolunu silisium oynayır.

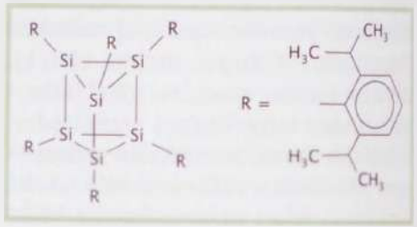
Lakin silisiumlu orqanizmlərin hətta kosmosda mövcud olması ehtimalı çox azdır. Hələlik mürəkkəb bioloji molekulun silisiumlu analoqunu yaratmaq mümkün olmamışdır. XX əsrin sonlarına yaxın uzunluğu beş atom olan silisium zəncirlərinə malik birləşmələr alındı və əgər heksametildisilan $(CH_3)_3Si–Si(CH_3)_3$ kifayət qədər davamlıdırsa, artıq trisilan $(CH_3)_3Si–Si(CH_3)_2–Si(CH_3)_3$ törəməsi havada asanlıqla oksidləşir. Dörd və ya beş silisium atomundan ibarət zəncirlərə malik birləşmələr isə havada öz-özünə alışır. Alkenlərin yalnız bir analoqu – tetramezitildisilen sintez edilmişdir. Bu birləşmədə silisium atomları hər bir tərəfdən trimetilbenzol (mezitilen) həlqələri ilə "əhatə" olunmuşdur.

Alkinlərin və daha mürəkkəb üzvi molekulların silisiumlu analoqlarını almaq hələ mümkün olmamışdır.

Silisiumüzvi birləşmələrin davamlılığı silanlardan siloksanlara keçdikcə artır.

Onların molekulunun əsasını silisium və oksigen atomlarının növbələşdiyi həlqələr təşkil edir. Siloksan polimerlərinin tibbi implantantlardan tutmuş sürtkü materiallarına kimi tətbiq sahəsi vardır. Siloksanların sintezində diəvəzolunmuş xlorsilanlardan $(CH_3)_2SiCl_2$ istifadə edirlər. Xlorsilanlar su ilə reaksiyaya girərək diəvəzolunmuş disilanollar $(CH_3)_2Si(OH)_2$ əmələ gətirir ki, onlar da asanlıqla suyu itirərək polimer siloksanlar əmələ gətirirlər.

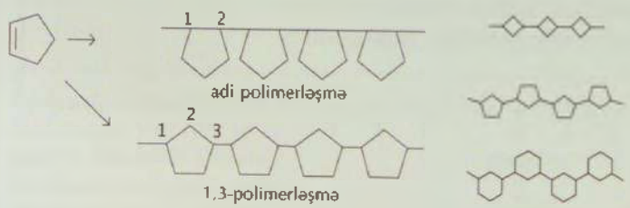
Polimerləşmə şəraitindən asılı olaraq müxtəlif uzunluqlu və fiziki xassələrə malik molekullar almaq olar. Belə ki, qısa zəncirli polimerlər mayedir. Yüksək molekullu siloksanlar hətta – 100-300°C temperatur intervalında öz xassələrini saxlayan əla sürtkü vasitələridir. Bu xassə siloksan sürtkü yağlarını hətta antarktika





HƏLQƏLƏRDƏN DÜZƏLDİLMİŞ BOYUNBAĞI

Tsikloalkenlərin Tsiqler-Natt katalizatorları üzərindəki polimerləşməsi zamanı maraqlı nəticələr əldə edilmişdir. Birincisi, polimerləşmə ilkin ikiqat rabitənin yerində deyil, 1,3-vəziyyətində baş verir.



İkincisi belə polimerlər yüksək termodavamlığa malikdirlər. Politsikləpenten 395°C-də, politsiklobuten – 485°C-də, politsikloheksen isə 600°C-də əriyir ki, bu da şüşənin ərimə temperaturu ilə demək olar ki, eynidir.

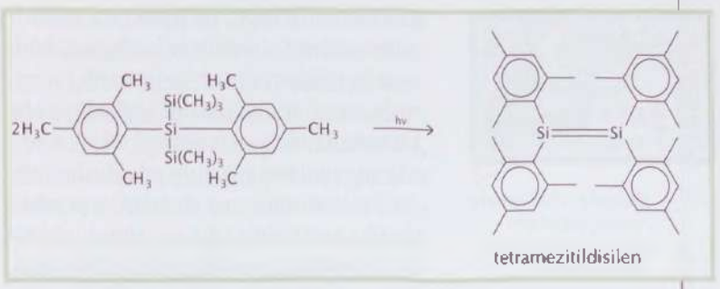
Belə temperaturda davamlı olan az sayda üzvi birləşmələrə rast gəlmək olar.

qışı şəraitində (-70°) istifadə etməyə imkan verir, hansı ki, karbohidrogen sürtkü yağları bu temperaturda donur.

Daha uzun siloksan molekulları adi rezindən fərqli olaraq hətta -90°C-də elastikliyini saxlayan həmçinin sərt reagentlərə qarşı daha davamlı olan kauçuklar əmələ gətirir. Yüksək inertliyə və aşınmaya qarşı davamlığına görə onlar tibdə, misal üçün süni ürək və böyrək cihazlarında tətbiq olunur. Siloksan kauçuklarından hazırlanmış ayaqqabı altlıqları isə daha davamlı olur.

Siloksan polimerləri tibdə həmçinin yumşaq toxumaların müxtəlif implantantlarının hazırlanmasında tətbiq edilir. Onlar kimyəvi cəhətdən təsirsizdir və orqanizm tərəfindən kənarlaşdırılmır. Siloksan implantantları dəqiq olmayaraq bir çox hallarda silikon adlanırlar.

Silikonlar su ilə islanmır. Bu xassə geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Bəzi misallara baxaq: Uçuş-enmə zolağı siloksan örtükləri ilə işləndikdə donmur: su onun üzərində dayana bilmir. Korpusu siloksan boyaları ilə rənglənmiş gəmi böyük sürət yığa bilər. Eyni zamanda korpusun balıqqulaqları ilə örtülməsinin qarşısı alınar. Sürüşkən alta malik molyusklar üçün korpusdan yapışmaq çətin olar. Əgər diş protezlərinin üzəri siloksan polimerləri ilə işlənsə, o daha uzunömürlü olar: ağız suyu onu islada bilmir və onlar gec dağılır. Siloksana hopdurulmuş parçalar isə heç vaxt islanmır.



POLİVİNİLXLORİDDƏN ABİDƏLƏRƏ QƏDƏR

Müxtəlif sahələrdə qalayüzvi birləşmələr geniş tətbiq olunur. Əsasən onlar ən geniş yayılmış plastiklərdən birinin – polivinilxloridin stabilizatorları (nizamlayıcıları) kimi tətbiq edilir. Təmiz polivinilxlorid 110°C-də parçalanaraq qaralır, halbuki, onun termiki emalı yalnız



180°C-də mümkündür. Dioktilstannanın $(C_8H_{17})_2\ Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ tipli törəmələrini əlavə etdikdə, polimerin parçalanması daha yüksək temperaturda baş verir və bu da onun emalını asanlaşdırır.

Bəzi qalayüzvi birləşmələr bu metalın az toksik qeyri-üzvi törəmələrindən fərqli olaraq kifayət qədər toksiki maddələrdir. Belə ki, mono- və tetraəvəzolunmuş



Qalayüzvi birləşmələr müasir gəmilərin altının örtüklərində istifadə olunur.

stannanlar $RSnX_3$ və R_4Sn çox zəhərli, triəvəzolunmuş stannanlar R_3SnX həddən çox zəhərlidirlər: onlar canlı hüceyrədə enerji mübadiləsini blokadaya alır. Diəvəzolunmuş stannanların toksik təsirinin mexanizmi isə hələ araşdırılmayıb.

Triəvəzolunmuş stannanların məhz toksik xassələrinə daha çox ehtiyac duyuldu. Tributil qalayın törəmələri aktiv dezinfeksiyaedici vasitə kimi istifadə edilir. Lakin onları yod və ya zelyonka əvəzi kimi işlətmək olmaz – onlar bakteriyaları öldürsələr də yaranı sağaltmırlar.

O yerlərdə ki, mikroorqanizmlərin tamamilə kökünü kəsmək lazım gəlir, misal üçün xəstəxanaların divarlarında, döşəmələrində onda tributilqalay benzoatın $(C_4H_9)_3SnOCOC_6H_5$ formalinlə qarışığı antiseptik kimi tətbiq olunur. Bu qarışıq bakteriyaları, göbələkləri və hətta bəzi virusları öldürür. Qalayüzvi birləşmələrin antigöbələk təsirindən ağacdan və daşdan hazırlanmış əşyaları işləmək üçün funqisid preparatlar hazırlanır. Əgər ağacdan hazırlanmış şpallar tributilqalay oksidi $(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3$ ilə hopdurulsa, onlar daha uzun ömürlü olar.

Qalayüzvi birləşmələr monumental arxitekturada da geniş tətbiq edilir: daş abidələrin üzəri bu birləşmələrlə işləndikdə onlarda mamır bitmir və uzun müddət təmiz və hamar olur. Gəmilərin altları üçün hazırlanan biotsid (*yun.* "bios" – "həyat" və *lat.* "caedo" – "öldürürəm") əlavələr kimi tributil və trifenil qalayın flüoridlərindən R_3SnF istifadə edirlər. Triəvəzolunmuş qalayın oksigenli törəmələri kənd təsərrüfatında göbələk xəstəlikləri (funqisid, *lat.* "funqus" – "göbələk") və bitkiyeyən gənələrə qarşı (akarisidlər, *yun.* "akaris" – "gənə") mübarizədə istifadə edilir.

Feniltrixlorstandan $C_6H_5SnCl_3$ siloksan kauçuklarının vulkanlaşdırılmasında istifadə oluna bilər. Bu zaman alınan yüksək sıxlığa malik polimerlər elastik olmasalar da, yüksək termiki dözümlülüyə və aşınmaya qarşı davamlılığa malikdir.

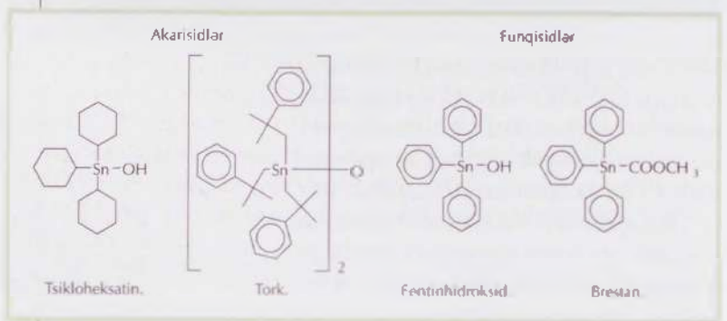
DETONASİYAYA QARŞI

Əgər qeyri-üzvi birləşmələrdə qurğuşun adətən ikivalentlidirsə, elementüzvi birləşmələrdə qurğuşun üçün dördvalentlik xarakterikdir. Tetraetilqurğuşun hələ 1853-cü ildən məlumdur. 1923-cü ildən başlayaraq o, uzun müddət ərzində mühərrik yanacağında antidetonator kimi istifadə edilmişdir (bax: məqalə "Qiymətsiz yanacaq").

Bu isə ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olurdu. Bundan başqa, qurğuşun birləşmələri tüstü qazlarını karbon oksidindən təmizləyən katalizatorları sıradan çıxarırdı. Nəticədə tüstü borusunda filtrlərin sayı kəskin artır, avtomobilin özü isə kimyəvi laboratoriyaya çevrilməyə başladı. Qiymətli benzinin alınması, etilləşdirilmiş benzinin yanma məhsullarının qurğuşundan təmizləməkdən daha ucuz başa gəlir.

HƏRBİ ZƏHƏRLƏYİCİ DƏRMAN

Arsenüzvi birləşmələr elementüzvi birləşmələr içərisində "əjdad" hesab oluna bilər. Onların tarixi 1760-cı ildən başlayır. Həmin ildə fransız ordusunun əczaçısı Lui Klod Kade (1731-1799) kalium asetatın arsen-3-oksidlə qovulmasını aparmışdır. İndi bu təcrübənin hansı məqsəd daşıdığını demək çətindir. Nəticədə isə xoşagəlməz sarımsaq iyi verən və havada öz-özünə alovlanan maye alınmışdır. Əczaçını bu maye maraqlandırmadığından, o bunu heç tədqiq də etməmişdir.





AFR-də avro daxil edilənə qədər 200 marka banknotunda Nobel mükafatı laureatı alman əczaçısı Paul Erlix təsvir olunurdu. O, 1910-cu ildə sifilisin müalicəsində uzun müddət ən effektiv dərman olan salvarsan arsenüzvi birləşməsini sintez etmişdir. Erlix özü bu maddəni "preparat 606" adlandırdı, çünki ondan əvvəlki 605 maddə müvəffəqiyyət qazanmamışdı.

Qeyri-adi birləşməni bir əsr sonra yada saldılar. Robert Bunzen Kadenin aldığı mayeni öyrənərkən onun tərkibində karbon, oksigen, hidrogen və arsen aşkar etmişdir. Yakob Bertselius "Xaç atası" rolunda çıxış edərək bu maddəni təmiz halda almışdır. Kade mayesinin formulu $(CH_3)_2As–O–As(CH_3)_2$, adı isə kakodil oksiddir (*yun.* "kakos" – "axmaq" və "odoros" – "iy").

Arsen qədim dövrlərdən zəhər kimi tanınırdı. Bu arsenin qeyri-üzvi birləşmələrinə aid edilsə də, sən demə, arsenüzvi birləşmələr daha çox zəhərli imiş. 1912-ci ildə Amerika kimyaçısı U.Li Lyuisin şərəfinə adlandırılmış luizit birləşməsi alınmışdır. Sonradan müəyyən olundu ki, 2-xlorvinildixlorarsin (lüizit) $ClCH=CHAsCl_2$ dəridə dərin yara açan təsirə malikdir. Bu səbəbdən Birinci dünya müharibəsinin sonlarında zəhərləyici maddə kimi istifadəsi təklif olunsa da, xoşbəxtlikdən lüizit hərbi məqsədlər üçün istifadə olunmadı.

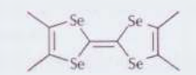
Yüksək toksiklik digər xlorarsinlərə də məxsusdur. Alkildixlorarsinlər, misal üçün, etildixlorarsin $C_2H_5AsCl_2$ zəhərliyinə görə lüizitə yaxındır. Difenilarsinin törəmələri o qədər zəhərli olmasalar da, gözün və nəfəs yollarının selikli qişasını zədələyir. Misal üçün, difenilsianarsinin $(C_6H_5)_2AsCN$ qatılığı 0,5 mq/l olan, belə atmosferdə insan gözün və nəfəs yollarının qıcıqlanması səbəbindən bir-iki dəqiqədən artıq qala bilməz.

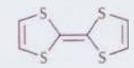
XIX əsrin sonlarına qədər infeksion xəstəliklər bəşəriyyətin bəlasına çevrilmişdi. Onlarla mübarizədə civə və arsenin birləşmələri az rol oynamadılar. Uzun müddət arsenat turşusunun H_3AsO_3 duzları qayıdan yatalağa, amöb dizenteriyasına, malyariyaya və sifilisə qarşı ən effektli vasitə hesab edilirdi. Yalnız 1896-cı ildə fransız kimyaçısı Arman Hotye tibb praktikasına kakodil turşusunun $(CH_3)_2As(O)(OH)_2$ duzlarını daxil edir. Onlar bir çox hallarda arsenin qeyri-üzvi birləşmələrindən yaxşıdırlar: daha effektli və az zəhərlidirlər.

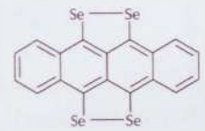
Müasir təbabətdə də arsenüzvi birləşmələr əvvəlki kimi geniş olmasa da tətbiq edilir.

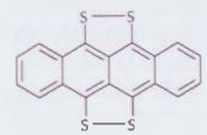
"AY" VƏ "YER" ELEMENTLƏRİNİN ÜZVİ TÖRƏMƏLƏRİ

Selen və tellur üzvi birləşmələri kimyaçılar arasında xoşagəlməz maddələr kimi tanınır. Onların bir çoxu xüsusilə də uçucuları ilə işləyən zaman, xüsusi texnika tələb olunur. Elmi əsərlərin birində müəlliflər məlumat verirdilər ki, selenin alkil törəmələrilə işlədikdə ayrıca laboratoriya qurmaq lazım gəldi. Bu onların toksik və ya partlayıcı olması ilə deyil, pis qoxumaları ilə əlaqədardır. Heç nəyə baxmayaraq kimyaçılar belə maddələrlə işləyirlər. Belə ki, kükürd və selenin üzvi törəmələri əsasında yük-


Tetrametilselenfulvalen (TMeTSeF).


Tetratiofulvalen (TTF).


Tetraselentetrasen (TTSeT).

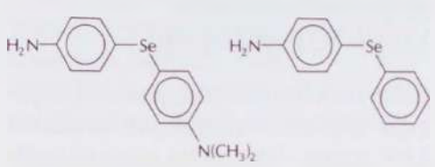

Tetratiotetrasen (TTT).

sək elektrik keçiriciliyə malik polimerlər – əsil "üzvi metallar" alınmışdır.

[TMeTSeF]$^+BF_4^-$ tipli duzlar adi metallar səviyyəsində elektrik keçiriciliyinə malikdirlər. Bundan başqa, onların soyudulması zamanı, müqavimətləri metallara nisbətən daha tez azalır. Alimlər ümid edirdilər ki, bu duzlarda ifratkeçiricilik halına keçid temperaturu kifayət qədər yüksək olacaq. Lakin -100°C temperaturda müqavimət sıçrayışla artır və onlar izolyatora çevrilirlər. Məlum oldu ki, adi şəraitdə "üzvi metalların" molekulları keçirici zəncirlər əmələ gətirir. -100°C-də bu zəncirlər qırılır və keçiricilik itir.

Yalnız 1980-ci ildə ilk üzvi ifrat keçirici kəşf edilmişdir. Bu 1,2 K (-272°C)-yə qədər soyudulduqda ifrat keçirici olan perxloratdır [TMeTSeFe]$^+ClO_4^-$.

İndi isə elmi biliklərin digər sahəsinə müraciət edək. Son zamanlar daha çox alim qocalma prosesini canlı hüceyrədə sərbəst radikalların toplanması ilə əlaqələndirir. Onlar tənəffüs prosesində yaranır və kimyəvi aktiv olduqları üçün DNT quruluşunu poza və sağlam hüceyrələrin bəd xassələrə keçməsini sürətləndirə bilər. Müəyyən olunmuşdur ki, aminodiarilselenidlər bu gün ən effektli antioksidant – radikallar üçün "tələdir":

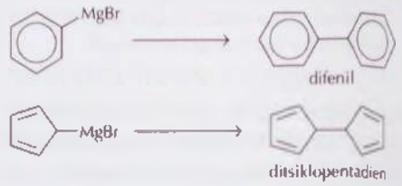


Təəssüf olsun ki, bu birləşmələr həddən ziyadə toksik olduqları üçün tibdə hələ istifadə olunmur. Digər sahələrdə isə selen antioksidantları geniş tətbtq edilir. Belə ki, $H_2N(CH_2)_6SeO_2R$-in törəmələri kağız kütlələrinin ağardılmasında istifadə edilir. Müxtəlif boyalara az miqdarda selen birləşmələri əlavə etdikdə onların işığa qarşı davamlıqları artır.

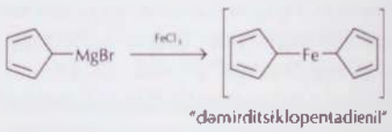
Müasir elmi ədəbiyyatda Me ilə CH_3-qrupu göstərilir.

"SER SENDVİÇ"

1951-ci ildə Şotland kimyaçısı Piter Poson öz diplomçusu T.Kiliyə ditsiklopentadieni sintez etməyi tapşırır. Qrinyar reaktivlərinin bəzi ağır metalların duzları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı adətən radikalların qoşalaşması baş verir. Gözləmək olardı ki, tsiklopentadienilmaqneziumbromid dəmir-3 xlorid iştirakında ditsiklopentadieni verməli idi:



Lakin gözlənilmədən rəngsiz maye olan ditsiklopentadienlə heç bir əlaqəsi olmayan açıq-narıncı rəngli bərk maddə alınır. Element analizi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, maddənin tərkibində karbon, hidrogen və dəmir vardır. Kimyaçılar ilk davamlı dəmirüzvi birləşmənin alınması qənayətinə gəldilər və ona dəmirditsiklopentadienil formulunu verdilər.



Bu formul element analizin nəticələrinə zidd olmasa da alınmış maddənin xassəsini tam izah edə bilmədi. Belə ki, molekulda ikiqat rabitə olmadığı halda formulda onların sayı dördə bərabərdir.

1952-ci ildə Robert Börns Vudvord (1917-1979) bu maddəni spektral metodlarla tədqiq etmişdir. Spektrdə ikiqat rabitəyə cavab verən xətlər mövcud olmamış, lakin spektr molekulunun yüksək simmetrikliyə malik olduğunu göstərmişdir. Yeganə variant "sendviç" quruluşu

Tsiklopentadienil anionu tsiklopentadien molekulundan proton ayrılmaqla əmələ gəlir. Bu zaman beşüzvlü halqədə delokallaşmış π-elektron sistemi əmələ gətirən altı elektron qalır.

idi ki, burada da iki tsiklopentadien halqələr arasında dəmir atomu yerləşir. Məhz onda ferrosen adı meydana gəldi. Sonralar rentgen quruluş analizinin nəticələri bu quruluşun doğruluğunu bir daha təsdiq etdi. Son zamanlara qədər ferrosen ekzotik maddə hesab edilirdi. Lakin artıq 90-cı illərdə o adi maddəyə çevrilmişdi. Bu azmış kimi, kimyaçılar onu praktiki olaraq dəmir birləşmələrin iştirak etdiyi bütün üzvi reaksiyalarda aşkar etmişlər. Buna dair hətta zarafat da yaranmışdır ki, ferrosenin kəşfindən sonra "kainatın ferrosen ölümü başladı". Yəni tez və ya gec kainatda olan bütün dəmir ferrosenə çevriləcək. Dəmirdən başqa digər metallar da, məs.: kobalt, nikel, titan ferrosenə bənzər maddələr əmələ gətirə bilər. Ferrosenin davamlılığı nəinki metal üzvi, həm də üzvi kimya üçün qeyri-adi hadisədir. 0, 400°C temperatura davam gətirir, heç bir dəyişikliyə uğramadan qatı sulfat turşusunda həll olur. Nitrat turşusunda həll olduqda ferrosen ferrosenium kationuna – Fe^{3+} formal törəməsinə çevrilir. Ferrosenium birləşmələri asanlıqla ferrosenə qədər reduksiya olunurlar. Ferrosen çox hallarda benzola bənzəyir. Onda olan tsiklopentadien həlqəsi asanlıqla alkilləşir və asilləşir, ona metal-civə, maqnezium və ya litium daxil etmək olar. Metallaşdırılmış ferrosenlər asanlıqla nitro və halogenli törəmələrə çevrilirlər.

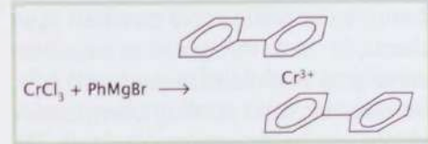
Hükkel qaydasına əsasən $n = 4$ olan davamlı komplekslər 18 rabitəyaradıcı elektrona malik olmalıdır. Misal üçün, ferrosenin tərkibində 2 tsiklopentadienil həlqəsi var ki, onların da hərəsində 6 elektron vardır. Dəmir atomunun 8 valent elektronu (d^6s^2) vardır. Ferrosenin tərkibinə Fe^{2+} daxil olduğundan 6 valent elektronu qalır. Ümumi elektronların sayı: 6 + 6 + 6 = 18.

Kobalt atomunun 9 valent elektronu (d^7s^2) vardır. Kobaltosendə valent elektronların ümumi sayı 19-dur. Bu səbəbdən kompleks az davamlıdır. Kobaltosenium kationuna qədər oksidləşdikdə kobalt ionu daha bir elektron itirir və əmələ gəlmiş birləşmənin davamlığı artır.



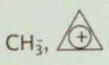
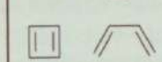
ferrosen

Nikeldə də analoji hal müşahidə olunur. Nikelosen molekulunda 20 valent elektronu vardır və Ni^{2+} kationu daha davamlıdır.

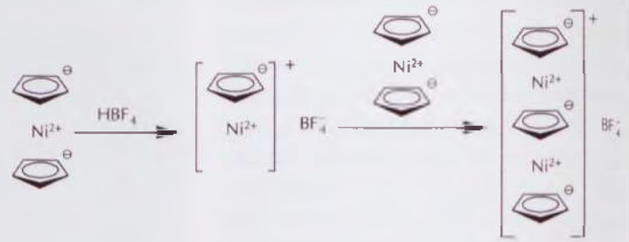


Müasir elmi ədəbiyyatda Ph simvolu C_6H_5-qrupu ilə işarə olunur.

KOMPLEKSLƏRİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNDƏ İŞTİRAK EDƏN LİQANDLAR

Elektronların sayı	Neytral liqandlar	Yüklü liqandlar
2	CO, PR_3, alkenlər	CH_3^-, 
3	—	$[CH_2—CH=CH_2]^-$
4		—
6		
8		
10		





Çoxgöyərtəli nikelosen.

Az sayda elektronlara malik komplekslər də mövcuddur. Belə ki, titanosen 14, vanadosen 15 elektrona malikdir.

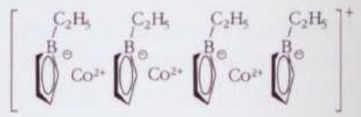
Hal-hazırda belə komplekslər sendviç komplekslər adlanır. Onların əksəriyyətinin əjdadı ferrosen hesab edilir. Artıq bir ildən sonra rutenosen (Ru – dəmirin yaxın analoqu), 1959-cu ildə isə osmosen alındı. Onların hər ikisi kifayət qədər davamlı birləşmələrdir. İndi belə tip komplekslər bütün keçid metalları üçün alınmışdır. Sink, mis, platin və palladium yarımqrup metalları istisna təşkil edir. Bu metallar üçün sendviç komplekslər əmələ gətirmək xarakterik deyil. Bu komplekslər ferrosendən davamsız olsalar da asan sintez olunurlar və yaxşı öyrənilmişlər. "18 elektron qaydası"nın köməyi ilə yeni molekullar qurmaq olar. Əgər ferrosendə liqandları benzol nüvəsi ilə əvəz etsək, 20 elektrona malik kompleks – dəmirdibenzol əmələ gəlir. Onun $(C_6H_6)_2Fe^{2-}$ kationu davamlı olar. Digər tərəfdən 2 valent elektronu az olan metal, məs., xromu götürmək olar. Dibenzol xrom (18-elektronlu kompleks) ferrosenə yaxın yüksək davamlılığa malikdir.

İlk dəfə belə birləşmələr 1919-cu ildə alman kimyaçısı Frans Xayn tərəfindən xromtrixlorid və fenilmaqneziumbromidin qarşılıqlı təsirindən alınmışdır.

Xayn duzlarının quruluşu 1954-cü ildə (ferrosenin quruluşu məlum idi) müəyyən edildi.

1962-ci ildə çoxgöyərtəli kompleks adlanan ilk kompleks kəşf edildi. Alimlər $(C_5H_5)_2Ni$ və HBF_4-ün qarşılıqlı təsirini öyrənərkən qeyri-adi tərkibə malik birləşmə aldılar. Müəyyən edildi ki, nikelosen liqandlardan birini itirir və qalıq digər ditsiklopentadienilnikel molekulu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq çoxlaylı "üçgöyərtəli" konstruksiya əmələ gətirir.

Digər metallar da belə növ komplekslər əmələ gətirirlər. Bu halda liqand kimi borsaxlayan tsiklopentadien çıxış edir:



Nəticədə dördlaylı və ya "dördgöyərtəli" kompleks əmələ gəlir.

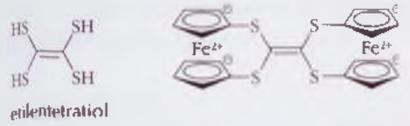
Ümumiyyətlə, tsiklopentadien həlqəsinə malik istənilən üzvi maddə molekulu metal atomu ilə kompleks əmələ gətirə bilər.

Piter Posonun 1951-ci ildə məhz almaq istədiyi ditsiklopentadien əsasında uzun zəncirlər və ya "qapalı" metallosen quruluşları yaratmaq olar.

İki tsiklopentadien həlqəsi pentalen molekulunu əmələ gətirə bilər.

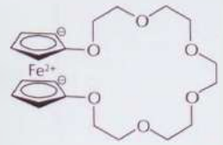
Metallosen komplekslərdə olan həlqələr daxildən birləşə bilərlər, məs., ferradialendə, ferrosen saxlayan kraun

efirlərdə və etilentetratiolun ferrosenli törəməsində olduğu kimi:



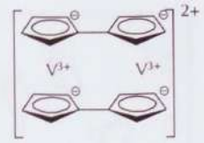
etilentetratiol



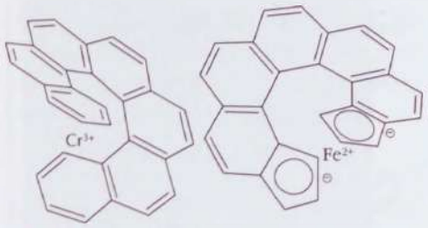


Ferrosen saxlayan Kraun efiri.

Heptahelisin molekulu, iki benzol nüvəsi bir-birinin üzərində olan spiralvari quruluşa malikdir ki, bu iki benzol həlqəsinin arasına da xrom atomu daxil etmək olar. Nəticədə heptahelisenxrom kompleksi əmələ gəlir. Bu kompleks oksigensiz mühitdə 950°C-yə davam gətirərək parçalanmır. Belə üzvi molekulun uclarında tsiklopentadien həlqələri olarsa, yüksək davamlı özünəməxsus helisen ferroseni əmələ gəlir. Belə komplekslər saat əqrəbi və saat əqrəbinin əksi istiqamətində burulmuş spirallara malik iki izomerə malikdir.



Vanadosen.







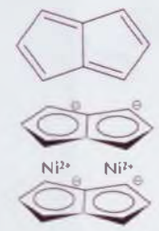
Ferradialen.

Ferrosen çox hallarda özünü benzol kimi apardığından və kimyəvi davamlı olduğundan, ferrosen əvəzedicilərə malik müxtəlif maddələr mövcud ola bilər. Buna heksaferrosenilbenzolu misal göstərmək olar.

Növbəti mürəkkəb quruluş – dördüzvlü fosfor həlqəli tetrafosfetandır. Bu fosfor həlqəsinin özünün alınması mümkün olmasa da onun ferrosenli törəməsi hətta otaq temperaturunda və açıq havada davamlıdır.

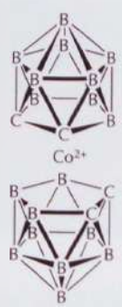
Sendviç kompleksinin əmələ gəlməsi üçün heç də tsiklik liqanda malik olmaq lazım deyil. Bu liqand rolunu 1,3-pentadien də müvəffəqiyyətlə oynaya bilər. Bundan başqa, metal karboranla da kompleks əmələ gətirə bilər. Karboran bor və karbondan ibarət və bir təpəsi əskik olan səbətə bənzəyir.

Keçid metallarının komplekslərində qəti müəyyən edilmiş kimyəvi quruluşa

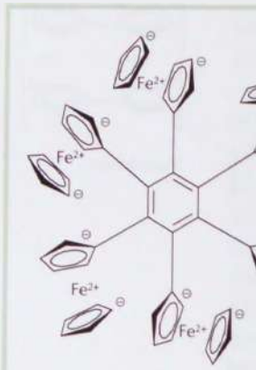


Pentalen və onun nikel kompleksi.





Kobaltın karboranla kompleksi. Hər bir bor atomu bir hidrogen atomu ilə birləşib (şəkildə göstərilməyib).



Heksaferrosenilbenzol.



Tetrafosfetan.



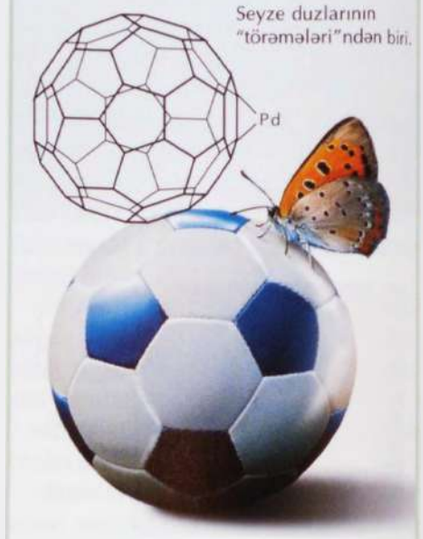
malik olmayan liqandlar da mövcuddur. Buna misal dəmir kompleksindəki trimetileni göstərmək olar:



SEYZE DUZUNUN TÖRƏMƏLƏRİ

Seyze duzunun kəşfindən sonra əksər keçid metallar üçün olefin kompleksləri alınmışdır. Olefin liqandı, ona bənzər asetilen liqandı kimi donor rolunda çıxış edərək 2 elektron verib kompleksin davamlılığını təmin edir.

Adətən olefin liqandı kifayət qədər mütəhərrikdir və asanlıqla başqaları ilə əvəz oluna bilir. Onun metalla əmələ gətirdiyi rabitənin möhkəmliyi metalla birləşmiş liqandakı atomların sayı ilə müəyyən olunur. Misal üçün, tsiklopentadienil liqandı metal atomu ilə 5 atom vasitəsilə birləşir – elementüzvü kimyada onu pentaheptoliqand adlandırırlar

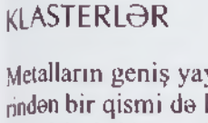


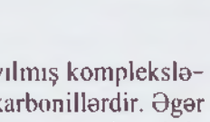
Seyze duzlarının "törəmələri"ndən biri.

və η^5-C_5H_5 kimi işarə edirlər. Belə liqandı molekuldan sıxışdırıb çıxarmaq o qədər də asan deyil. Alkenlər o cümlədən etilen, diheptaliqandlara aiddir, yəni metal atomu ilə yalnız iki karbon atomu vasitəsilə birləşir.

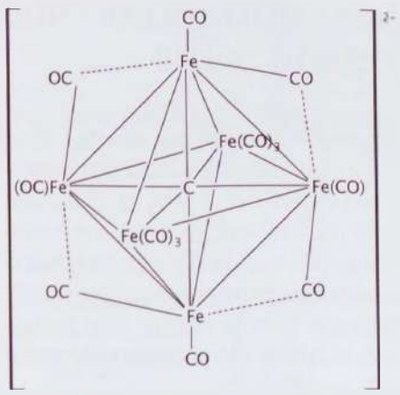
KLASTERLƏR

Metalların geniş yayılmış komplekslərindən bir qismi də karbonillərdir. Əgər kompleksdə bir metal atomu vardırsa, belə kompleks mononüvəli kompleks adlanır. Misal üçün, dəmir karbonil $Fe(CO)_5$, nikel karbonil $Ni(CO)_4$ və s. $Fe(CO)_5$-i ultrabənövşəyi işıqla şüalandırdıqda bimüvəli kompleks $Fe_2(CO)_9$, sonra üçnüvəli kompleks $Fe_3(CO)_{12}$ və s. əmələ gəlir. Karbonilləri kondensə etdikdə çoxlu metal atomundan ibarət mürəkkəb quruluşlar – $Rh_6(CO)_{16}$, $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$ və s. əmələ gəlir. Bu bir-birilə birləşmiş metal atomlarının "salxımına" bənzəyir. Buradan da elə klaster (*ing.* "cluster" – "salxım") adı meydana gəlmişdir. Klasterlərin əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onlarda metal atomları bir-birilərilə kimyəvi rabitə vasitəsilə birləşmişlər. Klasterlərdə karbonil qruplarını digər liqandlarla, məs., trifenilfosfinlə $P(C_6H_5)_3$ əvəz etmək olar. Bir klasterdə bir neçə müxtəlif metal da ola bilər; məs., dəmirlə, mislə və ya kadmiumla; xrom, manqan və volfram.





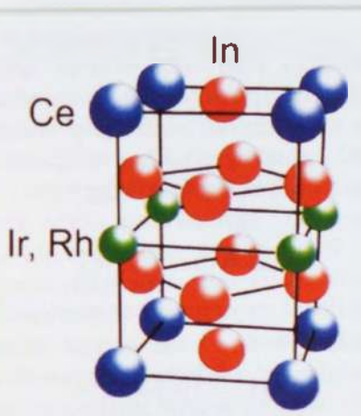
Adətən metal skeleti qapalı kub, bipiramida, oktaedr şəklində olur. Atomlardan biri bu fiqurların daxilində yerləşə bilər. Bu atomun xassələrini köklü surətdə dəyişir. Məs., dəmirin karbid klasterində daxildəki karbon atomu eyni zamanda 6 metal ilə birləşmişdir.



Bu karbon atomunu görmək üçün klaster nüvəsini dağıtmaq lazımdır. Bu səbəbdən onun mövcudluğunu yalnız rentgenquruluş analizin köməyilə müəyyən etmək mümkün olmuşdur.

* * *

Elementüzvi kimya – eksperimental kimyanın yeganə bölməsidir ki, özü üçün tədqiqat predmeti yaratmışdır (bu günə hələlik karbon-metal rabitəsinə malik bir təbii birləşmə – B_{12} vitamininin bir növü məlumdur). Qrinyar reaktivləri – maqneziumüzvi birləşmələr kimyanın məişət alətinə çevrilmiş, bir çox digər metalüzvi birləşmələr isə sənayedə katalizator kimi tətbiq edilir.



2005-ci ildə yapon kimyaçısı tərəfindən alınmış serium, indium və iridiumun (və ya rodiumun) 22 atomundan ibarət klaster.

ÜZVİ MOLEKULLAR NECƏ QARŞILIQLI TƏSİRDƏ OLUR

Üzvi maddələrin sayı çox olsa da, onların məruz qaldığı çevrilmələrin sayı o qədər də çox deyildir və müəyyən qanunauyğunluqlar baş verir. XX əsrin əvvəllərində təcrübi məlumatların ümumiləşdirilməsindən sonra bu nəticəyə gəlinmişdir. Məhz elə həmin vaxtlar üzvi birləşmələrin iştirak etdiyi reaksiyaların təsnifatı yaradıldı.

Üzvi maddələrin bütün çevrilmələri iki böyük qrupa bölündü: Birinci qrup çevrilmələr zamanı molekulun karbon karkası dəyişilməz qaldığı halda, ikinci qrup çevrilmələr zamanı bu karkasın yenidən qurulması baş verir. Birinci qrup reaksiyalara aiddir:

a) hidrogen atomlarının əvəzolunması:

$R—CH_3 + X—X \rightarrow R—CH_2X + HX$,

misal:

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$;

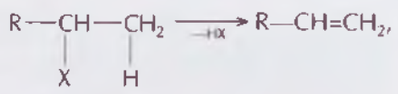
b) ikiqat rabitələrdə birləşmə:

$R—CH=CH_2 + HX \rightarrow R—CHX—CH_3$,

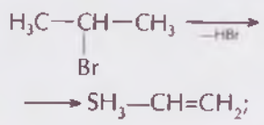
misal:

$CH_3—CH=CH_2 + HBr \rightarrow$
$\rightarrow CH_3—CHBr—CH_3$;

c) atomların və atom qruplarının qoparılması:



misal:



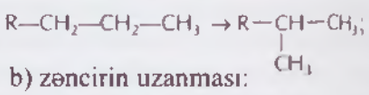
ç) ikiqat və ya üçqat rabitənin yerinin dəyişməsi:

$R—CH_2—CH=S=CH_2 \rightarrow$
$\rightarrow R—CH=CH—CH=CH_2$.

Karbon skeletinin dəyişməməsilə baş verən reaksiyaların köməyilə karbohidrogenlərdən halogenli törəmələr, onlardan isə spirtlər, aldehidlər, karbon turşuları, aminlər almaq olur. Yəni bu reaksiyalar üzvi birləşmələrin bütün sinifləri arasında qohumluq əlaqəsi yaradır.

Karbon skeletinin dəyişməsilə baş verən reaksiyalarda molekullarda daha böyük metamorfozlar baş verir. Bu reaksiyalar zamanı karbon zəncirləri uzanır və ya qısalır, xətti molekullar tsiklik molekullara çevrilir və ya əksinə baş verir, halqələrdə karbon atomlarının sayı dəyişir və nəhayət, C–C rabitəsinin yenidən qurulmasına səbəb olan izomerləşmə baş verir. Bu tip reaksiyalar kimyaçıların əlində sadə üzvi molekullardan daha mürəkkəblərini almaq üçün bir rabitəyə çevrilmişdir:

a) karbon zəncirinin izomerləşməsi:



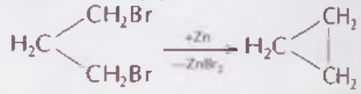
b) zəncirin uzanması:

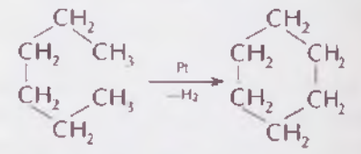


c) zəncirin qısalması:

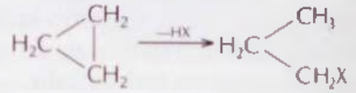
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow$
$\rightarrow CH_3—CH_3 + CH_2=CH_2$;

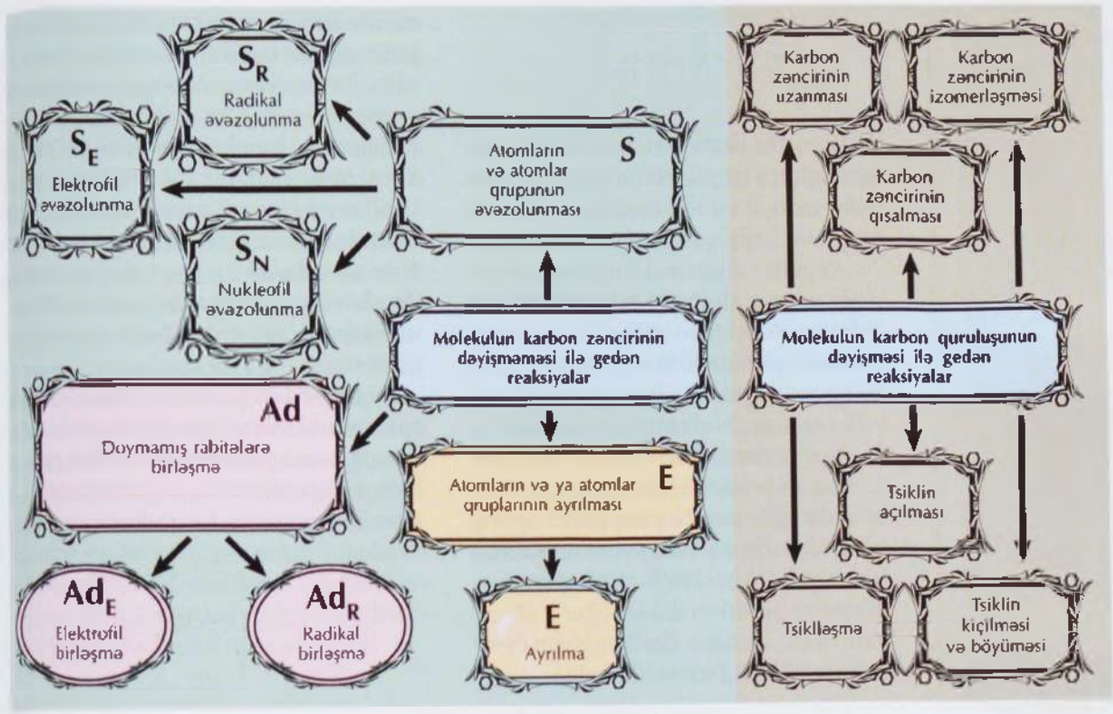
ç) zəncirin qapanması:



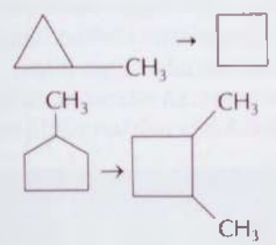


d) halqənin açılması:





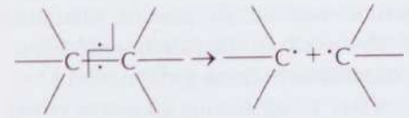
e) halqənin kiçilməsi və böyüməsi:



Üzvi maddələrin bütün bu çevrilmələri ilkin vaxtlarda atomlar arasındakı rabitələrin yenidən qruplaşması haqqındakı sadə təsəvvürlər səviyyəsində qəbul edilmişdir. 30-cu illərə kimi alimlər bu reaksiyaların dəqiq mexanizmlərini bilmirdilər.

Üzvi reaksiyaların mahiyyətinin dərk edilməsinə ilk cəhd 30-cu illərdə görkəmli ingilis kimyaçısı, fiziki, üzvi kimyanın banisi Kristofer İnqold (1893-1970) tərəfindən edilmişdir. O, molekullarda kovalent rabitələrin qırılmasının iki tip mexanizmini təklif etmişdir.

Onlardan birincisi – *homolitik* (*yun.* "homos" – "bərabər", "eyni" və "lizis" – "parçalanma", "qırılma") parçalanmadır.



Bu mexanizm qeyri-polyar və az polyar kovalent rabitələr (məs., C–C, C–H) üçün xarakterikdir. Belə parçalanma nəticəsində tək elektronlu hissəciklər əmələ gəlir. Belə davamsız və aktiv hissəciklər *radikallar* adlanır.

Əgər molekulda güclü polyar kovalent rabitə qırılırsa, məs., C–O və ya C–Cl, onda daha elektromənfi atom qrupu elektronları tamamilə mənimsəyərək mənfi ion – aniona, molekulun qalan hissəsi isə müsbət yüklənmiş kationa çevrilir. Rabitənin qırılmasının bu mexanizmi *heterolitik* (*yun.* "heteros" – "müxtəlif") adlanır:

Üzvi çevrilmələr dünyası.

Fiziki üzvi kimya üzvi molekulların elektron quruluşunu və onların çevrilmə mexanizmini öyrənir.

Kristofer İnqold.



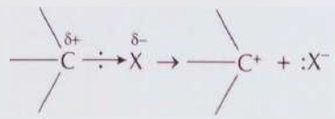








Heptanın (yuxarı lay) bromlu su ilə reaksiyası yalnız işıqda baş verir. Bromun rəngi (heptanda həll olmuş bromlu su və brom) tədricən itir.



Bu sadə təsəvvürlər əsasında üzvi maddələrin iştirak etdiyi bütün reaksiyalar radikal və ion olmaqla iki böyük qrupa bölünmüşdür.

Az polyar alkan molekullarında, həmçinin beş və altıüzvlü tsikloalkanlarda hidrogen atomlarının əvəzolunması yalnız radikal mexanizmilə baş verir. İnqold bu tip reaksiyalar üçün S_R-işarələnməsi (*ing.* qısaca "substitution radical" – "radikal əvəzolunma") təklif etmişdir.

Radikal proseslər haqqında təlim Nobel mükafatı laureatı Nikolay Nikolayeviç Semyonov (1896-1986) və Siril Norman Xinşelvud (1897-1967) tərəfindən yaradılmış və 30-40-cı illərdə uğurla alkanların, məs., metanın xlorlaşmasının öyrənilməsində istifadə edilmişdir:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl.$$

Metan molekulunda hidrogen atomlarının əvəzolunması, işığın təsirilə və ya qızdırmaqla xlor molekulunun dağılması ilə başlanır. Bu zəncirin yaranması mərhələsidir ki, bu zaman radikallar – xlor atomları əmələ gəlir:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl.$$

Onlar metan molekulunda hidrogen atomunu qopardır və bunun nəticəsində zəncirvari reaksiya baş verir ("Qara qızılın" uşaqları" və "Dəlisov reaksiyalar" məqalələrinə bax).

İon əvəzolunması iki yarımqrupa – *elektrofil* S_E (*ing.* "substitution elektrophilc" – "elektrofil əvəzolunma") və *nukleofilə* S_N (*ing.* Substitution nucleophilic – "nukleofil əvəzolunma") bölünür. Əgər üzvi molekulda digər hissəciklərin həmləsi üçün əlverişli və böyük elektron sıxlığına malik hissələr (məs., π-rabitənin elektronları) vardırsa və həmlə edən hissəcik tam və ya qismən müsbət yükə malikdirsə, elektrofil əvəzolunma baş verəcək. Əgər molekulda qismən müsbət yükə malik mərkəz mövcuddursa və həmlə edən hissəcik mənfi və ya qismən mənfi yük daşıyırsa, nukleofil əvəzolunma baş verəcək. Elektrofil əvəzolunma reaksiyalarına parlaq misal S_EAr mexanizmi ilə baş verən benzolun iştirak etdiyi reaksiyalar ola bilər ("Aromatik nüvənin çevrilmələri" məqaləsinə bax).

Nukleofil əvəzolunma alkanların və tsikloalkanların halogenli törəmələrinin uğradığı əsas çevrilmə tipidir. Bu zaman halogen atomları digər atomlar və ya atomlar qrupu ilə əvəz olunur.



Halogenli törəmələr bir çox üzvi birləşmələrin – spirtlərin, aminlərin, aldehidlərin, ketonların, karbon turşularının sintezində istifadə oluna bilər.

Bu onunla izah olunur ki, halogenalkan molekulunda müsbət yüklü fraqment

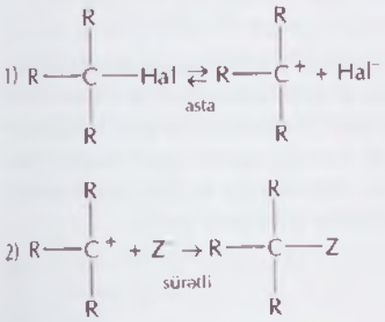


Tret-butil spirtinin xlorid turşusu ilə reaksiyasından *tret*-butilxloridin xırda damcılarından ibarət emulsiya əmələ gəlir.

(reaksiya mərkəzi) – halogen atomu ilə birləşmiş karbon atomu mövcuddur. Belə halda həmlə edən hissəcik mənfi yüklənmiş nukleofil olur.

1933-1935-ci ildə İnqold digər ingilis kimyaçısı Eduard Devid Xyuz (1906-1963) ilə birlikdə S_N mexanizminin öyrənilməsinə dair bir sıra tədqiqatlar aparmışdır. Bu tədqiqatların nəticəsində nukleofil əvəzolunmanın ümumi nəzəriyyəsi yarandı. S_N mexanizminin iki tipi müəyyənləşdirilmişdir: monomolekulyar – ikimərhələli və bimolekulyar – birmərhələli. Müəyyən olundu ki, nukleofil mexanizminin tipi halogenalkanın quruluşundan asılı imiş.

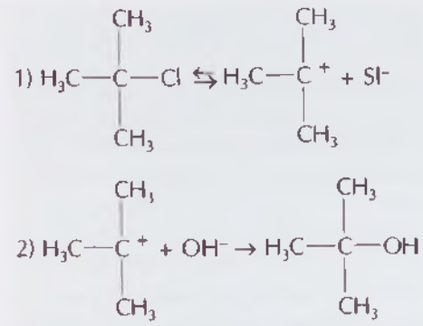
Əgər halogen atomu ilə üçlü karbohidrogen radikalı birləşmişsə, onda əvəzolunma molekulun halogenid-ionuna və karbokationa dissosiasiyası mərhələsindən və karbokationa Z^- nukleofilin həmləsi mərhələsindən ibarət olacaq:



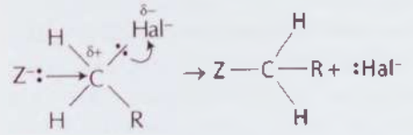
Reaksiyanın sürəti bütövlükdə zəif gedən prosesin, bizim halda dissosiasiyanın sürətilə müəyyən edilir. Bu növ mexanizm S_N1 kimi işarə edilir, yəni monomolekulyar nukleofil əvəzolunmadır.

Verilmiş karbohidrogen radikalı və müxtəlif halogenlər üçün reaksiyanın sürəti Cl → Br → I istiqamətində artır. *Üçlü*-butilxloridin natrium hidroksid ilə reaksiyası deyilənlərə misal ola bilər.

$$(CH_3)C—Cl + NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)C—OH + NaCl.$$



Birli halogenid alkanların (xüsusilə də xloralkanların) iştirakı ilə baş verən əvəzolunma tamamilə başqa sxem üzrə baş verir. Nukleofil molekula həmlə edərək halogen atomunu ion şəklində sıxışdırıb çıxarır. Bu zaman karbon-halogen rabitəsinin qırılması və karbon-nukleofil rabitəsinin yaranması eyni vaxtda baş verir.



Reaksiyaya girən molekula nukleofil həmişə arxadan həmlə edir.

Reaksiya aralıq mərhələdən keçir ki, bu mərhələdə karbon-halogen rabitəsi uzanıb və zəiflədiyi halda, karbon-nukleofil rabitəsi hələ qismən əmələ gəlir. Bütün proses S_N2 (bimolekulyar nukleofil əvəzolunma) kimi işarə olunur. S_N1 mexanizmilə daha çox üçlü halogenidalkanlar qarşılıqlı təsirdə olurlar, S_N2 isə birli halogenidalkanlar üçün xarakterikdir. İkili halogenidalkanlar üçün S_N1-S_N2 qarışıq mexanizm xarakterikdir. Belə fərqlər karbokationların davamlıqları ilə əlaqədardır: karbokation nə qədər davamlı olarsa, prosesin S_N1 mexanizmilə getməsi ehtimalı bir o qədər çox olar. Üçlü halogenidalkanların dissosiasiyası zamanı alınan üçlü karbokationlar daha davamlı olduqlarına görə onlarda, birli halogenidalkanlarla müqayisədə reaksiyanın S_N1 mexanizmi ilə getməsi ehtimalı daha çoxdur.

Elektrofil – elektron akseptorlar rolunda iştirak edən hissəcikdir. Adətən müsbət yüklü olur: H^+, CH_3^+, Br^+, NO_2^+. Nukleofil – izafi elektron sıxlığına malik, elektronların donoru, bölünməmiş elektron cütü olan hissəciklər: H_2O, Cl^-, Br^-, OH^-, CH_3^-.

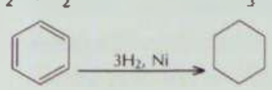
ÜZVİ KİMYADA REDUKSİYA VƏ OKSİDLƏŞMƏ

Əksər üzvi reaksiyalar elektron sıxlığının yerdəyişməsilə müşahidə olunur, yəni oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarıdır. Lakin üzvi molekullarda elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin çətin təyin olunması, kimyaçıları reaksiyaların oksidləşmə-reduksiya tipli olub-olmamasına dair əlavə kriteriləri daxil etməyə vadar etdi. Üzvi kimyada oksidləşmə dedikdə, molekula oksigen atomunun birləşməsi və ya ondan hidrogen atomunun qoparılması başa düşülür. Məs.:

$$CH_3CHO \xrightarrow{[O]} CH_3COOH$$
$$CH_3HO \xrightarrow[-2[H]]{} CH_2O.$$

Əks proses, yəni hidrogen atomlarının sayının artması və ya oksigen atomunun itirilməsini reduksiya adlandırmaq qəbul edilmişdir:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{3H_2,\ Ni} CH_3{-}CH_3$$

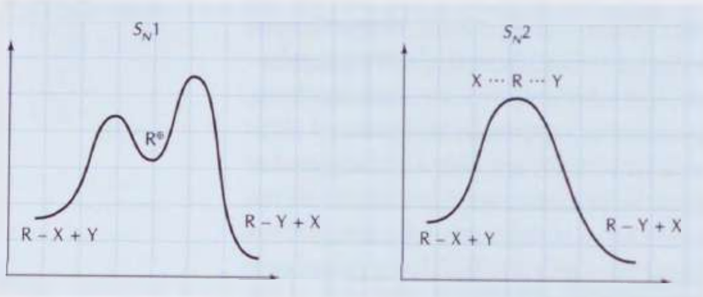


Bu nöqteyi-nəzərdən çoxqat rabitələrə suyun elektrofil birləşməsi də oksidləşmə prosesidir.

$$R{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3CH_2(OH)CH_3.$$



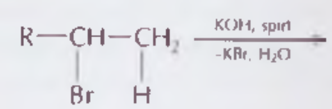
$KMnO_4$ məhlulu alkanlarla qarşılıqlı təsirdə olmur, doymamış karbohidrogenləri isə oksidləşdirir. Okten (2), oktandan (1) fərqli olaraq kalium-permanqanat məhlulunu rəngsizləşdirir.



S_N1 və S_N2 mexanizmlərilə gedən reaksiyaların energetik profilləri.

S_N1 mexanizmilə baş verən reaksiyaların sürəti yalnız halogenidalkanın RX (OH^- ionların R^+ kationuna birləşməsi ani baş verir) qatılığından asılıdır: $w = k[RX]$. S_N2 mexanizmi üçün isə reaksiyanın sürəti hər iki reagentin qatılığı ilə düz mütənasibdir: $w = k[RX][OH^-]$ izopropilbromid üçün $[i\text{-}C_3H_7Br] = [OH^-]$ olduqda reagentlərin kiçik qatılıqlarında S_N1, böyük qatılıqlarında isə S_N2 reaksiyası xarakterikdir.

Nukleofil əvəzolunma reaksiyaları adətən qırılma və ya eliminləşmə (*ing.* "elimination" – "kənarlaşdırılma") reaksiyaları ilə müşahidə olunur: qonşu karbon atomuna birləşmiş funksional qruplar ayrılır və karbon atomları arasında ikiqat rabitə əmələ gəlir:



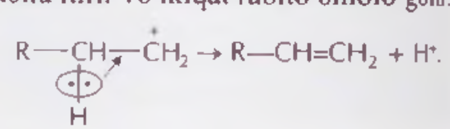
$$\longrightarrow R{-}CH{=}CH_2$$

Nukleofil əvəzolunmada olduğu eliminləşmə *E*-də monomolekulyar *E*1 və bimolekulyar *E*2 olmaqla iki yerə bölünür.

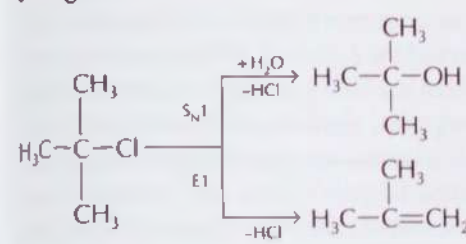
*E*1 mexanizmi iki mərhələdən ibarətdir. Molekulun ionlara dissosiasiya mərhələsi daha zəif gedir.

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}Hal \rightleftarrows R{-}CH{-}\overset{+}{C}H_2 + Hal^-$$ (CH altında H)

Burada R-üçlü alkil radikalıdır. Bu mərhələ S_N1 mexanizminin birinci mərhələsilə tamamilə üst-üstə düşür. *E*1 prosesinin ikinci mərhələsində S_N1-dən fərqli olaraq nukleofilin təsirinə ehtiyac duyulmur. Karbokationa çevrilmiş halogenidalkan molekulu öz imkanları hesabına protonu itirir və ikiqat rabitə əmələ gəlir:

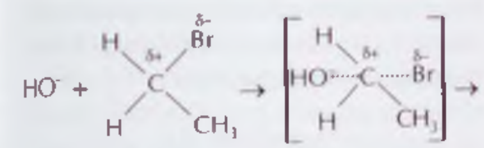


Bu isə alkenin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır: *E*1 reaksiyası üçün nukleofilin həmləsi tələb olmadığından, onların baş verməsi əsasən həlledicinin protonları birləşdirmək qabiliyyətindən, yəni əsaslığından asılıdır. Bu *E*1 mexanizmilə qırılmaya üçlü halogenidalkanlar daha çox meyillidir. Belə ki, *üçlü*-butilxlorid suda tamamilə *üçlü*-butanola çevirilir - yalnız S_N1 əvəzolunması baş verir. Daha əsası etanolda isə *E*1 ilə S_N1 rəqabətə girir:



*E*1 prosesinin sürəti S_N1 də olduğu kimi dissosiasiya mərhələsilə müəyyən edilir.

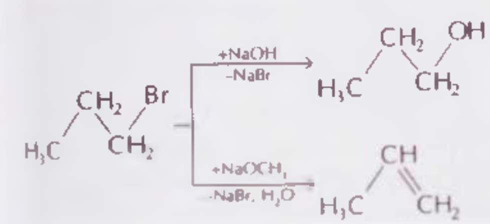
Birli halogenidalkanların iştirak etdiyi qırılma reaksiyaları *E*2 mexanizmilə bir mərhələdə və nukleofil həmlə ilə baş verir. Protonun və halogen atomunun qırılması eyni vaxtda aralıq mərhələdə baş verir.



$$\rightarrow HOH + H_2C{=}CH_2 + Br^-$$

Belə reaksiyanın sürəti halogenalkanın və nukleofilin qatılıqlarından asılıdır.

*E*2 mexanizmilə qırılma adətən S_N2 əvəzolunma reaksiyası ilə eyni vaxtda baş verir. Nukleofilin əsaslığı nə qədər çox olarsa, *E*2 qırılmasının başvermə ehtimalı daha çox olar və əksinə:



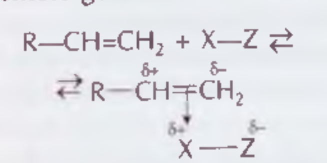
Molekullarında ikiqat və üçqat rabitələri olan doymamış karbohidrogenlərin geniş sinfi üçün birləşmə reaksiyaları daha geniş yayılmışdır:

$$R{-}CH{=}CH_2 + HX \rightarrow R{-}\underset{X}{CH}{-}CH_3$$

$$R{-}C{\equiv}CH + HX \rightarrow R{-}\underset{X}{C}{=}CH_2$$

Bu tip reaksiyalar, əvəzolunma ilə yanaşı, XIX əsrdə üzvi kimyaçıların diqqətini cəlb etmişdir. Qeyri-simmetrik alkenlərə birləşmə reaksiyalarının oriyentasiya qaydaları aromatik nüvədə baş verən əvəzolunma reaksiyalarının oriyentasiya qaydalarına nisbətən alimləri daha tez maraqlandırmışdır. 1869-cu ildə rus kimyaçısı V.V.Markovnikov saysız-hesabsız təcrübi məlumatlara əsaslanaraq, qeyri-simmetrik alkanlara hidrogen halogenidlərin birləşməsi üçün xüsusi qayda müəyyən etdi: hidrogen atomları ikiqat rabitə yanındakı daha çox hidrogenləşmiş karbon atomuna, halogen atomu isə – daha az hidrogenləşmiş karbon atomuna birləşir (Markovnikov qaydası). K.İnqoldun başçılıq etdiyi bir qrup ingilis kimyaçısının apardığı nəzəri tədqiqatlar nəticəsində çoxqat rabitələrə birləşmə reaksiyalarının mexanizmi məlum olmuşdu. Onu Ad_E (*ing.* "addition elektrophilic" – "elektrofil birləşmə") ilə işarə etmişlər.

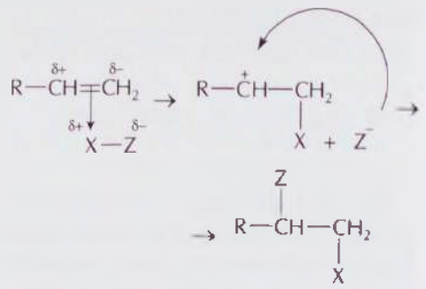
Karbon-karbon ikiqat rabitəsi qismən mənfi yük daşıdığından müsbət yüklü elektrofillərin həmləsi üçün əlverişli hədəfdir. Ad_E-nin birinci mərhələsində elektrofil alkenlərin π-sisteminin elektronları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq π-kompleks əmələ gətirir:



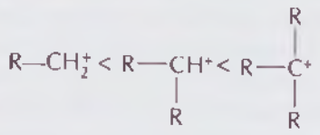
Bununla elektrofil birləşmə S_EAr elektrofil əvəzolunmanı xatırladır. Sonra

Əvəzolunma qabiliyyəti: I > Br > Cl.
Nukleofillik:
I^- > OH^- > Br^- >
> Cl^- > H_2O.
Əsaslıq: NH_2^- > RO^- >
> OH^- > $R{-}COO^-$.

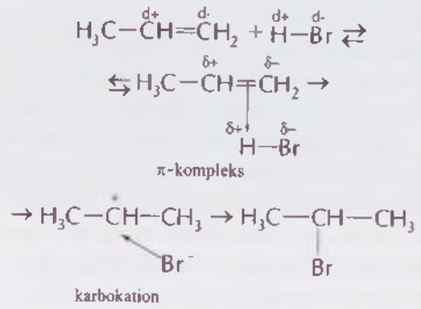
π-kompleks karbokationa çevirilərək, mənfi yüklü ionun nukleofil həmləsinə məruz qalır:



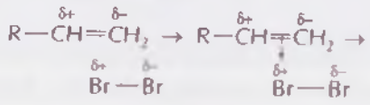
Karbokationların davamlıqları birlilərdən üçlülərə keçdikcə artır:

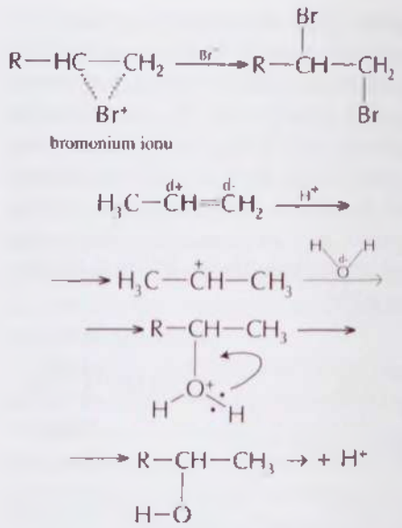


Birləşmə reaksiyası isə davamlı karbokationun alınması mərhələsindən keçir. Qeyri-simmetrik alkenlərə hidrogen halogenidlərin birləşmə reasksiyaları üçün Markovnikov qaydası da məhz bununla izah edilir. Misal üçün, propilenin hidrogen bromidlə reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı kimidir:



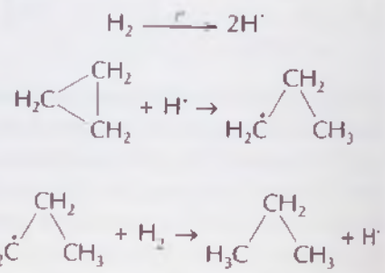
Elektrofil birləşmənin bir neçə şəkildəyişməsi mövcuddur. Onlara misal üçün bromlaşma və hidratlaşma aiddir:





Birinci halda brom molekulu ikiqat rabitənin təsirilə polyarlaşır və karbokation əvəzinə bromonium ionu əmələ gəlir. İkinci halda isə, ikiqat rabitəyə həmlə edən hidrogen ionunun katalitik rolu görsənir.

Karbon zəncirinin dəyişməsilə gedən reaksiyalar C–C rabitələrinin radikal mexanizm ilə homolitik parçalanması ilə baş verir. Buna tsiklopropanın hidrogenləşməsi və heksanın krekinqinin birinci mərhələsi misal ola bilər:



Üzvi birləşmələrin reaksiyalarının mexanizminin yaranmış təlimləri, tədqiqatçılara kimyəvi çevrilmələrin bir çox xüsusiyyətlərini nəzəri cəhətdən dərk etməyə, reaksiyanın istiqamətini və alınan məhsulların quruluşunu əvvəlcədən söyləməyə imkan verdi.

BUYURUN SÜFRƏYƏ!

Üzvi sintez maraqlıdır, macəra və təhlükə ilə zəngindir, çox vaxt ustalıq tələb edir. Lakin üzvi kimyanın hər hansı bir hissəsi deyilənlərdən məhrum olsaydı çox maraqsız olardı.

Robert Vudvord

KİMYA LABORATORİYASI

Üzvi kimyaçılar karbonun müxtəlif birləşmələrinin sintetik aləmini yaradarkən harada işləyirlər? Əlbəttə ki, kimya laboratoriyalarında. Məhz, burada tədqiqatçıların üzvi maddə və onun xassələrilə "şəxsi tanışlıq" baş verir. Yalnız laborator üzvi sintezlə məşğul olarkən, maddələrin çevrilməsinin böyük sirrini dərk etmək olar.

Müasir üzvi sintez laboratoriyası necə olmalıdır? Adətən bu sorucu şkaf və ventilyasiya sistemilə təchiz edilmiş geniş işıqlı otaqdır. Sorucu şkaf zəhərli və iyli maddələrlə işləmək üçün lazımdır. Başqa cür işləmək mümkün olmazdı. Çünki əksər sadə üzvi birləşmələr (halogenidalkanlar, spirtlər, efirlər) asan buxarlanan toksik maddələrdir.

Hər bir üzvi kimyaçının öz iş yeri – hündür laboratoriya masası olmalıdır (ayaq üstə işləmək üçün). Bu masa su, qaz və sıxılmış hava verən krantlarla və elektrik şəbəkələrilə təchiz edilməlidir. Masanın örtüyü yeyici maddələrə (turşu, qələvi) və üzvi həlledicilərə (heksana, xloroforma, asetona) qarşı davamlı olmalıdır. Bunun üçün kafel plitələr, silisium-üzvi emal və ya termodavamlı plastmaslar, məs., teflon yarayır.



Yustus Libixin Hissendəki laboratoriyası. 1839-cu il.

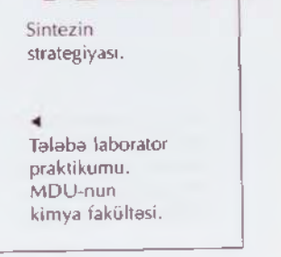


Masanın üzərində və sorucu şkafın altında ağır çuqunaltlıqdan və polad oxdan ibarət ştativlər yerləşir. Onların üzərində şüşədən hazırlanmış mürəkkəb qurğular quraşdırılır. Oxa muftalar bərkidilir ki, onlara da pəncələr və həlqələr bərkidilir. Onların vasitəsilə təcrübəni aparmaq üçün lazım olan şüşə cihazlar ştativə bərkidilir. Üzlüklər kolbanı alt hissədən saxlayır. Bundan başqa, içərisində maddə olan kolbanı eyni tərzdə qızdırmaq üçün üzlüklərin üzərinə asbest torlar yerləşdirilir.

Üzvi maddələrin çevirilmələrində qızdırılma xüsusi rol oynayır. Əksər üzvi reaksiyaların sürəti kovalent rabitələrin az polyar olması ilə əlaqədar olaraq zəifdir. Bu səbəbdən onların aparılması üçün qarşılıqlı təsirdə olan maddələri uzun müddət qızdırmaq tələb olunur. Bəzən bunu saatlarla, bəzən isə sutka-



Sintezin strategiyası.



Tələbə laborator praktikumu. MDU-nun kimya fakültəsi.

ROBERT BUNZEN



Robert Vilhelm Bunzen.

Robert Vilhelm Bunzen (1811-1899) qədər təcrübi kimya üçün heç kim heç nə edə bilməmişdi. Dahi alman təcrübəçi-kimyaçısı Gettingen şəhər universitetinin professoru ailəsində dünyaya gəlmişdi. Geologiyanı öyrənmək və kimya, metallurgiya müəssisələrilə tanışlıq məqsədilə çoxlu səyahət etmişdir. Onun elmi fəaliyyəti müxtəlif ixtiralarla zəngindir. Onlardan ən mühüm olanları sadalayaq. 1841-ci ildə Bunzen kömür-sink qalvanik elementini icad etdi. Bu günə kimi bu element kiçik dəyişikliklərlə məişət batareyalarında istifadə olunur. 1857-ci ildə o, bütün kimya praktikasını çevirən və onun adı ilə hallandırılan qaz odluğunu ixtira edir. 1868-ci ildə alim vakuum qurğularında istifadə oluna bilən su axın nasosunu ixtira edir. 1870-ci ildə onun tərəfindən kimyəvi reaksiyalar zamanı ayrılan istiliyi ölçə bilən cihaz – buz kalorimetri ixtira etdi.

Bunzen 1854-1859-cu illərdə alman fiziki Qustav Robert Kirxqof (1824-1867) ilə birlikdə maddələrin tədqiqi üçün spektral analiz metodları işləyib hazırladı. Spektral analiz uzaq planetlərin və ulduzların kimyəvi tərkibini öyrənməyə imkan verir. Onun köməyilə bir çox elementlər kəşf edilmişdir. Şəxsən Bunzen özü rubidium və seziumu kəşf etmişdir.

Dünya elmi üçün Bunzenin etdikləri bu gün bir sürü Nobel mükafatına bəs edərdi. Lakin Bunzen mükafatlara o qədər də aludə deyildi.



Bunzen lampası.



Kimyəvi laboratoriya qablarının vitrini. XIX əsrin sonu – XX əsrin əvvəlləri. Politexnik muzeyi.

larla etmək lazım gəlir. Üzvi maddələrin əksər çevrilmələri zəif gedərək, çoxlu vaxt və əmək tələb edir.

Kimyaçılar tez-tez deyirlər: "Bu gün mən bu birləşməni bişirməliyəm". Həqiqətən də üzvi maddələrin alınması gözəl kulinariya yeməyinin hazırlanması proseduru ilə ümumi cəhətlərə malikdir.

Üzvi laboratoriyada sadə qızdırıcı cihaz qaz odluğudur ki, onu da 1857-ci ildə Robert Bunzen ixtira etmişdir. Bu gün bu cihaz elə onun adı ilə adlanır. Adi odluqlardan başqa laboratoriyada şüşəüfürən qaz odluqları da olmalıdır. O, kapillyarların uzadılması, cihazlarda birləşdirici element rolunu oynayan əyri şüşə borularının hazırlanması üçün lazımdır. Bu, Bunzen odluğu hamıya yaxşı məlumdur, lakin əksər üzvi maddələr yanıcıdır (heksan, diebil efir, aseton). Onların buxarları isə hava ilə partlayıcı qarışıqlar əmələ gətirir. Bu səbəbdən hazırda reaksiyaları aparmaq üçün qapalı spirala malik elektrik qızdırıcılarından və kolba qızdırıcılarından istifadə edilir.

Üzvi maddələr, bəzi istisnalar olmaqla (benzol, tsikloheksan), yüksək temperaturda davamsızdır və reaksiyaların temperaturları adətən 60–100°C və 200°C intervalında olur.

Bərabər və güclü olmayan qızdırmaya nail olmaq üçün kimyaçılar hamamlardan – içərisi su, qum və ya yağla doldurulmuş qablardan istifadə edirlər. Bu hamamlara içərisində reaksiya qarışığı olan kolba yerləşdirilir və elektrik qızdırıcısının üzərinə qoyulur. Digər bir cihaz quruducu şkafdır. Burada təmiz qabı və ya alınmış maddəni qurudurlar. Adətən bu şkafda temperatur 100–200°C olur.

Laboratoriya masasının yeşiyində çoxlu sayda şüşədən hazırlanmış qablar olur. Bütün qab-qacaq kimyəvi və termiki davamlı şüşələrdən (müxtəlif markalı bor-silikat şüşəsi) hazırlanır. Bu şüşələr

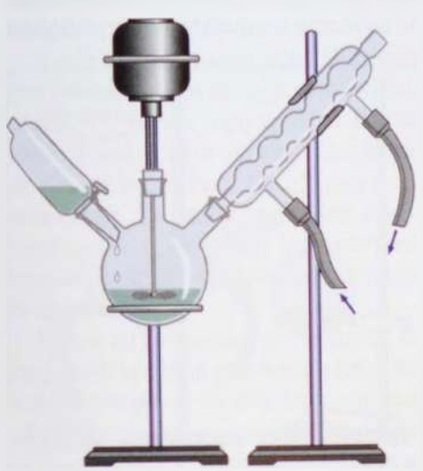
adi şüşəyə nisbətən müxtəlif yeyici maddələrin təsirinə qarşı davamlıdır. Bundan başqa bu şüşələr temperatur dəyişmələrinə davam gətirərək çatlamırlar.

Maraqlıdır ki, şüşə əşyaların əksəriyyəti son əsrin istedadlı, təcrübəli alimlərinin adını daşıyır. Məs., ilk konusvari kolbanı 1859-cu ildə Rixard Erlenmeyer (1825–1909) icad etmişdir.

Aşağı təzyiqdə mayeləri süzmək üçün lazım olan yan çıxıntıya malik konusvari qalındivarlı kolba Robert Bunzenin adını daşıyır. Yan çıxıntıya malik yumrudib kolba isə Şarl Vürtsün adını daşıyır.

Yumru yastıdib kolba və yumrudib kolbalar isə heç kimin adını daşımır. Onlar mayelərin qızdırılması və qaynadılması, həmçinin kimyəvi reaksiyaların aparılması üçün istifadə olunur. Yastıdib kolbalar masanın üzərində rahat dayandıqları üçün əlverişlidir. Onları sadəcə odluq üzərindəki asbest torların və ya qızdırıcıların üzərinə qoymaqla qızdırmaq olar. Onlardan fərqli olaraq yumrudib kolbaları pəncələr vasitəsilə ştativlərə bərkitmək lazım gəlir. Yumrudib kolbaların əsas üstünlükləriso ondan ibarətdir ki, onlar açıq alovda qızdırıldıqda çatlamırlar.

Yumru kolbalar qovma cihazlarında mayelərin qızdırılması üçün geniş istifadə edilir. Qovmanı aparmaq üçün Vürts kolbası əlverişlidir. Bu kolbanın yan çıxıntıları vardır ki, onlardan da qovulan mayelərin buxarları çıxır. Lakin mürəkkəb sintezləri apararkən kimyaçılar iki, üç və ya dörd boğazlı yumrudib kolbalardan istifadə etməyə üstünlük verirlər. Bir çox hallarda boğazın birinə kürəvari əks soyuducu yerləşdirilir. Bu soyuducuda soyutmanı su həyata keçirir. Soyuducu uçucu mayeləri reaksiya baş verən kolbaya qaytarır.





Quruducu qurğu – eksikator.



Kimyəvi qab. XVIII əsr.

Bəzi üzvi reagentlər, məs., Qrinyar reaktivləri və digər elementüzvi birləşmələr oksigenli mühitdə davamsız olurlar. Onlar ya öz-özünə alovlanır, ya da parçalanır. Onlarla hermetik qablarda təsirsiz və ya azaktiv qaz mühitində işləyirlər. Bu səbəbdən laboratoriyada arqonla və ya azotla dolu qaz balonu olmalıdır.

Reaksiyanı aparmaq hələ işin yarısı deməkdir. Bundan sonra alınmış qarışıqdan əsas məhsulu ayırmaq lazım gəlir. Bərk maddələri mayelərdən süzmə ilə ayırmaq olar. Çöküntünü mayedən *dekantasiya* (*fr.* "decanter" – "süzüb tökmək") ilə ayırmaq olar. Lakin bu üsul filtrləmədən fərqli olaraq qarışığı axıra qədər ayırmağa imkan vermir: maye çox vaxt bulanıq qalır.

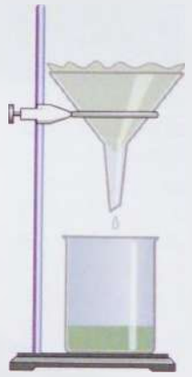


Qovma kubu. XVIII əsr.

◄ Üzvi sintez aparmaq üçün qurğu.

Mayelərin həcmi şüşə ölçü qabları – cizgiləri olan stəkan və silindrlərlə ölçülür. Mayelərin həcmini daha dəqiq ölçmək üçün alman kimyaçısı Karl Fridrix Mor pipetkanı kəşf etmişdir və onlar Mor pipetkası adlanır. Bu, cizgiləri olan şüşə borudur. Cizgilər nə qədər maye götürülməli olduğunu göstərir. Mayeni götürmək üçün, adətən pipetka ilə birləşmiş rezin armudcuqdan istifadə olunur.





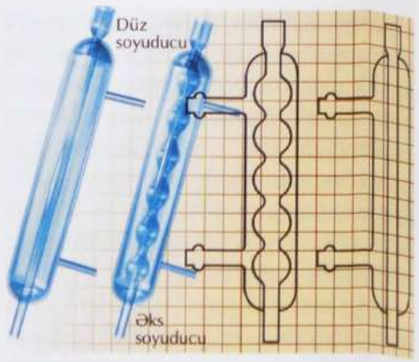
Süzmə.

Süzmə üçün sadə cihaz içərisinə süzgəc kağızı yerləşdirilmiş şüşə qıfdır. Əgər proses yavaş gedirsə, süzmə aşağı təzyiqdə aparılır. Məhlul havanın atmosfer təzyiqi altında süzgəcdən buraxılır. Bunun üçün yastı torvari dibə malik çini qıf götürülür ki, buna da Buxner qıfı deyilir. Bu qıfı yastıdıb qalındivarlı Bunzen kolbasına yerləşdirirlər.

Bunzen kolbası kifayət qədər möhkəmdir. Belə ki, onun içərisində təzyiq aşağı düşdükdə atmosfer təzyiqinə davam gətirir. Bundan başqa şlanq birləşdirmək üçün onun yan çıxıntıları vardır. Qıfın dibinə yaxşı yapışmaq üçün su və ya digər həlledici ilə isladılmış süzgəc kağız qoyulur, süzgəc kağız əvəzinə məsaməli şüşədən hazırlanmış Şott süzgəcindən də istifadə etmək olar.

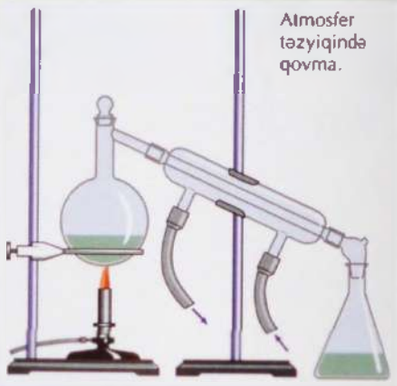
Əksər maddələrin ayırma üsullarından ən geniş yayılanı qovma və ya *distillədir* (*lat.* "distillatio" – "damcılarla axma").

Müasir şüşə laboratoriya cihazlarının ayrı-ayrı elementləri bir-birilə şliflər – xüsusi üsulla işlənilmiş səthlərlə birləşir. Həmin yerlərdə şüşə şəffaf deyildir və kələ-kötürlüdür. Çox incə cilalanma hesabına elementlərin bir-birinə daha maksimal yapışmasına səbəb olur. Daha yaxşı germetiklik üçün şliflərə yağ sürtülür.

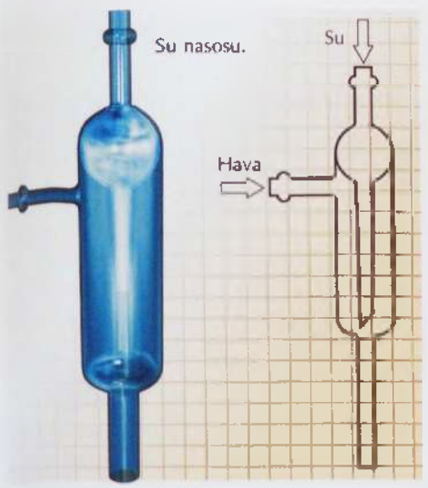


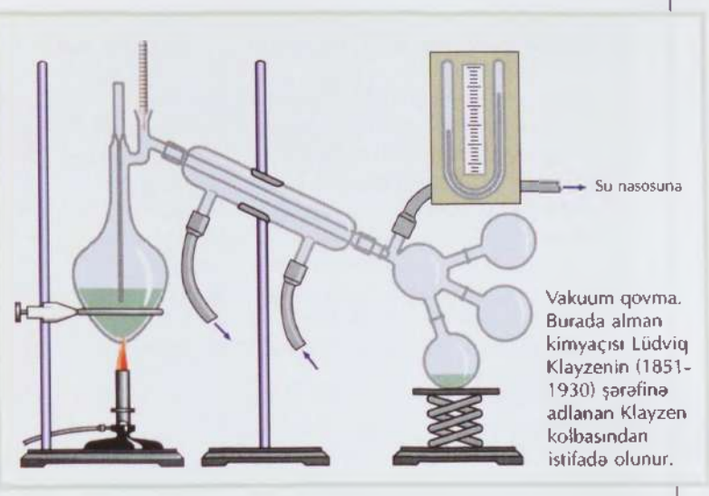
Laborator qovma qurğusunda qovulan mayenin buxarlarını mayeyə çevirmək üçün Libixin düzaxınlı soyuducusundan istifadə edirlər. Vürts kolbasının yan çıxıntısını soyuducuya pərçim edirlər. Qəbuledici kolbaya maye damcılarının axmasını təmin etmək üçün soyuducunun ucuna əyilmiş kiçik boru – allonj geyindirirlər. Qovma kolbasını termometrli tıxacla qapayırlar. Kolbaya maye və ya mayelər qarışığı tökülür, soyuducudan soyuq su axıdılır və ehtiyatlı dairəvi hərəkətlə kolbanı qaz odluğunda qızdırırlar. Bərabər qaynamanı təmin etmək üçün kolbaya bir-iki çini qəlpələr atılır. Onlar buxar qabarcıqlarının alınmasına kömək edir.

Termometrin göstəricisini daim izləmək lazım gəlir, çünki hər bir maddənin öz qaynama temperaturu var: maddələr



Atmosfer təzyiqində qovma.





Vakuum qovma. Burada alman kimyaçısı Lüdviq Klayzenin (1851-1930) şərəfinə adlanan Klayzen kolbasından istifadə olunur.

qarışığının qovulması zamanı öncə aşağı qaynama temperaturuna malik maddələr, daha sonra isə digər maddələr tədricən ayrılır. Hər bir maddə üçün ayrıca qəbuledici kolba olmalıdır. Nəticədə mayelər qarışığından bir neçə təmiz individual maddə ayrılır.

Çox vaxt üzvi maddələrlə işləyən zaman aşağı təzyiq və ya vakuum tələb olunur. Məsələ ondadır ki, əksər maddələr atmosfer təzyiqində elə yüksək temperaturda qaynayırlar ki, onlar qaynama temperaturuna çatmamış parçalanırlar. Vakuum qovma bu problemi aradan qaldırır.

Aşağı təzyiqi almaq üçün Bunzenin kəşf etdiyi su axın nasosundan istifadə edirlər. O, lazım olan qabdan havanı sorub çıxarır. Onun quruluşu çox sadədir: daxilində enli boru ilə calanmış nazik boru vardır. Və bütün bunlar yan çıxıntısına qalın rezin şlanq birləşdirilmiş boruşəkilli korpusun içərisində yerləşdirilmişdir.

Nasos su kəmərinə geyindirilir. Su axını nazik borudan enli boruya keçdikdə olduqca genişlənir və özü ilə havanı aparır və bununla da nasosun özündə, şlanqda və onun birləşdyi kolbada təzyiqi aşağı

MODULLUQ PRİNSİPİ

Dünənə kimi şlifli qaba nadir halda rast gəlinirdi. Qurğu elementlərini birləşdirmək üçün rezin tıxaclardan istifadə edilirdi ki, onlar da üzvi mayelərdə şişir və güclü temperatura davam gətirə bilmirdilər. Buna görə də cihazların şüşədən hazırlanmış ayrı-ayrı hissələri lehimləmə odluğu ilə bir-birinə lehimlənirdi. Dahi Bertselius bir çox şüşə cihazları özü quraşdırmış və hesab etmişdir ki, hər bir kimyaçı şüşə üfürən odluq ilə davranmağı bacarmalıdır.

Hal-hazırda kimyaçılar laboratoriya avadanlığını hazırlayarkən modulluq prinsipindən istifadə edirlər. Yəni mürəkkəb konstruksiya asan calaq edilə bilən hissələrdən – modullardan yığılır. Praktik olaraq bu gün bütün cihazlar uşaq konstruktorunda olduğu kimi sadə elementlərdən yığılır, istifadədən sonra isə sökülə bilirlər. Müasir sənayedə hissələrdən yığıla bilən müasir cihazlar istehsal edilir. Buna misal, vakuum qovma cihazı (Klayzen qovma cihazı) ola bilər. Əvvəllər bu adı Vürts kolbasına oxşar ikiboğazlı kolba daşıyırdı. Bu kolbanın boğazlarından biri termometr üçün (Vürts kolbasında olduğu kimi) digərisə kapillyar üçün nəzərdə tutulmuşdur. Ondan maye içərisindən vakuumda qaynamanın eyni tərzdə getməsi üçün hava və ya təsirsiz qaz qabarcıqları buraxılır. Bu qurğu çini qəlpələrdən istifadəni aradan qaldırır. Sonralar Klayzen kolbasına Libix soyuducusu, bəzi hallarda isə allonj lehimlənirdi. İndi Klayzen kolbasının yerinə adi, yumrudib kolbadan istifadə edilir. Bunun üçün kolba qarmaqla (Klayzen qarmağı) təchiz edilir ki, bu qarmağın köməyilə ona soyuducu birləşdirilir. Allonj əvəzinə isə "hörümçək" qurğusundan istifadə edilir. Onun köməyilə qovulan mayeləri müxtəlif qəbuledici kolbalara yığmaq olur. Bunun üçün vakuumu çıxarmadan hörümçəyi döndərməklə bir qəbuledicini digərilə əvəz etmək olar.

LABORATORİYADA YAŞAMAQ UĞRUNDA MÜBARİZƏ QAYDALARI

İstənilən kimya laboratoriyasında müxtəlif lövhələrə, təlimatlara, təhlükəsizlik texnikasına dair yaddaş kitabçalarına rast gəlmək olar. Adət etdiyimiz "çıxanda işığı söndürün" tipli lövhəciklərdən başqa bir çox xüsusi şüarlara da rast gəlmək olur. Deyək ki, "su ilə söndürmək olmaz!" (məs., qələvi metallarla iş görülən otaqlarda) və ya "lampanı yandırmamışdan əvvəl suyu aç!" (fotokimyəvi təcrübələr üçün nəzərdə tutulmuş işıq mənbəyini – yüksək təzyiqli civə lampasını kran suyu soyudaraq güclü qızmadan yarana biləcək partlayışın qarşısını alır).

Qaydalara ciddi əməl etməklə avadanlıqları qoruyub saxlamaq olar. Bəzi ali təhsil müəssisələrində ehtiyatsızlıqdan sındırılmış və xarab edilmiş cihazların dəyəri tələbələrdən tutulur. Bir qayda olaraq cərimələr laboratoriya və ya tədris müəssisəsinin rəhbərliyi tərəfindən müəyyən olunur. Lakin bəzi istisnalar olmuşdur...

1852-ci ildə məşhur Heydelberq Universitetinin (Almaniya) kimya laboratoriyasının bir qrup tələbəsi mühüm bir məsələnin müzakirəsinə yığışmışlar. Təbiət elmlərində, xüsusən kimyada aparılmış son tədqiqatlardan xəbərdar olmaq məqsədilə onlar kitabxana yaratmaq qərarına gəlirlər. Elmi jurnalların və kitabların alınması üçün kitabxanadan istifadə etmək istəyən hər bir şəxsə bir semestr boyu iki qulden ödəmək təklif olunur. (Qədim alman dilindən qulden "qızıl"; XVI əsrdə qulden həm də florindir; dəyəri altmış kreytser olan gümüş qəpikdir.) Bu kifayət qədər böyük məbləğ idi. Bu bizim dövrün 100 ABŞ dolları dəyərində idi. Aydındır ki, Heydelberq Universitetində o qədər də kasıb olmayanlar oxuyurdular.

1853-cü ildə laboratoriyaya məşhur kimyaçı Robert Bünzen başçılıq etdi. Ömrünün sonlarına qədər o bu laboratoriyaya başçılıq etmişdir. Onun elmi nailiyyətləri içərisində spektral analizin əsaslarını yaratmasını, iki yeni elementin (sezium və rubidium) kəşfini və onun adı ilə adlandırılmış odluğun ixtirasını göstərmək olar. Laboratoriyada tələbələrin sayı ildən-ilə dəyişirdi. Elə illər var idi ki, tələbələrin sayı 64, bəzən 15 olurdu. Nəzərə alsaq ki, tələbələrin hamısı üzvlük haqqı keçirmirdilər, yeni jurnal və kitabların alınması üçün maddi vəsait çatışmırdı. Bu səbəbdən tələbələrin və laboratoriya assistentlərinin yığıncağında qeyri-adi qərar qəbul edildi.

Laboratoriyada iş qaydalarını pozduqlarına görə tələbələr cərimə olunur, yığılmış vəsait isə kitabxanaların ehtiyaclarına yönəldilirdi. Yəqin ki, bu tarixdə birinci və sonuncu hadisə idi ki, tələbələr özləri üçün cəza sistemi müəyyən etmişdilər. Cəza kodeksi aşağıdakı kimi idi:

1. Kim ki zəhərli və iyli maddələri – turşuları, halogenləri, ammonyak məhlullarını, ammonium duzlarını, civə və onun birləşmələrini sorucu şkafla təchiz olunmuş xüsusi otaqda deyil, laboratoriyada saxlayarsa, 6 kreytser ödəməlidir.

2. Qaz kranını açıq qoyan 12 kreytser ödəyir (o vaxtlar qaz odluqlarında təmizlənməmiş daş kömür qazı istifadə edilirdi; bu qaz, insan orqanizmi üçün, əsas tərkib hissəsi metan olan müasir qazdan daha çox təhlükəli idi).

3. Kim kanalizasiyaya suyun axmasına mane olan əşyalar – keramika qırıntıları, kağız və digər əşyalar atarsa, 3 kreytser ödəyir.



Qovma mədəniyyəti. İ.Brunşviqin "Qovma haqqında II dahi kitab"ından titul vərəqi. Strasburq. 1519-cu il nəşri.



Şüşənin yandırılması. D.Didronun "Ensiklopediya"sından qravüra. XVIII əsr.



Marselen Bertlo laboratoriyada.

4. Odluq istifadə olunmadıqda alovun səviyyəsini minimuma endirmirsə, 3 kreytser ödəyir.

5. İstifadəsiz su kranını açıq saxlayan 3 kreytser ödəyir.

6. İş vaxtında kim laboratoriya cihazını istifadə etdikdən sonra öz masasına qoyarsa, 6 kreytser ödəyir.

7. Laboratoriya cihazını istifadəsindən sonra kim onu yığışdırıb yerinə qoymursa, 6 kreytser ödəyir.

8. Kim laboratoriya tərəzisini istifadədən sonra açıq saxlayarsa, 12 kreytser ödəyir (böyük cərimə analitik tərəzilərin baha olması ilə əlaqədardır: əgər onların qolları xüsusi dayaqlar üzərinə endirilməsə, havanın təsirilə rəqs edər və dayaqlar yeyilər).

Belə çıxır ki, bütün bəndləri pozan tələbə 51 kreytser ödəməlidir ki, bu da müasir qiymətlərlə təxminən 40 dollar edir.

Kimyaçılar yumoru qiymətləndirirlər. Buna görə də bir çox laboratoriyalarda lazerli printerdə çap edilmiş yarıciddi, yarızarafat qaydalara rast gəlmək olar. Bu baxımdan maraqlı bir varianta "kimya laboratoriyasında yaşamaq uğrunda mübarizə qaydaları" akademik Mixail Qriqoryeviç Voronkov Hindistanın Caypur universitetində rast gəlmişdir. Bu qaydalar "Kimya və həyat" jurnalında dərc edilmiş, sonralar isə bir neçə laboratoriyada tətbiq edilmişdir. Bu qaydalar veteranların təbəssümünə səbəb olsa da gənclər onu təəccüblə və bəzən də ciddi qəbul etmişlər.

Bu "Qaydalar" aşağıdakılardır:

"– Nəyinsə ağzını açmısınızsa, bağlayın.

– Əgər əlinizdə mayedirsə, tökməyin, tozdursa, səpməyin, qazdırsa, bayıra buraxmayın.

– Qoşmusunuzsa, açın.

– Açmısınızsa, bağlayın.

– Sökmüsünüzsə, yığın.

– Yığa bilmirsinizsə, ustanı köməyə çağırın.

– Nəyisə borc götürmüsünüzsə, qaytarın.

– Əgər nədənsə istifadə edirsinizsə, onu təmiz və səliqəli saxlayın.

– Əgər tör-töküntü yaratmısınızsa, hər şeyi yerbəyer edin.

– Əgər nəyisə tərpətmisinizsə, yerinə qaytarın.

– Əgər siz başqasının əşyasından istifadə etmək istəyirsinizsə, icazə alın.

– Əgər bilmirsinizsə bu necə işləyir, Allah xatirinə ona toxunmayın.

– Əgər bu sizə aid deyilsə, qarışmayın.

– Əgər nəyisə başa düşmürsünüzsə, başınızı qaşıyın.

– Əgər siz heç başa düşməyəcəksinizsə, heç cəhd də göstərməyin.

– Əgər siz işdə yanırsınızsa, çalışın sizin heç nəyiniz yanmasın.

– Əgər sizdə nə isə partlamışdırsa, yoxlayın görün zədələnməmisiniz.

– Əgər bu qaydaları öyrənə bilmədinizsə, laboratoriyaya girməyin".



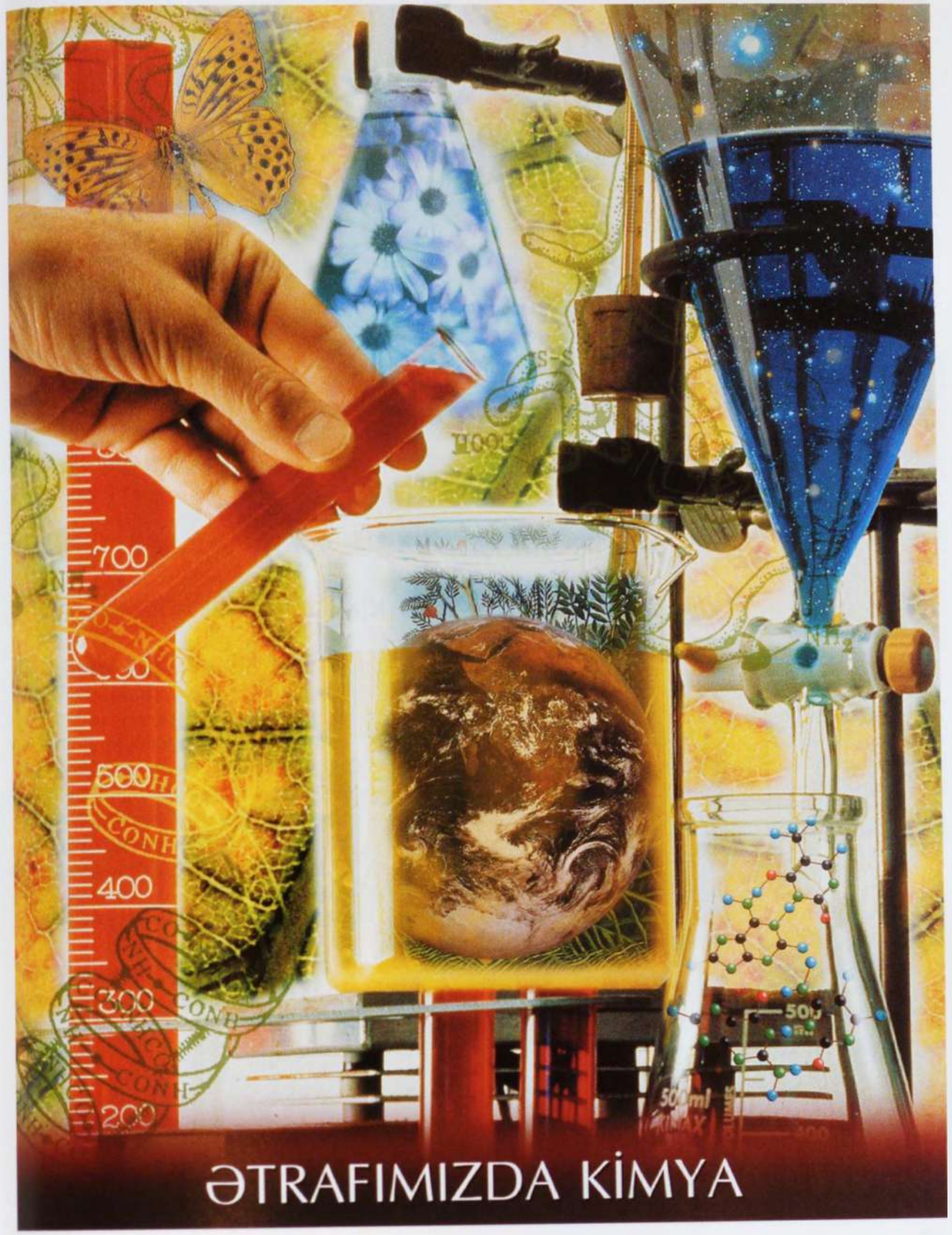
Müasir elmi laboratoriya.

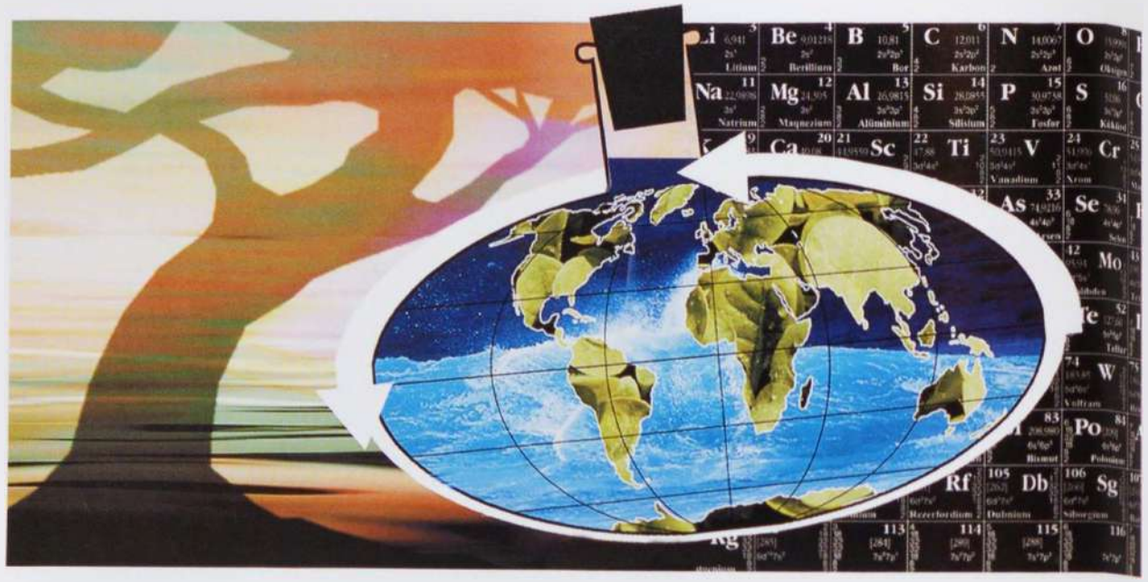
salır. Su axını nasosu təzyiqi 7 mm civə sütununa kimi (0,01 atm) azalda bilər. Cihazlarda təzyiqi adətən civə manometrlə ölçürlər. Manometrin sol qolu civə ilə doldurulur, sağ qolu isə cihazla birləşdirilir. Manometrin sol və sağ qollarındakı səviyyə fərqi millimetr civə sütunu ilə ifadə olunmuş təzyiqi göstərir.

Üzvi sintez laboratoriyasında əsas diqqət kimyəvi reaktivlərin saxlanmasına və tullantıların zərərsizləşdirilməsinə yönəldilir. Bütün reaktivlər polad şkaflarda saxlanılır. İşlədilmiş maddələr xüsusi qablara yığılır və təkrar emala göndərilir.



Üzvi kimyaçı üçün maddələrin sintez metodu önəmlidir. Bu metodlarda ilkin maddələrin miqdarı, aparılacaq əməliyyatların ardıcıllığı və kimyəvi reaksiyaların getmə şəraiti göstərilir. Buna görə də istənilən laboratoriyada belə metodlar toplusuna (kitabına) rast gəlmək olar. Təcrübəçilər üçün bu kitablar üzvi sintez mətbəxinin "kulinar kitablarına" bənzəyir. Hər bir kimyaçı gənc gündən-günə laboratoriyada bu metodikalara və üzvi molekulların çevrilməsinin sirlərinə yiyələnir. Məhz burada yeni birləşmələrin üzvi kimyanın yaratdığı aləmin sintezi baş verir.





YERİN KİMYASI

YER KİMYƏVİ REAKTOR KİMİ

Yer çox qədim və güclü kimyəvi reaktordur. Onun yarandığı andan bu günə kimi planetin dərinliklərində, səthində və hava təbəqəsində saysız-hesabsız kimyəvi proseslər baş vermiş və bu günə kimi də davam edir. Bu proseslərin hansılarısa tez, digərləri isə milyon illər davam edir. Məhz bu reaksiyalar bizim planetin əsil simasını yaratmış və burada həyatın əmələ gəlməsini təmin etmişdi.



Vladimir İvanoviç Vernadski. Vernadskinin fəaliyyəti çoxşaxəlidir: o, silikat və alümosilikatların quruluşunu təsvir etmiş, radioaktiv minerallarn axtarışını təşkil etmiş və Radium İnstitutunun direktoru olmuş, Ukrayna Elmlər Akademiyasının yaranmasında iştirak etmiş, elmin tarixi və fəlsəfəsi üzrə əsərlər nəşr etdirmiş, noosfer haqqında təlimi işləyib hazırlamışdır. "Geokimya" və "Biosfer" monoqrafiyaları ona dünya şöhrəti qazandırmışdır.

Yerin kimyası "sınaq şüşəsindəki" laborator kimyadan fərqlənir. Birinci fərq: təbiətdə əksər kimyəvi proseslər çox yavaş gedir (misal üçün qranitlərin qələviləşməsi). Əgər tədqiqatçı belə reaksiyanı sınaq şüşəsində aparmaq istəsə, təcrübənin sonuna kimi yaşaya bilməzdi. Və əgər o öz övladlarına reaksiyanın gedişini müşahidə etməyi vəsiyyət etsə belə, heç onlar da reaksiyanın sonunu görə bilməyəcəklər: sınaq şüşəsi daha tez dağılacaq.

İkinci fərq: ətraf mühitin kimyasında maddələrin hətta kiçik qatılıqlarının böyük rolu var. Misal üçün, 1 litr təbii suda çox nadir hallarda 7 mq karbon qazı həll olur ki, bu da karbon(IV) oksidin 0,00016 mol/l qatılığına uyğundur. Lakin CO_2-nin belə kiçik qatılığı qranitlərin parçalanmasından tutmuş fotosintezə kimi mühüm proseslərin getməsini təmin edir. Bir çox elementlər (mis, kobalt, manqan, volfram) suda o qədər kiçik miqdarda olur ki, onları yalnız çox həssas cihazların köməyilə aşkar etmək olar. Lakin bu cüzi miqdar belə canlı orqanizmlərə əhəmiyyətli təsir göstərir.

Və nəhayət, üçüncü və başlıca fərq: bizi əhatə edən aləmdə çoxlu sayda müxtəlif maddələr eyni zamanda birbirlərilə qarşılıqlı təsirdə olur və hər bir proses bu və ya digər dərəcədə bir çox digər proseslərə təsir edir. "Hər bir hissəcik, hər bir ion öz kimyəvi həyatını" yaşasa da onlarla sayda oxşar həyatla bağlıdır.

Kimyəvi, bioloji və geoloji proseslər arasındakı qarşılıqlı əlaqəni elmin xüsusi sahəsi – biogeokimya öyrənir. Bu elmin əsasını böyük rus alimi Vladimir İvanoviç Vernadski (1863-1945) qoymuşdur. Bu elm çərçivəsində Yer sferalara bölünür: atmosfer (hava), hidrosfer (təbii su: çaylar, buzlaqlar, dənizlər, okeanlar və s.), litosfer (yer) və bütün bu layları əhatə edən biosfer. Hər bir sferada məxsusi kimyəvi proseslər gedir, lakin onların hamısı bir-birinə təsir edirlər. Və ən başlıcası odur ki, bu kimyəvi proseslər insanın sağlamlığına və həyat fəaliyyətinə təsir göstərir. Çox vaxt bu reaksiyaların təsiri səbəb və nəticə kimi ortaya çıxır.

Bu fəsildə ətraf mühitdə baş verən əsas kimyəvi proseslər, onların canlı orqanizmlərə, o cümlədən insanlara təsiri haqqında söhbət gedəcək.

BİZ NƏ İLƏ TƏNƏFFÜS EDİRİK

YER ATMOSFERİNİN TƏRKİBİ

Bizim planet atmosferlə əhatə olunmuşdur. Atmosfer yer səthindən 1500 km-dən çox məsafəyə kimi uzanan hava təbəqəsidir. Bu hava okeanının kütləsi $5 \cdot 10^{15}$ tondur: Havanı mürəkkəb və çoxkomponentli qaz kokteyli kimi təsəvvür etmək olar. Bu qarışığın əsas tərkib hissəsi azot və oksigendir. Havada bu qazlardan başqa arqon, karbon qazı, su buxarları, kiçik bərk hissəciklər (toz), su damcıları, həmçinin digər maddələrin (SO_2, CH_4, NH_3, CO, HF, H_2, H_2S və s.) kiçik miqdarı mövcuddur.





İnsanın nəfəsvermə zamanı xaric etdiyi havanın tərkibində 16%-ə yaxın (həcmcə) oksigen və 4%-ə qədər karbon qazı var.



Havanın vacib hissəsi olan oksigen heyvan və bitkilərin tənəffüsü üçün zəruridir. Udduğumuz oksigen mürəkkəb üzvi molekulların – karbohidrat və yağların karbon qazı və suya kimi oksidləşməsinə sərf olunur. Bu reaksiyalar enerjinin ayrılması və toplanması ilə müşahidə olunur və zülal katalizatorların – fermentlərin iştirakı ilə gedirlər (bax məqalə: "Hər şeyə qadir fermentlər").

Bundan başqa oksigen ölmüş orqanizmlərin çürüməsinə və yanmaya sərf olunur. Əgər Yerdə oksigen mənbələri olmasaydı, onun ehtiyatları 2000 il ərzində tükənərdi. Lakin bu baş vermir, çünki oksigen daimi olaraq bitkilərdə baş verən fotosintez prosesi nəticəsində əmələ gəlir.

Atmosferin digər həyati əhəmiyyətli komponenti karbon qazıdır CO_2. 4 mlrd il bundan əvvəl yerin atmosferi əsasən karbon qazından ibarət idi. Lakin tədricən o suda həll olmuş və yeri təşkil edən süxurlarla qarşılıqlı təsirdə olaraq kalsium və maqnezium karbonatları əmələ gətirmişdir. Bu səbəbdən CO_2-nin atmosferdəki miqdarı getdikcə azalırdı.

Yaşıl bitkilərin əmələ gəlməsilə bu proses daha da sürətləndi. Fotosintez nəticəsində CO_2-dən üzvi birləşmələr – qlükoza, sellüloza, nişasta əmələ gəlir. Bitkilər ölərək milyon illər ərzində torfa, neftə və kömürə çevrilirdi.

Beləliklə, karbon daimi olaraq hava təbəqəsindən yerin təkinə doğru hərəkət etmişdir.



KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN YERDƏ VƏ KOSMOSDA YAYILMASI

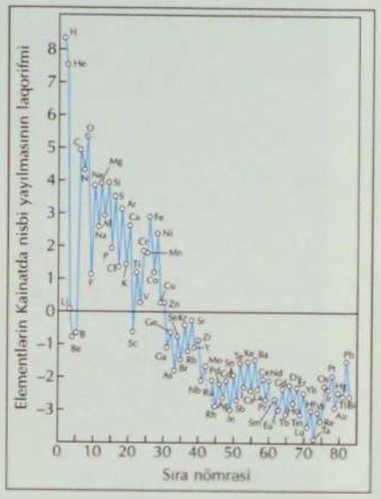
– Heyvan və quş, ulduzlar və daş – biz hamımız eyniyik, hər şey eynidir... – öz rahib papağını endirərək və yellənərək kobra mızıldandı. – İlan və uşaq, daş və ulduz – Biz hamımız eyniyik...

Pamela Trevers. "Meri Poppins"

Kimyəvi elementlərin kainatda yayılmasını müəyyən etmək üçün kainat maddəsinin tərkibini təyin etmək lazımdır. Bu maddə isə təkcə böyük obyektlər – ulduzlar, planetlər və onların peyklərində, asteroidlər və kometlərdə toplanmamışdır. Məlum olduğu kimi, təbiət boşluq sevmir və bu səbəbdən kosmik fəza da ulduzlararası qaz və tozla doludur. Təəssüflər olsun ki, biz yalnız yer maddəsini (yalnız "ayaqlarımızın altında olanı"), Ay qruntunu və meteoritləri – vaxtilə mövcud olmuş kosmik cisimlərin qırıntılarını öyrənə bilərik.



Bəs, bizdən minlərlə işıq ili qədər uzaq olan obyektlərin kimyəvi tərkibini necə müəyyən etmək olar? 1859-cu ildə alman alimləri Qustav Kirxqof və Robert Bunzenin spektral analiz metodlarını yaratdıqdan sonra bu suala cavab tapıldı. 1895-ci ildə Vürsburq universitetinin professoru Vilhelm Konrad Rentgen təsadüfən naməlum şüalanma aşkar etdi ki, onu da *X*-şüalar (indi rentgen şüaları kimi məlumdur) adlandırdı. Bu kəşfin nəticəsində rentgen spektroskopiyası yarandı ki, onun da köməyi ilə spektrə görə birbaşa elementin sıra nömrəsini təyin etmək olur.



Spektral və rentgen analizinin əsasında hər bir element atomunun ciddi müəyyən edilmiş və yalnız özünə məxsus uzunluğa malik dalğa şəklində enerjini udma və ya şüalandırma xassəsi durur. Bu dalğalar isə xüsusi cihazlar – spektrometrlər tərəfindən tutulur.

Atomun görünən işıq dalğalarını şüalandırması onun xarici elektron təbəqəsində yerləşən elektron keçidləri ilə əlaqədardır. Rentgen şüaları isə daha "dərində" yerləşən elektron təbəqəsinin elektron keçidlərilə bağlıdır. Spektrdə müəyyən edilmiş xətlərin intensivliyinə görə bu və ya digər göy cismində hər hansı bir elementin miqdarı haqda məlumat alırlar.

XX əsrin sonlarına kainatın bir çox obyektlərinin spektrləri tədqiq edilərək, kifayət qədər statistik material toplanmışdır. Aydındır ki, kosmik cisimlərin və ulduzlararası maddənin tərkibi haqqında məlumatlar dolğun deyil və daimi olaraq dəqiqləşdirilir. Lakin bu məlumatların köməyilə kosmosda elementlərin orta miqdarı müəyyən edilmişdir. Kainatda bütün cisimlər eyni kimyəvi elementlərin atomlarından təşkil olunsalar da, müxtəlif obyektlərdə onların miqdarları fərqlidir. Bu zaman çox maraqlı qanunauyğunluqlar müşahidə edilir.



Dəmir meteoritinin qalpası.

Yayılmalarına görə liderlik hidrogendə (88,6%) və heliumdadır (11,3%). Digər elementlərin payına isə 1% düşür. Ulduzlarda və planetlərdə, həmçinin karbon, azot, oksigen, neon, maqnezium, silisium, kükürd, arqon və dəmir də yayılmışdır. Beləliklə, yüngül elementlərə daha çox rast gəlinir. Lakin istisnalar da var. Belə ki, litium, berillium və borun tapılmamasının, flor və skandiumun az miqdarda olmasının səbəbləri hələ də məlum deyil.

Müəyyən edilmiş qanunauyğunluqları qrafik şəklində vermək olar. Bu qrafik dişləri müxtəlif cür itilənmiş və bəzi dişləri sınmış köhnə mişara bənzəyir. Daha uzun dişlər cüt sıra nömrəsinə malik elementlərə uyğundur (nüvələrində cüt sayda proton olan elementlərə). Bu qanunauyğunluq İtaliya alimi Cuzeppe Oddo (1865-1954) və amerikalı fizik və kimyaçısı Vilyam Xarkinsin (1873-1981) şərəfinə Oddo – Xarkins qanunauyğunluğu adlandırılmışdır. Bu qaydaya əsasən cüt sayda protonlara malik elementlərin yayılması nüvəsində tək sayda proton olan yaxın qonşu elementlərlə müqayisədə çoxdur. Əgər elementin neytronlarının sayı da cüt olsa, onun yayılması daha çox olar və daha çox izotop əmələ gətirər. Kainatda neytronların və protonlarının sayı cüt olan 165 davamlı izotop, protonlarının sayı cüt, neytronlarının sayı isə tək olan 56 izotop, neytronlarının sayı cüt, protonlarının sayı tək olan 53 izotop və hər iki hissəciyinin sayı tək olan 8 izotop mövcuddur.

Dəmir ən geniş yayılmış elementlərdən biridir. Qrafikdə ona uyğun dış Everes kimi yüksəlmişdir. Bu dəmirin nüvəsində digər elementlərlə müqayisədə daha böyük rabitə enerjisinin olması ilə əlaqədardır.

Bizim mişarın sınmış dişindən biri 43№-li elementə – texnesiuma uyğundur. Bu onun mövcud olmamasını göstərir. İlk baxışdan bu qəribə görünmür. Texnesium dövri sistemin ortasında yerləşdiyindən onun qonşularının yayılması ümumi qanunauyğunluğa tabedir. Məsələ ondadır ki, element sadəcə olaraq çoxdan "tükənmişdir". Onun ən uzunömürlü izotopunun yarımparçalanma dövrü $2{,}12 \cdot 10^6$ ildir. Texnesium 1937-ci ildə süni yolla təsadüfən sintez edilmişdir. Lakin maraqlı bir məqam vardır. 1960-cı ildə Günəşin spektrində "mövcud olmayan" 43№-li elementə uyğun xətlər aşkar edilmişdir. Bu fakt bir daha sübut etdi ki, ulduzların tərkibində hələ də kimyəvi elementlərin sintezi davam edir.

Qrafikdə ikinci sınmış diş prometiuma (№61) uyğundur. Bu da yuxarıda qeyd olunan səbəblərlə izah edilir. Bu elementin ən davamlı izotopunun yarımparçalanma dövrü 18 ildir. Və kosmosda o hələ aşkar edilməmişdir.

Qrafikdə sıra nömrəsi 83-dən böyük olan elementlər tamamilə qeyd olunmamışdır: onların hamısı davamsızdır və kosmosda onların miqdarı həddən artıq azdır.



Qalley kometi. 1986-cı ilin çəkilişi.



Bizim qalaktika.

İnsanın yaranmasına kimi bitkilər üçün lazım olan karbon qazı defisitə çevrilmişdir. Sənaye inqilabına kimi onun havadakı qatılığı 0,029% olmuşdur. Lakin axırıncı yüzilliklər ərzində yanacağın yandırılması və meşələrin məhv edilməsilə əlaqədar olaraq CO_2-nin atmosferdə miqdarı artır. Amerikanın Mayn-Loa (Havay adaları) rəsədxanasının verdiyi məlumata əsasən 1958-1997-ci illər ərzində CO_2-nin orta illik qatılığı 0,0315%-dən 0,0377% kimi artmışdır.

Havada olan azot və arqon ballast rolunu oynayır. Digər qazların miqdarı çox azdır, faizin yüzdə bir və mində bir hissələrilə ölçülür.

İki ən yüngül qaz – hidrogen və helium atmosferə düşən kimi yerin cazibəsilə saxlanıla bilmədikləri üçün (hidrogen atmosferə vulkan fəaliyyəti nəticəsində,

KARBON QAZI

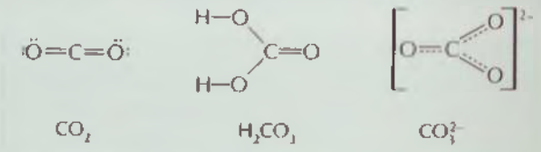
Karbon 4-oksid, karbon qazı haqqında ilk məlumatı yatrokimiyaçı Yan Baptist van Helmont vermişdir. O bu qazın ağac kömürünün yanması, spirtin qıcqırması, əhəngdaşına $CaCO_3$ və potaşa K_2CO_3 turşularının təsiri zamanı ayrıldığını müşahidə etmişdir. O bu qazın mineral sularda və insan mədəsində olduğunu aşkar etmişdir. İngilis kimyaçısı Cozef Blek (1728-1799) bu qazı qələvilər tərəfindən asan udulduğuna görə "fiksə edilə bilən hava" adlandırmışdır.

Karbon 4-oksid rəngsiz, iysiz, suda az həll olan (0°C-də 100 ml suda 171,3 ml, 20°C-də isə 87,8 ml həll olur) qazdır. Təzyiqi artırdıqda onun suda həll olması artır. Bu xassəsinə görə ondan qazlı suların hazırlanmasında istifadə edirlər. -78,5°C-də karbon qazı donaraq "quru buzun" ağ kristallarını əmələ gətirir. "Quru buz" məhsulların, məs., dondurmanın soyudulmasında tətbiq edilir. "Quru buzun" bir parçasını suya atsaq, ani əriyərək maye halı görmədən qaz halına keçəcək. Maye CO_2-ni otaq temperaturunda və yüksək təzyiqdə almaq olar. 20°C-də maye karbon qazı rəngsiz mütəhərrik, suda pis həll olan, sıxlığı 0,77 q/sm³ olan mayedir.

Karbon qazının suda məhlulu zəif və davamsız karbonat turşusunu H_2CO_3 verir. Turşunun özünü son vaxtlar aşağı temperaturlarda individual halda almaq mümkün olmuşdur. Onun duzları – karbonatlar isə əksinə, çox davamlıdır. Məs., Na_2CO_3 858°C-də parçalanmadan əriyir.

Karbon qazı demək olar ki, oksidləşdirici xassə göstərmir, yanmaya və tənəffüsə kömək etmir. Əgər yanan maqnezium lentini karbon qazı ilə dolu qaba daxil etsək, maqnezium müəyyən müddət yansa da, tezliklə reaksiya dayanır: $2Mg + CO_2 = 2MgO + C$.

Karbon qazı turşu oksidi xassələri göstərir. O, asanlıqla qələvilərlə reaksiyaya daxil olur. Blek bunu öz təcrübələrində müşahidə etmişdir. Belə ki, karbon qazını qələvi məhlulundan buraxdıqda əvvəlcə karbonat (paltar sodası) əmələ gəlir: $2NaON + CO_2 = Na_2CO_3 + N_2O$. Bu da sonradan hidrokarbonata (çay sodasına) çevrilir:



CO_2 H_2CO_3 CO_3^{2-}

$$Na_2SO_3 + CO_2 + N_2O = 2NaNCO_3.$$

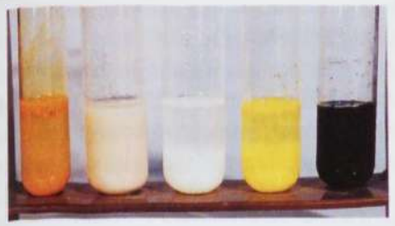
Yer atmosferində $2,3 \cdot 10^{12}$ t-a yaxın karbon qazı vardır, ondan da daha çox miqdarda ($1,3 \cdot 10^{14}$) isə suda həll olmuşdur. Bu miqdar daimi olaraq sənaye və nəqliyyat tullantılarının hesabına artır.

Karbon qazının sənaye tullantılarının əsas miqdarı (50%) yaşıl bitkilər tərəfindən udulur. Bu zaman onlarda baş verən fotosintez prosesi nəticəsində CO_2-dən karbohidratlar və sərbəst oksigen alınır. Atmosferə atılmış karbon qazının təxminən 30%-i Dünya okeanında həll olur.

Havada az miqdarda CO_2 olması tənəffüs prosesini yaxşılaşdırır, çünki onun molekulları baş beyindəki tənəffüs mərkəzinin işini stimullaşdırır. CO_2-nin artıq miqdarı isə insan səhhəti üçün təhlükəlidir: yüksək qatılıqda karbon qazı tənəffüs prosesini və maddələr mübadiləsini ləngidir. Karbon qazı havadan 1,5 dəfə ağırdır və buna görə də o, zirzəmilərdə və mağaralarda toplanır. Karbon qazı ilə zəhərlənmədən ölüm halları da məlumdur.

Sənayedə karbon qazı daş kömürün və dolomitin közərdilməsindən alınır. Karbon qazı sodanın qurğuşun ağardıcılarının alınmasında, bəzi kimyəvi reaksiyaların aparılması üçün təsirsiz mühitin yaradılmasında tətbiq edilir. CO_2-nin çox hissəsi ammonium karbonatın (zəif karbamin turşusunun duzu) alınmasına sərf edilir. Ammonium karbamatdan isə qiymətli azotlu gübrə – karbamid (sidik cövhəri) alınır.

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[200\ atm]{185\ °C} \underset{\text{ammonium-karbomat}}{NH_2COONH_4} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{sidik cövhəri}}{NH_2C(O)NH_2}$$



Hidrogen-sulfidin və ya natrium-sulfidin metal duzları ilə qarşılıqlı təsirindən sulfid çöküntüləri əmələ gəlir. Onların çoxu xarakterik parlaq rəngə malikdirlər. Bu xüsusiyyətdən kimyəvi analizdə istifadə olunur. Məs., mis, qurğuşun və dəmir sulfidləri – qara, kadmium-sulfid – sarı, stibium-sulfid – narıncı, manqan-sulfid – açıq-çəhrayı, sink-sulfid – ağ rənglidir. Şəkildə Sb_2S_3, MnS, ZnS, CdS, FeS çöküntüləridir.

helium isə radioaktiv elementlərin parçalanması nəticəsində düşür) çox tez kosmosa uçub gedir. Ammonyak və hidrogen xlorid suda yaxşı həll olduqlarından yağış vasitəsilə torpağa düşürlər. Burada ammonyak bitkilər tərəfindən mənimsənilir, hidrogen xlorid isə mineral maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olur. Hidrogen sulfid işığın təsirilə kükürd 4-oksidə kimi oksidləşir: $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$. Alınmış SO_2 oksigenin və su buxarının təsirilə sulfat turşusuna çevrilir.

ATMOSFER VƏ ŞÜALANMA. OZON TƏBƏQƏSİ

Günəş müxtəlif uzunluqlu elektromaqnit dalğaları şüalandırır: görünən işıq (400-700 nm), insan gözünə görünməyən infraqırmızı, qısaca İQ (740 nm – 1 mm) və ultrabənövşəyi və ya UB (10-400 nm) şüalar.

Ultrabənövşəyi dalğalar bəzi kimyəvi rabitələri qırmağa qadir olan enerjiyə malikdir. Atmosferdə qısa dalğalı sərt UB-şüalanması (242 nm-dən kiçik dalğa uzunluqlu) oksigen molekullarının dissosiasiyasına səbəb olur: $O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$. Oksigen atomları digər oksigen mole-

HİDROGEN SULFİD

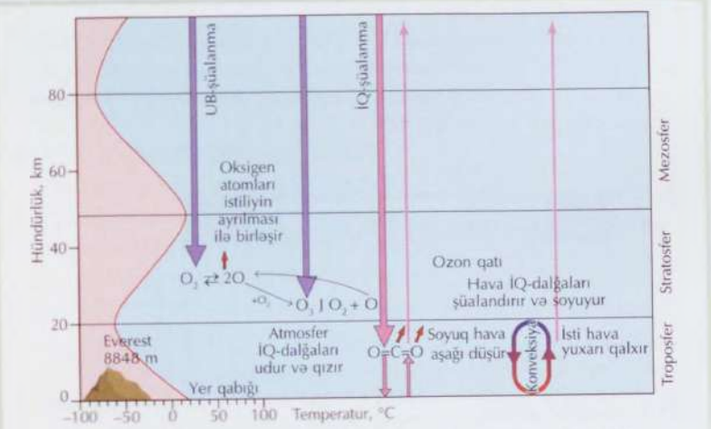
Hidrogen sulfid H_2S-rəngsiz, xarakterik lax yumurta iyli (lax yumurtadan kükürdlü zülalların parçalanması zamanı ayrılan hidrogen sulfidin iyi gəlir), havadan bir qədər ağır, suda az həll olan qazdır. 20°C-də 100 ml suda 2,6 ml H_2S həll olur. Hidrogen sulfid çox zəhərlidir: onun havada qatılığı 200 mq/m³ olduqda zəhərlənməyə səbəb olur. Daha təhlükəlisi odur ki, onun havada qatılığı 225 mq/m³ çox olduqda onun iyini insan hiss etmir, çünki bu zaman o, lamisə orqanlarını iflic vəziyyətə salır. Zəhərlənmə zamanı zərərçəkmişi təmiz havaya çıxarıb həkim çağırmaq lazımdır.

Hidrogen sulfid təbiətdə bir qayda olaraq neftin üzərində və qarışıq kimi təbii qazın tərkibində olur. Mağaralar və kahalar onunla dolu ola bilər. Bu qaz həll olmuş halda az miqdarda kükürdlü bulaqların suyunda olur. Onlardan ən məşhurları Soçi yaxınlığındakı Matsesta kurortu, həmçinin Qafqaz Mineral sularıdır. H_2S-in müəyyən miqdarı vulkanik fəaliyyət nəticəsində atmosferə atılır.

Laboratoriyada hidrogen sulfid duru sulfat turşusunu (20%-li) dəmir(II) sulfidə təsirilə alırlar: $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow$. Hidrogen sulfidin əlverişli alınma üsulu kükürdlə parafin qarışığının yandırılmasıdır.

Hidrogen sulfid havada yandıqda kükürd qazına çevrilir: $2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$. Əgər yanan hidrogen sulfid alovuna çini boşqab daxil etsək, o kükürd təbəqəsi ilə örtülər. Kükürd hidrogen sulfidin natamam oksidləşmə məhsuludur: $2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$.

Hidrogen sulfidin suda məhlulu zəif turşu xassəsi göstərir. Bu sulfid turşusudur, duzları isə sulfidlər adlanır. Yalnız qələvi və qələvi torpaq metallarının və ammoniumun sulfidləri suda həll olur. Onlar da hidrogen sulfid iyi verir ki, bu da hidroliz nəticəsində alınmış H_2S ilə əlaqədardır.



Yer atmosferində baş verən proseslər.

OZON – OKSİGENİN ALLOTROPİK ŞƏKİLDƏYİŞMƏSİDİR



Maye ozon indiqo rənginə malikdir.

Ozon O_3 (*yun.* "ozon" – "iylənən") – mavi rəngli "metal iyli" (Mendeleyev onu xərçənglərin iyilə müqayisə edirdi) havadan 1,5 dəfə ağır qazdır. Ozon suda oksigendən 10 dəfə yaxşı həll olur (0°C-də 100 ml suda 49,4 ml O_3 həll olur). -112°C-də ozon tünd göy rəngli mayeyə kondensasiya edir, -193°C-də isə kristallaşır.

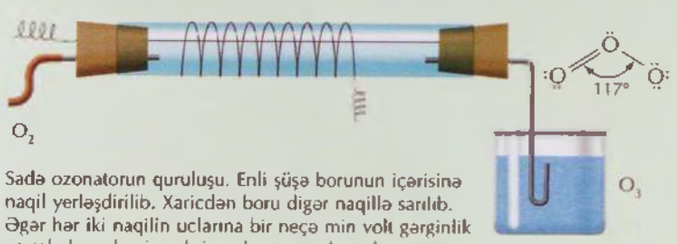
Təbiətdə ozon atmosferin yuxarı qatlarında (20-30 km hündürlükdə) Günəşin ultrabənövşəyi şüalarının təsirilə oksigendən əmələ gəlir. Bundan başqa, ozon qaynaq prosesləri zamanı, elektrik transformatorlarının, kseroksların işləməsi zamanı, ildırım çaxması zamanı əmələ gəlir. Ozon çox zəhərlidir. Onun havada yol verilən qatılıq həddi 0,1 mkq/l-dir. Göründüyü kimi, ozon xlordan da təhlükəlidir. Ozonun kiçik miqdarı ilə tənəffüsün xeyirli olması xülyadır... Yağışdan sonra meşədə müşahidə olunan xoş iy ozonun deyil, iynəyarpaqlının tərkibində olan qatranın və efir yağlarının ozonla oksidləşmə məhsullarınınkıdır.

Laboratoriyada ozon ozonatorlarda oksigenə zəif elektrik boşalmasının təsiri ilə alınır (ozonatorun çıxışındakı oksigen 5%-ə qədər ozon saxlayır): $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$

Barium peroksid tozunu soyuq sulfat turşusuna tökdükdə və ya həvəngdəstədə kalium permanqanat kristallarını narınlaşdırmaqla ozonun iyini asanlıqla hiss etmək olar.

Ozon oksigendən qüvvətli oksidləşdiricidir. O, asanlıqla kalium-yodidin suda məhlulunu oksidləşdirir: $2KI + O_3 + H_2O = 2KOH + I_2 + O_2$ (ozonun keyfiyyət reaksiyası). Ozonu soyuq qatı kalium hidroksid məhlulundan keçirtdikdə qırmızı rəng əmələ gəlir: $2KOH + 5O_3 = 2KO_3\downarrow + 5O_2 + H_2O$.

Ozon üzvi birləşmələrdəki C–C çoxqat rabitələrini qırmaqla onları oksidləşdirir (bu üzvi analizdə tətbiq edilir). Ozonun əsas tətbiq sahəsi – suyun zərərsizləşdirilməsidir. Ozon suda həll olaraq, parçalanıb zərərsiz oksigen əmələ gətirir.



Sadə ozonatorun quruluşu. Enli şüşə borunun içərisinə naqil yerləşdirilib. Xaricdən boru digər naqillə sarılıb. Əgər hər iki naqilin uclarına bir neçə min volt gərginlik versək, borudan isə oksigen buraxsaq, borudan çıxan qazın tərkibində müəyyən faiz ozon olacaqdır.

kulları ilə birləşərək, ozon əmələ gətirirlər: $O + O_2 = O_3$.

Ozon da böyük dalğa uzunluğuna malik UB-şüalarını (220–350 nm) uda bilir. Bu zaman o atomar oksigenə və O_2-yə parçalanır. Beləliklə, oksigen və ozon UB şüaları udaraq, onları yer səthinə buraxmır.

Ozonun əmələgəlmə və parçalanma reaksiyaları 20–30 km hündürlükdə baş verir. Atmosferin bu hissəsinə ozon təbəqəsi deyilir. UB şüalar demək olar ki, ozon təbəqəsindən aşağıya keçmir.

1985-ci ildə "Nature" ("Təbiət") ingilis jurnalında Britaniya Antarktida xidmətinin bir qrup əməkdaşının dərc etdirdiyi məqalədə deyilirdi ki, 1977-ci ildən başlayaraq Antarktida Səmasında ozonun qatılığının mövsümi azalması müşahidə edilir. Bu azalma Antarktida qütb gecələrinin qurtarmasına yaxın baş verirdi. Beləliklə, dünya ilk dəfə ozon dəliyi haqda xəbər tutdu. Sonrakı müşahidələr ürəkaçan olmadı: ildən-ilə ozon dəliyi böyüyür və ozon təbəqəsi daha da nazikləşirdi.

İki sual meydana çıxır: ozon dəliyi niyə əmələ gəlir və nə üçün o Antarktida üzərində və məhz, qütb gecələrinin qurtarmasına yaxın baş verir?

Ozon molekulu çox davamsızdır. Radikalla (yəni tək elektrona malik hissəciklə) təmasda olarkən o, oksigen atomunu itirərək O_2 molekuluna çevrilir: $O_3 + R^{\cdot} = O_2 + RO^{\cdot}$ hissəciklər atomar oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq O_2 molekulunu və ilkin radikalı əmələ gətirir: $RO^{\cdot} + {}^{\cdot}O^{\cdot} = R^{\cdot} + O_2$. Azad olunmuş radikal yeni ozon molekulunu parçalayır və s. Beləliklə, sərbəst radikallar ozonun parçalanmasının katalizatorlarına çevrilirlər.

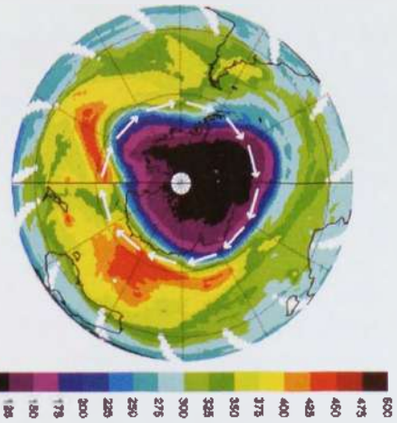
Atmosfer ozonu ilə qarşılıqlı təsirdə olan ən azı üç radikal mövcuddur: ${}^{\cdot}ON$, ${}^{\cdot}NO$, $Cl^{\cdot}$. Alimlər bu hissəciklərin əmələ gəlməsinə və onların ozonun parçalanmasındakı rollarına dair mübahisələr edirlər.

Ən geniş yayılmış mülahizələrə görə, ozon dəliyinin əmələ gəlməsində xlor radikalları daha çox rol oynayır. Bir xlor atomu bir neçə min ozon molekulunu parçalamaq iqtidarındadır. Bu radikalların əsas mənbələri freonlar – karbonun flor və xlorla (məs., freon-11 $CFCl_3$ və freon-12 CF_2Cl_2) birləşmələri hesab olunurlar. Bu maddələr toksik olmadıqlarından və kimyəvi cəhətdən təsirsiz olduqlarından onlardan soyuducu kimi, plastmasların köpükləndiriciləri kimi və aerozol balonlarında sıxılmış qaz kimi tətbiq edilir. Lakin vaxt keçdikcə freonlar öz davamlılıqları hesabına ozon təbəqəsinə qədər gedib çıxmışdır. UB şüaların təsirilə freon molekullarındakı C–Cl rabitələri qırılır və atomar xlor əmələ gəlir. Bu mexanizm hələ 1974-cü ildə ozon dəliyinin aşkar edilməsindən əvvəl aşkar edilmişdir.

"Ozon dəliyi niyə məhz Antarktidanın üzərində əmələ gəlmişdir?" sualına cavab çox asanlıqla tapıldı. Antarktidanın ətrafında qərb küləklərinin axını cərəyan edir, bu da qış fəslində faktiki olaraq qitənin hava kütləsini planetin digər hissələrindən təcrid edir. Bu səbəbdən qütb gecələri zamanı ozonun əmələ gəlməsi baş vermədiyi halda, onun dağılması sürətlə baş verir. Ozon təbəqəsinin mühafizəsi problemi bütün dünyanı narahat edir. 1987-ci ildə inkişaf etmiş ölkələrin hökumətləri "Ozon təbəqəsini dağıdan maddələrə dair Monreal protokolu" imzaladılar. Onlar Yerin ozon təbəqəsi üçün təhlükə yaradan maddələrin, xüsusən də freonların istifadəsini artırmamaq haqda öhdəlik götürdülər.

İSTİXANA EFFEKTİ

Ozon təbəqəsindən keçib yer səthinə çata bilən Günəş şüaları əsasən yumşaq ultrabənövşəyi, görünən işıq, həmçinin infraqırmızı şüalardan ibarətdir. İnfraqırmızı şüalanmaya istilik şüalanması da deyilir. İnfraqırmızı şüalar molekulda



NASA-nın 30 sentyabr 2005-ci il müşahidələrinə görə Antarktida üzərindəki ozon dəliyi. Ozonun miqdarı nisbi vahidlərlə verilib. Ağ oxlarla Antarktida ətrafındakı qərb küləklərinin qasırğaları göstərilib.

olan atomların rəqsi hərəkətinə səbəb olur ki, bunun da nəticəsində maddənin temperaturu artır. Qızmış yer səthi də uzundalğalı İQ şüalanma mənbəyinə çevrilir (təxminən 10 mkm maksimuma malik). Bu şüaları su buxarları, karbon qazı, metan və atmosferin digər komponentləri udaraq istixana effekti yaradırlar.

İstixana effekti olmasaydı, Yer cansız səhraya bənzəyərdi: onun ayırdığı istilik kosmosa gedərdi və nəticədə onun səthindəki temperatur indiki kimi +18°C deyil, -15°C olardı. Sənaye tullantılarının və atmosferdə CO_2-nin qatılığının artması iqlimin qlobal istiliyinə gətirib çıxara bilər. Onda qütb buzlaqlarının əriməsi nəticəsində Dünya okeanının səviyyəsi qalxar və qurunun bir hissəsi su altında qalardı.

ŞƏHƏR HAVASI

Yəqin ki, müşahidə etmisiniz ki, böyük şəhərin havası təmiz meşə havasından kəskin fərqlənir. Bunun səbəbi avtonəqliyyatın, istixana və sənaye müəssisələrinin tullantılarıdır. Moskvada havanın çirklənməsinin 90%-i avtonəqliyyatın payına düşür. Avtomaşınlar və istixanalar atmosferə qazların standart yığımını: kükürd qazı SO_2, azot oksidləri NO və NO_2, dəm qazı CO, formaldehid HCOH atırlar.

$Cl^{\cdot}$ və ${}^{\cdot}OH$ radikalları atmosferdə Günəşin UB şüalarının təsirindən əmələ gəlir:

$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2{}^{\cdot}O^{\cdot}$

${}^{\cdot}O^{\cdot} + H_2O \rightarrow 2{}^{\cdot}OH$

$CF_2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}^{\cdot}CF_2Cl + Cl^{\cdot}$ və digər radikallar ${}^{\cdot}OH$, $Cl^{\cdot}$, ${}^{\cdot}NO$ ozonun parçalanmasını sürətləndirir:

${}^{\cdot}OH + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$

$HO_2^{\cdot} + {}^{\cdot}O^{\cdot} \rightarrow {}^{\cdot}OH + O_2$;

$Cl^{\cdot} + O_3 \rightarrow ClO^{\cdot} + O_2$

$ClO^{\cdot} + {}^{\cdot}O^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2$;

${}^{\cdot}NO + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}NO_2 + O_2$

${}^{\cdot}NO_2 + {}^{\cdot}O^{\cdot} \rightarrow {}^{\cdot}NO + O_2$.

$O_3 + {}^{\cdot}O^{\cdot} \rightarrow 2O_2$ reaksiyası katalitik olaraq sürətlənir.

TƏBİƏTDƏ METAN

Ən vacib istixana qazlarından biri metandır (bataqlıq qazı). O yalnız bataqlıqdan əmələ gəlmir. Son vaxtlara qədər atmosferdə metanın əsas mənbəyi bataqlıqda, düyü sahələrində və məişət tullantıları zibilliklərində oksigensiz şəraitdə yaşayan mikroorqanizmlər hesab olunurdu. Amma 2005-ci ildə məlum oldu ki, Yerdəki metanın 30%-ni bitkilər, əsasən də parlaq işıqda istehsal edirlər. Hələlik bitkilərdə metanın əmələ gəlməsinə səbəb olan reaksiyalar məlum deyil.

Gövşəyən heyvanlar da çox miqdarda metan "istehsal edirlər". Təkcə Yeni Zelandiyadakı qoyunlar atmosferə ildə 1 mln tona qədər metan buraxırlar.

SİFARİŞLİ YAĞIŞ

Yağışın və qarın yağması buludlarda su buxarlarından kiçik buz kristallarının əmələ gəlməsi ilə başlayır. Bu özəklər böyüyür, ağırlaşır və hava şəraitindən asılı olaraq qar, yağış və ya dolu şəklində yerə düşürlər. Əgər hava çox təmizdirsə, buz parçaları yalnız çox aşağı temperaturda (-30°C aşağı) əmələ gələ bilər. Bəzi maddələrin iştirakı ilə əsasən bu istidə baş verir. Bu yolla süni yağış və qar yağdırmaq olar.

Belə maddələrdən biri gümüş yodiddir; onun iştirakında buz parçaları artıq -9°C-də böyüməyə başlayırlar. Özü də bu zaman gümüş yodidin 10 nm ölçüdə olan kiçik hissəcikləri də istənilən nəticə verə bilər (müqayisə üçün: gümüş və yodid ionlarının ölçüləri uyğun olaraq 0,15 və 0,22 nm-dir). Nəzəri cəhətdən tilinin uzunluğu 1 sm olan kubik AgI kristallarından 1021 belə hissəcik almaq olar. İndi aydın olar ki, süni yağışın yağması üçün AgI-in kiçik miqdarı kifayətdir. Amerika meteoroloqları hesablamışlar ki, bu maddənin 50 kq ilə ABŞ-ın üzərindəki bütün atmosferi (9 mln km²) "doydurmaq" olar. Özü də 1 m³-də 3,5 mln buzun kristallaşma mərkəzləri əmələ gəlir. Buz özəklərinin yaranmasını təmin etmək üçün isə 1 saatda 0,5 kq AgI sərf etmək kifayətdir. Bu səbəbdən gümüş duzlarının baha olmasına baxmayaraq süni yağışın alınmasında AgI-dən istifadə sərfəlidir.

Bəzən buludları qovmaq və hər hansı bir tədbir zamanı yağıntının qarşısını almaq lazım gəlir (məs., olimpiya oyunları zamanı). Bunun üçün AgI-i qabaqcadan tədbirin keçirildiyi yerdən 10 kilometrlərlə uzaq məsafədə səpmək lazımdır. Onda yağış meşə və sahələrə yağar, lazım olan yerdə isə günəşli quru hava olar.

AgI-dən başqa süni yağıntıları "mayalandırmaq" üçün "quru buzdan" – karbon qazından da istifadə etmək olar.

Metallurgiya müəssisələri havaya kükürd qazı, dəm qazı, formaldehid və hidrogen sianid HCN buraxırlar. Alüminium zavodlarının ətrafındakı atmosfer hidrogen flüorid ilə çirklənmiş olur. Sellüloz-kağız kombinatları ətrafındakı havanı hidrogen sulfidlə, florla, fenolla C_6H_5OH və formaldehidlə "zənginləşdirirlər". Belə müəssisələr bir çox şəhərlərdə havanın keyfiyyətini korlayır. Misal



Saqqallı şibyələr heç vaxt böyük şəhərlərdə yaşaya bilməmişlər – onlara çox təmiz hava lazımdır.



Avtomobillər havanı əsasən tıxaclar zamanı daha çox çirkləndirir. Yerində işləyən mühərrik havaya natamam yanma məhsullarını buraxır, qəflətən təkan və ayləmə zamanı atmosferə üzvi maddələrin yeni porsiyaları atılır.

DƏM QAZI

Karbon(II) oksid, və ya dəm qazı CO 1799-cu ildə Cozef Pristli tərəfindən kəşf edilmişdir. CO rəngsiz, iysiz, dadsız qazdır, suda az həll olur (0°C-də 100 ml suda 3,5 ml CO həll olur), aşağı ərimə (-205°C) və qaynama (-192°C) temperaturlarına malikdir.

Yer atmosferinə dəm qazı üzvi maddələrin natamam yanması zamanı, vulkan püskürmələri nəticəsində, bəzi ibtidai bitkilərin (yosunlar) həyat fəaliyyəti nəticəsində atılır. Havada CO-nun təbii səviyyəsi 0,01-0,9 mq/m³-dir. Dəm qazı çox zəhərlidir. İnsan və ali heyvan orqanizmlərində dəm qazı dəmirin kompleks birləşməsi – qanın hemi (qlobin zülalı ilə birləşən) ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, toxumlara oksigenin daşınma funksiyasını pozur. Bundan başqa o, hüceyrənin enerji mübadiləsində iştirak edən bəzi fermentlərlə dönməyən qarşılıqlı təsirdə olur. Otaqda dəm qazının qatılığı 880 mq/m³ olduqda ölüm bir neçə saatdan sonra baş verir, 10 q/m³ də isə praktiki olaraq ani baş verir. Dəm qazının havada yolverilən qatılıq həddi 20 mq/m³-dir. CO ilə zəhərlənmənin ilkin əlamətləri (6-30 mq/m³ qatılıqda) görmə və eşitmənin zəifləməsi, başağrısı, ürək döyüntülərinin tezliyinin artmasıdır. Əgər insan dəm qazı ilə zəhərlənibsə, onu təmiz havaya çıxarmaq və süni nəfəs, zəif zəhərlənmələrdə tünd çay və ya qəhvə vermək lazımdır.



Yanan dəm qazının alovu gözəl göyümtül bənövşəyi rənglidir. Siz də onu asanlıqla müşahidə edə bilərsiniz. Bunun üçün kibriti yandırmaq lazımdır. Alovun aşağı hissəsi işıq saçır, bu rəngə səbəb közərmiş karbon hissəcikləridir (oduncağın qeyri-tam yanma məhsulu). Yuxarıdan alov göyümtül bənövşəyi rənglə örtülür. Bu oduncağın oksidləşməsindən əmələ gələn dəm qazının yanmasıdır.

Atmosferə dəm qazının böyük miqdarı insan fəaliyyəti nəticəsində atılır. Belə ki, bir avtomobil ildə havaya təxminən 530 kq CO buraxır. Daxili yanma mühərrikində 1 litr benzinin yanması zamanı atmosferə 150-800 q dəm qazı atılır. Rusiyanın avtomobil yollarında CO-nun orta qatılığı 6-87 mq/m³-dir ki, bunda zəhərlənmə həddindən yüksəkdir. Dəm qazı yol qırağında yerləşən və havası dəyişilməyən həyət evlərində, qarajlarda, zirzəmilərdə toplanır. Son illər avtomobil yollarında dəm qazının və digər natamam yanma məhsullarının (CO–CH-nəzarət) miqdarına nəzarət etmək üçün xüsusi dayanacaqlar təşkil olunmuşdur.

Dəm qazı otaq temperaturunda kifayət qədər təsirsizdir. O, su və qələvi məhlulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Yəni duzəmələgətirməyən oksid kimi özünü aparır. Lakin qızdırıldıqda bərk qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olur: $CO + KOH = HCOOK$ (kalium-formiat, qarışqa turşusunun duzu); $CO + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2$. Bu reaksiyalardan metanın ifrat qızmış su buxarı ilə reaksiyasından əmələ gəlmiş sintez qazdan ($CO + 3H_2$) hidrogeni ayrılması üçün istifadə edirlər.

Dəm qazının digər maraqlı xassəsi onun keçid metallar ilə karbonillər əmələ gətirməsidir: $Ni + 4CO \xrightarrow{70\,^\circ C} Ni(CO)_4$.

Karbon(II) oksid gözəl reduksiyaedicidir. Qızdırıldıqda, o havanın oksigeni ilə oksidləşir: $2CO + O_2 = 2CO_2$. Bu reaksiyanı platin və palladium katalizatorlarının köməyilə otaq temperaturunda da aparmaq olar. Belə katalizatorlar atmosferə atılan CO-nun miqdarını azaltmaq məqsədilə avtomobillərə yerləşdirilir.

CO-nun xlorla reaksiyasından çox zəhərli fosgen qazı alınır (t_{qay} = 7,6°C): $CO + Cl_2 = COCl_2$. Əvvəllər onu hərbdə zəhərləyici maddə kimi istifadə edirdilər, indi isə ondan sintetik polimerlər-uretanların alınmasında istifadə olunur.

Çuqunun və poladın alınmasında dəmiri onun oksidlərindən reduksiya etmək üçün dəm qazı istifadə olunur. CO həmçinin üzvi sintezdə də geniş tətbiq edilir. Karbon(II) oksidin hidrogenlə qarşılıqlı təsirindən, şəraitindən asılı olaraq (temperatur və təzyiqdən) müxtəlif məhsullar – spirtlər, karbonilli birləşmələr, karbon turşuları əmələ gəlir. Metanolun sintezi reaksiyası isə xüsusi əhəmiyyət daşıyır: $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (üzvi sintezin əsas məhsullarından biri). Dəm qazı qarışqa turşusunun, fosgenin sintezində istifadə olunur, yüksək kalorili yanacaq kimi tətbiq edilir.

Sənayedə dəm qazı bərk yanacağın (koksun) qazlaşdırılması yolu ilə – kömürün oksigenlə və isti su buxarı ilə reaksiyası vasitəsilə alınır: $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$; $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ və $S + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$. Laboratoriyada dəm qazı üzvi turşuların – qarışqa və turşəng turşularının qatı H_2SO_4 ilə susuzlaşdırılmasından alınır:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ} CO + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ} CO + CO_2 + H_2O.$$

▶
Qara metallurgiya müəssisələri atmosferə kükürd(IV) oksid, his, kömürün kokslaşdırılması zamanı əmələ gələn uçucu üzvi birləşmələr, dəmirin reduksiyası zamanı əmələ gələn kənar məhsul – dəm qazı atırlar.

▶▶
Qahirə üzərindəki tüstü.





üçün, Krasnoyarsk hidrogen flüoridlə, Norilsk, Monçeqorsk və Nikel – kükürd qazı ilə, Voskresensk – kükürd və azot oksidlərilə, Severodonetsk (Ukrayna) – ammonyakla ətrafı çirkləndirirlər.

Böyük şəhərlərdə və nəhəng zavodların yaxınlığındakı atmosferin güclü çirklənməsinə smoq (*ing.* "smog" və ya "smoke" – "tüstü", "duman") deyilir. Londonda və bəzi digər şəhərlərdə smoq sıx duman şəklində müşahidə edilir. İçərisində azot və kükürd birləşmələri həll olan duman damcıları kifayət qədər tez turşu damcılarına çevrilir. Smoqun daha bir tipinə də tez-tez rast gəlmək olur. Külək olmadıqda şəhər üzərindəki havanın üst qatları aşağı qatlarına nisbətən güclü qızırlar. Bu zaman havaya atılan qazların hamısı yerə yaxın olan təbəqəni tərk edə bilmir və şəhərin üzərində yeyici örtük yaranır (Meksika tipli smoq). Günəş işığının təsirilə belə smoqda davamsız, lakin toksik maddələr əmələ gəlir.

Bir çox Avropa ölkələrinin təcrübələri göstərir ki, smoq problemini həll etmək olar. Bunun üçün avtomobilləri yanacağın tam yanmasını təmin edən yüksək effektli katalizatorlarla təchiz etmək və sənaye müəssisələrində xüsusi qaztəmizləyici qurğular quraşdırmaq lazımdır.

Peterburqda D.İ.Mendeleyev adına Ümumrusiya Metrologiya Elmi-Tədqiqat İnstitutunun binasında havadakı zərərli qazların – CO, SO_2, NO, NO_2 O_3 və NH_3-ün miqdarı haqqında məlumatı real vaxt rejimində rənglərlə verən böyük tablo quraşdırılıb. Yaşıl rəng həmin maddənin yolverilən miqdardan az, sarı rəng yolverilən miqdarından çox, amma 3 mislindən az, qırmızı rəng isə 3 mislindən çox olduğunu göstərir.

BİZ NƏ İÇİRİK

"Su! Sənin nə dadın, nə rəngin, nə də iyin var. Səni təsvir etmək mümkün deyil. Səni başa düşmədən səndən zövq alınır, – sən nəinki həyat üçün lazımsan, sən elə həyatın özüsən". Bu sözlər fransız yazıçısı və təyyarəçisi Antuan de Sent-Ekzüperiyə məxsusdur. O bu sözləri onun təyyarəsi qəzaya uğradıqdan sonra bir neçə gün səhrada qızmar günəş altında yaşayarkən demişdir.

Su canlı orqanizmlərin kütləsinin əsas hissəsini təşkil edir. Belə ki, insan bədəninin kütləsinin 2/3-ni, meduzaların isə 99%-ni su təşkil edir. Əksər orqanizmlər onlarda olan suyun 1/20-ni itirdikdə məhv olurlar.

Təbii suda həll olan onlarca növ molekul və ion onu təbiətin möcüzəsinə, həyatın laylasına, qeyri-üzvi materiya ilə canlı maddəni birləşdirən bəndə çevirir.



TƏBİİ SUDA OLAN DUZLAR

Əgər bir su damcısını şüşənin üzərinə qoyub onun buxarlanmasını gözləsək, damcının yerində ağ rəngli duz kristallarını görərik. Təbii sularda duzların miqdarı min dəfələrlə fərqlənir. Məs., 1 litr yağış suyunda maksimum onlarla milliqram duz olur. Qara-Boğaz körfəzinin (Xəzər dənizi) 1 litr suyunda 300 q duz var, bu da ki, məhlulun kütləsinin üçdə biri deməkdir.



Sulu məhlullarda əksər duzlar ionlar şəklində mövcuddur.

Təbii sularda daha çox üç anion (hidrokarbonat HCO_3^-, xlorid Cl^- və sulfat SO_4^{2-}) və dörd kation (kalsium Ca^{2+}, maqnezium Mg^{2+}, natrium Na^+ və kalium K^+) üstünlük təşkil edirlər. Bu ionlara əsas ionlar deyilir. Xlorid ionları suya duz tamı, sulfat, kalsium və maqnezium ionları acı, hidrokarbonat ionları isə dadsızdırlar.

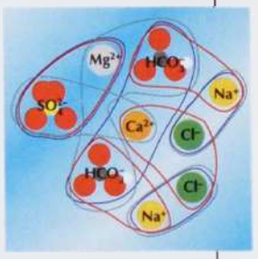
Hidrokarbonat ionları su hövzəsinə atmosfer yağıntıları vasitəsilə və orqanizmlərin həyat fəaliyyətləri nəticəsində düşən turşuları neytrallaşdırır: $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2\uparrow$. Hidrokarbonat ionlarının qatılıqları ilə su hövzələrinin turşu yağışlarına qarşı davamlığı birbaşa asılıdır. Sularında hidrokarbonat ionları olmayan Karelya, Finlandiya, Skandinaviya çayları və gölləri bu yağışlara qarşı daha çox həssasdırlar.

İonlar su hövzələrinə üç mənbədən düşür. Birinci mənbə okeanlar üzərində formalaşan atmosfer yağıntılarıdır. Külək suyun səthindən kiçik damcıları qopara-





"Torpağı və suyu qoruyaq" – bu çağırış bütün dünya ölkələrinə aiddir.



İonlar qarışığı olan məhluldan suyu ayırdıqdan sonra əmələ gələ bilən duzlar.

Pamukkalenin duz mənbələri. Türkiyə. Bu dünyada qatı duzlu suyun yerin səthinə çıxdığı az yerlərdən biridir (33-35°C temperatur). Ondan stalaktitlər və stalaqmitlər şəklində mineral duzlar kristallaşır.



Əhəngdaşları üzərindən axan çaylar kalsium hidrokarbonatla zəngin olur. Ağ çayın (Başqırdıstan) sahilləri əhəngdaşından təşkil olunmuşdur.

raq min kilometrlərlə uzaq məsafəyə daşıyır. Dəniz suyu əsasən Cl^- və Na^+ ionları saxladığından məhz yağıntılarla daha çox onlar yağır – bir il ərzində 1 km^2-ə bir neçə ton. Rusiyanın Avropa hissəsinin çay və göllərinə bütün xlorid ionlarının 2/3 hissəsi yağış və qar vasitəsilə düşür.

Duzların ikinci mənbəyi dağ süxurlarıdır. Yağıntılar vasitəsilə yerə düşən suyun bir hissəsi qrunta hopur və oradan da çaylara axır. Bu zaman qruntun bir çox komponentləri su ilə və ya onda həll olan karbon qazı ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Belə ki, əhəngdaşı asanlıqla kalsium hidrokarbonat əmələ gətirir: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$. Demək olar ki, Rusiyanın bütün Avropa hissəsində (Kareliya və Murmansk vilayətindən başqa) əhəngdaşı və dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ yataqları səthə yaxın yerləşirlər. Bu səbəbdən burada su əsasən kalsium və maqnezium hidrokarbonatları ilə zəngindir. Volqa, Don, Şimali Dvina kimi çaylarda və onların əsas qollarında kalsium və maqnezium hidrokarbonatları, həll olmuş duzların hamısının 3/4–9/10 hissəsini təşkil edir.

Duzlar su hövzələrinə insan fəaliyyəti nəticəsində də düşürlər. Belə ki, natrium və kalsium xloridlərini qışda

COD VƏ YUMŞAQ SU

Su qaynadılan çaydanın içərisinə baxsaq, onun divarlarında sarı-qəhvəyi rəngli ərp görərik. Onlar haradan əmələ gəlir? İçməli suda həmişə ikivalentli metalların – kalsium, maqnezium və digərlərinin ionları, həmçinin hidrokarbonat ionları mövcud olur. Suyu qızdıranda bu ionlar arasında reaksiya baş verir:

$$M^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} MCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

(M=Ca və ya Mg). Əmələ gəlmiş karbonat çöküntüsü də elə ərpin özüdür.

Ərpi kənarlaşdırmaq üçün gecə çaydana süfrə sirkəsinin məhlulunu tökmək kifayətdir (qənaət üçün sirkə məhlulunu 2-3 dəfə durultmaq olar, lakin bu zaman proses daha uzun çəkər). Karbonatlar tədricən sirkədə həll olurlar:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Reaksiyanı sürətləndirmək üçün sirkəni çaydanda qaynatmaq da olar.

Kalsium və maqnezium karbonatları ağ rənglidir. Ərpə qəhvəyi rəngi verən isə dəmir(II) karbonatın oksidləşməsi nəticəsində əmələ gələn dəmir(III) hidroksiddir:

$$Fe^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} FeCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 4CO_2\uparrow.$$

Sabunun pis köpükləndiyi suya cod su deyilir. Burada da əsas günahkarlar kalsium və maqnezium ionlarıdır. Məhz elə onlar köpüyün əmələ gəlməsinə mane olurlar. Buna adi təcrübədə əmin olmaq olar.

Əvvəlcə cod su hazırlayaq. Bunu çox üsullarla etmək olar. Məs., bir stəkan kəmər suyuna bir iki xörək qaşığı 10%-li kalsium xlorid məhlulu əlavə edib qarışdıraq. Və ya həmin miqdar suda bir xörək qaşığı dəniz duzu – içərisində maqneziumun birləşmələri olan müxtəlif duzlar qarışığı həll edək. Hazır "cod" sudan – kalsium və maqneziumlu mineral sudan da istifadə etmək olar. Cod suda 2-3 kibrit çöpünün ucu boyda məişət sabununun bir parçasını həll edək. Hər iki halda bulanıq məhlul alınır. İndi isə sabunlu məhlullara nazik boru və ya saman çöpü vasitəsilə hava üfürək. Adi suda köpük əmələ gəldiyi halda, cod suda bu baş vermir.

Bunun səbəbi ondadır ki, ikivalentli metal duzları sabunun əsas tərkib hissəsi olan natrium stearatla reaksiyaya girirlər. Bu zaman həll olmayan stearatlar əmələ gəlir və sabun köpüyü dağılır.

$$2C_{17}H_{35}COONa + MCl_2 = (C_{17}H_{35}COO)_2M\downarrow + 2NaCl.$$

Bir tərəfdən zəif codluq içməli suyun keyfiyyət göstəricilərindən biridir, çünki onu içərək orqanizm üçün lazım olan kalsiumun əsas hissəsini almış oluruq. Digər tərəfdən isə codluq suyun məişətdə və sənayedə tətbiqin çətinləşdirir. Ərp soba və boruların daxili divarlarına çökür. Bunun nəticəsində köhnə qızdırıcı boruların diametri 2-3 dəfə kiçilir. Digər tərəfdən isə ərp özü məsaməlidir və istilik keçirmir. Nəticədə mərkəzi istixananın boruları istilik verə bilmir, sobaların divarları suya tələb olunan istiliyi ötürmür. Ərp yığıntısında deşik əmələ gəldikdə isə, qaynar su borunun divarlarına gedib çıxır. Əgər bu, qışda baş versə, yaranan yerli temperatur fərqinin hesabına boru çatlaya bilər.

Bu səbəbdən kəmər suyunun codluğunu normallaşdırmaq lazım gəlir. Rusiya standartlarına görə kəmər suyunda kalsium və maqnezium ionlarının miqdarı 3,5 mmol/l-dən çox olmamalıdır. Əgər hesab etsək ki, suyun codluğu yalnız $Ca(HCO_3)_2$ ilə təmin edilir, onda bu həmin maddənin 0,55 qramına uyğundur. Əgər mənbələrdə suyun codluğu bu göstəricini keçərsə (bu bir çox çöl və yarımsəhra su hövzələrində baş verir), onda suyu xüsusi mürəkkəb üzvi maddələrdən – ion dəyişdirici qatranlardan keçirirlər. Bu maddələr kalsium və maqnezium ionlarını tutub saxlayır.

Kalsium və maqnezium hidrokarbonatlarının hesabına yaranan codluğu qaynatmaqla aradan qaldırmaq olur və ona müvəqqəti codluq deyilir. Lakin suda kalsium və maqneziumun digər duzları (xloridlər və sulfatlar) kifayət qədərdir, onları qaynatmaqla kənarlaşdırmaq olmur. Onların yaratdığı codluq daimi codluq adlanır. İstilik və istilik-mübadilə sistemlərində belə codluq deyil, yalnız müvəqqəti codluq maneə yaradır. Əgər suya hər hansı bir turşu əlavə etsək, hidrokarbonatlar parçalanar: $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2$. Bununla da müvəqqəti codluq daimi codluğa keçir və ərpin əmələ gəlməsinin qarşısı alınır. Lakin turşunun artığı boruların korroziyasına səbəb ola bilər.

Sabunun yaxşı köpüklənməsi üçün istənilən codluğu aradan qaldırmaq lazımdır. Ən köhnə üsullardan biri suya paltar sodasını Na_2CO_3 əlavə etməkdir. Soda kalsium və maqnezium ionlarını karbonatlar şəklində çökdürür:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$

$$2Mg^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2H_2O = (MgOH)_2CO_3\downarrow + 2HCO_3^-.$$

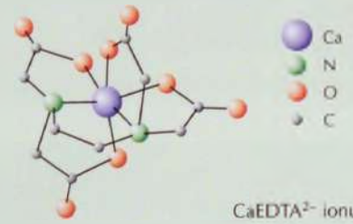
Sodanı sabunla qarışdıraraq sadə yuyucu toz alırlar. Onun üçün isə heç bir codluq qorxulu deyil. Bəzən soda əvəzinə maqnezium və kalsiumla çöküntülər verən natrium fosfatdan istifadə edirlər.

Natriumun həm karbonatı, həm də fosfatı güclü qələvilər olduğundan onlar əsasında hazırlanmış yuyucu tozlarla yalnız bitki mənşəli liflərdən (pambıq və kətandan) tikilmiş paltarları yumaq lazımdır. Zülali liflər, ilk növbədə, dəri və ipək liflər belə tozların təsirindən tez dağılır.

Suyun yumşaldılmasının daha bir gözəl, lakin bahalı üsulu etilendiamintetrasirkə turşusunun dinatrium duzundan Na_2H_2EDTA (trilon B) istifadədir. Bu duz da kalsium və maqneziumla davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir:

$$H_2EDTA^{2-} + Ca^{2+} = CaEDTA^{2-} + 2H^+.$$

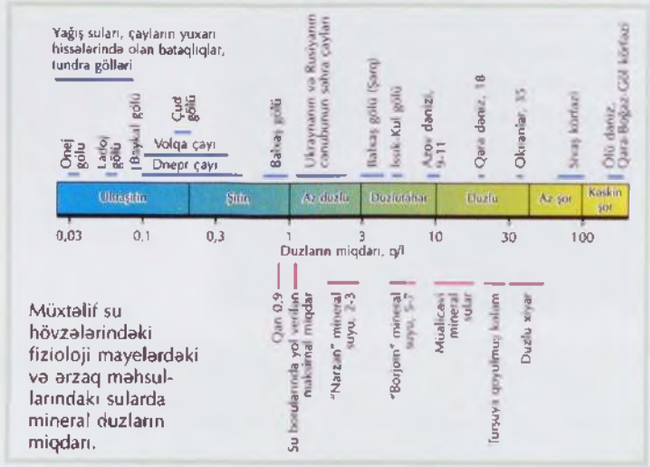
Yuyucu vasitələrində bərk səthlər üçün yumşaldıcı kimi seolitlərdən istifadə olunur. Bu alümosilikatların kristal qəfəslərində boşluqlar var və oraya kalsium və maqnezium ionları daxil ola bilir. Bundan başqa, seolitlər çox bərkdir və yaxşı abrazivlərdir, yəni kiri mexaniki olaraq təmizləyir. Bundan başqa onlar səthlərdən yuyulması lazım olan bir çox üzvi maddələri adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Bu səbəbdən yuyucu vasitələrə seolitləri daxil etməklə, "üç dovşanı birdən vurmaq olar".



$CaEDTA^{2-}$ ionunun quruluşu.

Lakin yuxarıda adı çəkilən bütün yumşaldıcılardan yuyuma zamanı məhdud şəkildə istifadə olunur. Soda və natrium fosfat istənilən əsas kimi dərini tədricən dağıdır; trilon B dərinin üst qatlarından kalsium duzlarını çıxarır; seolitlər dərinin üst qatını didir. Ən yaxşı gigiyenik vasitələrdə (sabunlarda, şampunlarda, köpüklərdə və s.) yumşaldıcıların istifadəsindən qaçırlar. Onlarda sabunu kalsium və maqneziumla həllolmayan birləşmələr əmələ gətirməyən maddələrlə əvəz edilir. Bu, ilk növbədə, natrium laurilsulfat $H_3C–(CH_2)_{10}–O–SO_3Na$, oksietilləşdirilmiş spirtlər və turşulardır. Məs., $H_3C–(CH_2)_{11}–(O–CH_2–CH_2)_n–OH$.





Müxtəlif su hövzələrindəki fizioloji mayelərdəki və ərzaq məhsullarındakı sularda mineral duzların miqdarı.

buzu əritmək məqsədi ilə yollara səpirlər. Bir mövsüm ərzində 1 m^2 yola 100 kq duz səpilir. Yazda qar suları ilə birlikdə bu duzlar çaylara axır. Rusiyanın Avropa hissəsində yerləşən çaylardakı xloridlərin üçdə biri insan fəaliyyəti nəticəsində düşmüşdür. Üzərində böyük şəhərlər yerləşən çaylarda bu pay daha da çoxdur. Misal üçün, Moskva çayındakı xloridlərin qatılığı şəhərin çıxışında 4-5 dəfə şəhərin girişindəkindən çoxdur.

Yer səthinə düşən sular tədricən qrunta hoparaq su keçirməyən laya (adətən gil) qədər gedib çıxır. Bu yolla yeraltı sular əmələ gəlir. Su qrunta süzülərək əksər

XÖRƏK DUZU

Əgər kimyaçı üçün "duz" sözü minlərlə müxtəlif birləşmələr deməkdirsə, qeyri-peşəkarlar üçün yalnız xörək duzu və ya natrium xlorid NaCl deməkdir. Bu ədvənin dadı qeyri-adidir, heç bir maddə bu dada malik deyil! Məs., KCl, NaBr, NaI kimi duzlar aydın hiss edilən acı tama malikdir.

Duzsuz həyat yoxdur. Bütün xalqlarda duz qonaqpərvərlik, ürək-açıqlıq rəmzidir. Duz-çörəklə ən əziz qonaqlar qəbul olunurlar. Duzu harasa dağıtmaq qədim adətlərə görə bədbəxtlik hesab olunurdu: Leonardo da Vinçi məşhur "Gizli şam yeməyi" freskasında Santa-Mariya delle Qratsiya monastırının yemək-xanasında apostollardan biri İnda İskariot ehtiyatsızlıq edərək əlilə duzqabını aşırdır.

İnsan bədənində 200 q NaCl vardır ki, onun da 45 q-ı qanda həll olmuşdur. Duzun tərkibindəki Na^+ ionu hüceyrələrarası mayedə, Cl^- ionu isə hidrogen xloridin zəif məhlulu şəklində mədə şirəsinin tərkibinə daxildir. Yaşlı insan hər gün 10 q duz qəbul etməlidir. Buraya həmçinin istifadə edilən məhlulların tərkibindəki duz da daxildir. Qidada onun çatışmaması sağlamlığa təsir göstərdiyi halda, onun tamamilə olmaması ölümə bərabərdir.



Silvin KCl kristalları daş duza bənzəyir, onlar çox vaxt bənövşəyi rəngdə olurlar.

NaCl-in təbii mənbələri müxtəlifdir. Duz dəniz suyunda həll olmuşdur. Qalit mineralı yerin altında daş duzun böyük yataqlarını əmələ gətirir. Təkcə Rusiyada onun ehtiyatları milyard tonlarla ölçülür. Qalitin tərkibində 8%-ə qədər digər duzlar, əsasən maqnezium və kalsium duzları da mövcuddur. Bunlar daş duza xüsusi xassələr verir. Göbələyin və kələmin duza qoyulmasında yaxşı olardı ki, xörək duzunun az təmiz və daha ucuz sortlarından istifadə edilsin: maqnezium və kalsium duzları məhsula xoş dad və iştah gətirən xırçıltı verir.

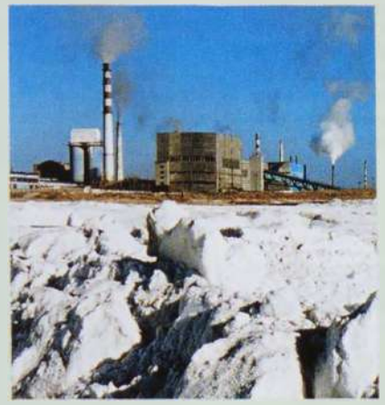
Xörək duzunda qatışıqlar olduğundan o adətən higroskopikdir – havanın nəmini udur, saxladıqda isə yapışaraq bərkiyir. Bunun qarşısını almaq üçün ona zərərsiz kalium və maqnezium karbonatları, kalsium fosfat və kalsium silikat əlavə edirlər. Sularında və yeyinti məhsullarında yod olmayan regionlar üçün istifadə edilən duzun tərkibinə yod birləşmələri (0,01%) əlavə olunur. Heyvanlar üçün nəzərdə tutulmuş duz briketlərinə xeyirli mikroelementlər – manqan, bor, sink, dəmir və s. daxil edirlər.

İnsan üçün ən xeyirlisi dəniz suyundan alınmış duzdur. Bu duzun tərkibi bizim orqanizmdə mövcud olan bioloji mayelərin mineral tərkibinə yaxındır.

NƏ ÜÇÜN SULFATLAR İŞLƏTMƏ TƏSİRİNƏ MALİKDİR?

Sulfatların işlətmə təsirləri (ilk növbədə natrium və maqnezium sulfatları) osmos mexanizminə əsaslanır (bax: məqalə "Əlahəzrət məhlul"). Sulfat-ionları və maqnezium ionları mədə-bağırsaqda məhdud miqdarda sorulurlar. Bu səbəbdən bağırsaqda bu duzların böyük qatılığı yaranır və buraya bağırsaq divarı vasitəsilə su can atır. Nəticədə bağırsağın içindəkilər durulaşır. İşlətmələrin kənar təsirləri ondan ibarətdir ki, onlar yanğı əmələ gətirir, çünki orqanizmin susuzlaşması baş verir.

Dəniz suyunda sulfatlar olduğundan o da işlətmə təsirinə malikdir. 1847-ci ildə leytenant Jerebtsovun başçılıq etdiyi ilk ekspedisiya "Volqa" gəmisində Qara-Boğaz-Göl körfəzinə daxil olanda, aşpaz yemək hazırlayarkən sahil boyu səpələnmiş duzdan istifadə edir. Lakin bu duz adi xörək duzu deyil, mirabilit – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ idi. Bu da komandanın güclü qəzəbinə səbəb oldu.



Mirabilit qiymətli kimyəvi xammaldır.

Natrium xlorid tədqiqatçı-kimyaçı üçün də maraqlıdır. Adətən, NaCl kubik kristallar əmələ gətirir. Lakin əgər duz məhlulunu güclü soyutduqda, məsələn, qışın şaxtasında, onda $NaCl \cdot 2H_2O$ kristalhidratının altıbucaqlı kristallarının əmələ gəldiyini görərik.

Məhz, bu yolla bu maddəni 1792-ci ildə rus kimyaçısı və əczaçısı Toviy Yeqoroviç Lovis almışdır. Mineral hidroqalit – "Sulu duz" adlandırılmışdır; o, +0,15°C-dən aşağı temperaturda davamlıdır.

Soyuq qışda duzlu göllərdə krioqalit, yəni "buzlu duz" (*yun.* "krios" – "soyuq") əmələ gəlir. Tədqiqatlar göstərir ki, krioqalit 61-78%-ə qədər su saxlayır və -22°C-dən aşağı temperaturda şor suların soyuması zamanı alınır. Təbii krioqalitin altıbucaqlı kristalları çox gözəldir, əsasən də günəş işığında: onlar gözəl daş çiçəklərə bənzəyirlər. Təəssüf ki, onlar yalnız güclü şaxtalı havada davamlıdır və onlara az-az rast gəlinir.

Kristallaşma zamanı su mexaniki olaraq NaCl kristallarına qoşula bilər. Kristallar nə qədər böyük olarsa, bir o qədər şor su birləşdirə bilir. Hətta üzdən quru görsənən duz kristallarını qaynar qazana atdıqda çatlayır və ətrafa sıçrayır: qaynayan su kristalları partladır (bu səbəbdən də odun sobada çırtıldayır). NaCl duzları təkcə su ilə qoşulmurlar. Natrium xlorid və qlükozadan ibarət məhluldan $NaCl \cdot (C_6H_{12}O_6)_2 \cdot 2H_2O$ tərkibli gözəl kristallar ayrılır. Şirin və duzlunun nadir uyğunlaşması!

Təmiz natrium xlorid də müxtəlif formalı kristallar əmələ gətirə bilər. Karbamidin, boraksın və digər birləşmələrin iştirakında 8-üzlü oktaedrlər, bəzən isə 20-üzlü rombododekaedrlər (oktaedrlər və 12-üzlü dodekaedrlərin kombinasiyası) alınır.

NaCl kristallarının nəinki formasını, həmçinin rəngini də dəyişmək olar. Əgər bu kristalları natrium metalı ilə havasız şəraitdə bir yerdə közərtsək, onlar özlərinə natriumun 1-5 nm ölçüdə olan hissəciklərini daxil etdiklərindən göyümtül-bənövşəyi rəngə boyanırlar. Belə duzun suda həll olması sehrə bənzəyir – göy kristallar rəngsiz məhlul əmələ gətirirlər.

Təbii daş duz da mavi, göy və bənövşəyi rəngə boyanmış olur. Burada "rəssamlıq" yer qabığındakı radioaktiv minerallarının şüalanması nəticəsində yaranan sərbəst elektronlar edirlər.

Rusiyanın cənub rayonlarında elə su hövzələri vardır ki, onların dibinə qırmızı rəngli duz çökür (bəzən onlar aydın şəkildə hiss olunan iyə də malik olurlar). Bu Volqa çayı ətəklərində yerləşən bəzi göllərin adlarında öz əksini tapmışdır: Çəhrayı, Qırmızı, Böyük və Kiçik moruğu göllər. Qırmızı duz hələ XIX əsrdə çıxarılırdı. Moruğu göllər isə II Yekaterinanın şəxsi mülkiyyəti idi. İmperatriçə əcnəbi qonaqların süfrəsinə ətirli çəhrayı-bənövşəyi rəngli duz qoyaraq onları heyrətləndirməyi çox sevirdi. Sonralar məlum oldu ki, duza ətir və rəng verən duzsuz yaşaya bilməyən mikroorqanizmlərdir. Onlara həm də qalofillər, yəni "duzu sevənlər" (*yun.* "fileo" – "sevirəm") deyilirdi. Hazırda belə duz yeməkdə istifadə edilmir.

Qeyd etmək lazımdır ki, insanlar arasında da "qalofillərə" rast gəlmək olar. Onlar yeməkdə duzdan çox istifadə edirlər. Lakin yadda saxlamaq lazımdır ki, artıq duz ziyandır – hər şey öz həddində gözəldir.



Voje gölü üzərindən (Voloqda vilayəti) indicə keçmiş fırtına suyun yuxarı qatını qarışdırmış və onu oksigenlə zənginləşdirmişdir.

ƏSAS İONLARI NECƏ AŞKAR ETMƏK OLAR?

Xloridlər. Sirkə ilə turşulaşdırılmış su nümunəsinə (2-3 ml) gümüş nitratın $AgNO_3$-ın distillə edilmiş suda məhlulunun bir neçə damcısını əlavə etməli. Əgər suda xlorid ionları vardırsa, ağ kəsmikvari gümüş xlorid çöküntüsü əmələ gələcək (əgər bu ionların miqdarı azdırsa, bulanma müşahidə olunacaq): $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$.

Sulfatlar. Sirkə ilə turşulaşdırılmış su nümunəsinə BaCl-ın distillə edilmiş suda məhlulunun bir neçə damcısını əlavə etməli. Əgər suda sulfat-ionları olarsa, ağ rəngli barium sulfat çöküntüsü əmələ gələcək: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$.

Hidrokarbonatlar. Su nümunəsinə bir neçə damcı $BaCl_2$-nin distillə edilmiş suda məhlulunu əlavə etməli. Barium sulfat çöküntüsünün ayrılmağını gözləməli (əgər suda sulfat-ionları mövcuddursa), sonra çöküntü üzərindəki mayeni digər qaba töküb su hamamında qızdırmalı (bax məqalə: "Özün et"). Hidrokarbonat ionları qızdırıldıqda karbonat ionlarına çevirilir ki, onlar da Ba^{2+} ionu ilə ağ rəngli çöküntü verir.

$$Ba^{2+} + 2HCO_3^- \xrightarrow{t^\circ} BaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Barium xlorid əvəzinə $CaCl_2$-dən də istifadə olunur. Onun məhlulu apteklərdə satılır.

Kalsium və maqnezium. Su nümunəsinə paltar sodasının (Na_2CO_3) qatı məhlulunun bir neçə damcısını əlavə etməli. Əgər suda kalsium və maqnezium ionları varsa, ağ çöküntü əmələ gələcək: $M^{2+} + CO_3^{2-} = MCO_3\downarrow$.

Natrium. Natriumu hər hansı bir reagentlə təyin etmək çətindir, çünki Na^+ həll olmayan duzlar əmələ gətirmir. Lakin o alovu sarı rəngə boyayır. Ona görə də polad və ya nixromdan hazırlanmış çubuğu odluqda közərdib suya salmaq və yenidən alova daxil etmək lazımdır. Əgər suda natrium duzları varsa, alov sarı rəngə boyanacaq.

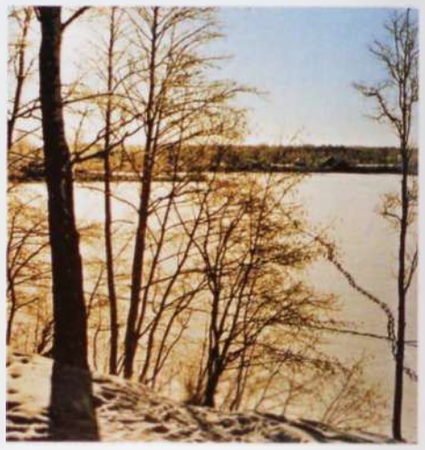
mikroqarışıqlardan təmizlənir. Bu səbəbdən əksər şəhərlər üçün içməli suyu yerüstü deyil, yeraltı mənbələrdən götürürlər. Lakin dərinlik artdıqca suyun minerallaşması artır. Xüsusilə də Moskva yaxınlığında 1000–1200 m dərinlikdə tünd şor sular yığılmışdır.

TƏBİİ SUDA OLAN QAZLAR

Əgər stəkana soyuq su töküb isti yerə qoysaq, stəkanın divarlarında qaz qabarcıqları əmələ gələr. Qazlar soyuq suda həll olmuş və qızdırıldıqda ayrılmışlar (qazların həll olması temperatur artdıqca azalır). Bu – oksigen, azot və karbon qazlarıdır.

Oksigen bütün orqanizmlərin tənəffüsü üçün, karbon qazı isə bitkilərdə fotosintez üçün lazımdır. Bundan başqa, oksigen üzvi qalıqların parçalanmasını təmin edir. Onun suda miqdarı az olduqda, üzvi maddələrin oksidləşməsi tam baş vermir. Əmələ gələn birləşmələr suya spesifik lehmə iyi verir. Karbon qazı isə dağ süxurlarından bəzi elementləri suya keçirir və suya düşən əsasları neytrallaşdırır.

Qışda donmuş su hövzələrində oksigenin qatılığı kəskin azalır: axı o, çürümə və tənəffüs prosesində sərf olunur, amma heç yerdən bərpa olunmur. Qluboşnya gölü. Pskov vilayəti.

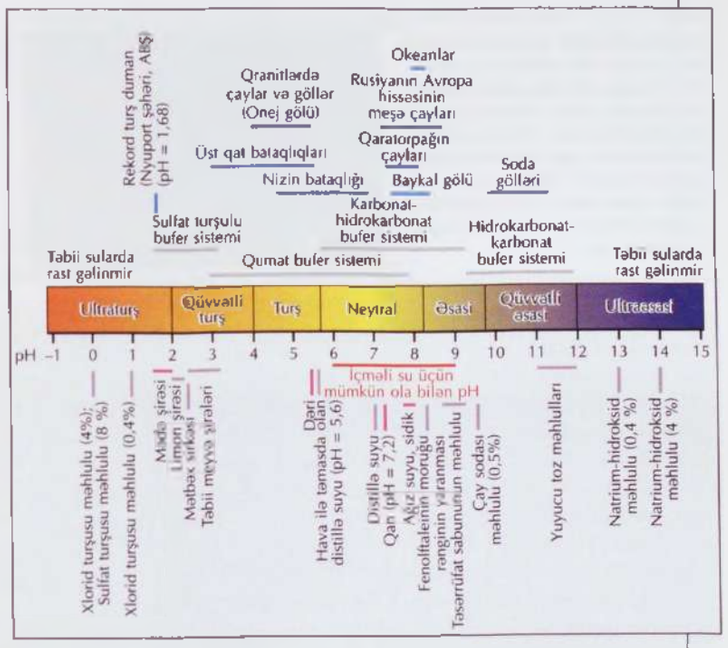


TƏBİİ SUYA RƏNG VERƏN NƏDİR?

Yəqin hamıya məlumdur ki, bataqlıq suları qəhvəyi rəngdə olur. Çay və göl sularının rəng çalarları nisbətən zəif olur. Təbii suya rəngi, torpaq və torfdan yuyulan, həmçinin suda yaşayan orqanizmlərin çürüməsi zamanı əmələ gələn qumin turşuları verir (bax məqalə: "Bizdən aşağıda nə var?").

Soyuq iqlim zonalarında (tundra) üzvi qalıqlar az olduğundan oradakı su hövzələrində demək olar ki, qumin turşuları olmur. Meşə zonasında, əsasən iynəyarpaqlı meşələrdə isə üzvi qalıqlar çox olduğundan onlar tam parçalanmağa imkan tapa bilmədikləri üçün qumin turşularının miqdarı çox az olur (bir litr suda on milli qram). Bataqlıq suları isə onunla daha zəngindir: 500 mq/l.

Qumin turşuları nəinki suları turşulaşdırır, həmçinin praktik olaraq bütün ağır metallarla davamlı kompleks birləşmələr əmələ gətirir.



SUYUN TURŞULUĞU

Əksər canlı orqanizmlər yalnız neytral mühitə yaxın mühitlərdə yaşaya bilərlər. Bu onunla əlaqədardır ki, H^+ və OH^- ionlarının təsirilə turşu və əsasi qruplara malik bir çox zülallar öz quruluşunu və yükünü dəyişir. Qüvvətli turş və qələvi mühitdə isə uzun zülal zəncirində ayrı-ayrı aminturşu qalıqlarını birləşdirən peptid rabitəsi qırılır. Bu səbəbdən qüvvətli qələvi məhlulları dəridə qələvi yanıqları əmələ gətirir, zülallardan təşkil olunmuş ipək və dərini dağıdırlar. Bütün canlı orqanizmlərin hüceyrədaxili mayeləri turşuluğun müəyyən edilmiş qiymətinə (pH-a) malikdir.



Təbii suların, bəzi məhlulların və fizioloji mayelərin turşuluğu.

Təbii suyun pH-ı bu və ya digər dərəcədə həmişə sabit qalır. Hətta ona xaricdən müəyyən miqdar turşu və ya əsas əlavə olunsa belə, pH sabit qalır. Əgər 1 litr distillə edilmiş suya bir damcı qatı xlorid turşusu əlavə etsək, onda pH 7-dən 4-ə enəcək. Əgər bir damcı xlorid turşusunu pH = 7 olan 1 litr çay suyuna əlavə etsək, göstərici demək olar ki, dəyişməyəcək.

Təbii suya düşən turşular və əsaslar onda həll olmuş karbon qaz və hidrokarbonat – ionları vasitəsilə neytrallaşır: $H^+ + HCO_3^- = H_2O + CO_2$; $OH^- + CO_2 = HCO_3^-$.

◀ Əgər su hövzəsi azot və fosfor birləşmələri ilə çirklənirsə, deməli, rəngə boyanır: suda çoxlu mikroyosunlar yaranır və suyu yaşıl rəngə boyayırlar.



Suyun səthindəki göy qat tərkibində Fe^{2+} ionları olan yeraltı sular hava ilə təmasda olduqda əmələ gələn $Fe(OH)_3$-dür. Onu çox vaxt yağ qatı ilə dəyişik salırlar. Onları asanlıqla fərqləndirmək olar: dəmir(III) hidroksid qatının kənarları dağınıq olur. Əgər suyun səthini azca tərpətsək, yağdan fərqli olaraq hidroksid qatı süzülməyəcək.

MEZOELEMENTLƏR

Suda miqdarı kifayət qədər çox olan əsas elementlərdən başqa digər elementlər də mövcuddur: azot, fosfor, silisium, alüminium, flüor. Bu elementlərin qatılıqları 0,1-10 mq/l-dir. Onlar *mezoelementlər* (*yun.* "mezos" – "orta", "aralıq") adlanır.

DƏNİZ QIZILI

Birinci Dünya müharibəsindəki (1914-1918) məğlubiyyətdən sonra Almaniya qalib dövlətlərə 132 mlrd qızıl marka ödəməli idi. Əgər nəzərə alsaq ki, 1 qızıl marka 0,358423 q qızıla bərabər tutulurdu, almanlar 50 min ton qızıl ödəməli idilər.

Alman kimyaçısı Frits Haber doğma Vətənə kömək etmək qərarına gəldi (onun taleyi haqda ətraflı "Gübrələrin tarixindən" adlı oçerkdən öyrənə bilərik). O, bir çox kimyaçılar kimi bilirdi ki, qızıl yataqları olan rayonlardan axan çaylar hər il dəniz və okeanlara qızıl axıdır. O vaxtlar aparılan tədqiqatların nəticələrinə görə 1 ton dəniz suyunda 2-65 mq qızıl olur. Haber dəniz suyundan sənaye miqyasında qızıl ayrılması üsulunun axtarışı ilə məşğul olmaq qərarına gəldi.

Tam məxfi olaraq hazırlıq işləri başlandı. İki il ancaq suda azqatılıqlı qızılın analiz metodlarının təkmilləşməsinə sərf olundu. Haber qurğuşunun PbS şəklində çökərək özü ilə sudan bütün qızılı çökdürmək qabiliyyətindən istifadə edirdi. Bu çöküntünü qurğuşuna qədər reduksiya edir və əritməklə qızıl qarışığı olan kiçik kürəcik əldə edirdilər. Qurğuşun közərtməklə (bu zaman o PbO çevrilirdi) kənarlaşdırılırdı, yerdə qalan qalıq isə boroksla birlikdə əridilirdi. Ərintidə yalnız mikroskop altında görünən kiçik qızıl dənəciyi olurdu. Qızıl kürənin ölçülərini və sıxlığını bilərək onun kütləsini hesablamaq olar. Bu prosesin köməyilə Haber sənaye miqyasında dəniz suyundan qızılı çıxarmaq istəyirdi.

İlk analizlər ümidverici nəticələr verdi: 1 ton sudan 5-10 mq qızıl çıxarıldı. Bu o demək idi ki, bütün dəniz və okeanlarda 7-14 mlrd ton qiymətli metal vardır. Haber dünya okeanının müxtəlif nöqtələrində qızılın miqdarını dəqiqləşdirmək qərarına gəldi: bəlkə qızılla daha zəngin bölgələr tapıldı?

1925-ci ildə məxfi ekspedisiya xüsusi təchiz edilmiş gəmidə Avropa, Amerika və Afrika arasında Atlantik okean boyu dövr edərək 5000-ə yaxın su nümunəsi götürüb xüsusi qablarda Berlinə göndərdi. Daha bir neçə yüz nümunə Şimal Buzlu okeandan götürülmüşdür (burada Haberin SSRİ-dəki həmkarları da az çalışmamışdılar. O dövrdə SSRİ və Almaniya arasında dostluq münasibətləri var idi).

Analizin nəticələri kədərləndirici idi: sən demə, əvvəlki məlumatların heç biri düzgün deyilmiş. 1 ton suda 5-10 mq qızıl deyil, yüz dəfələrlə az – 0,01 mq çox olmayan qızıl olur.

Reyn çayının qızıl mədənləri olan rayonlardan keçməsinə baxmayaraq, Haber bu sularda da təxminən o qədər qızıl aşkar etdi. Beləliklə, müəyyən edildi ki, dəniz suyundan çıxarılan qızıl adi üsulla çıxarılandan baha başa gəlir. Çoxillik zəhmətdən sonra Haber ərz etdi: "Mən saman tayasında olması şübhə doğuran iynəni axtarmaqdan imtina edirəm".

Maraqlıdır ki, sonralar analitik metodların inkişafı və onların dəqiqliyinin artması ilə müəyyən edildi ki, dəniz suyunda qızılın miqdarı daha da azdır. Bu onunla izah edilir ki, az miqdarda qızıl istifadə olunmuş reaktivlərin tərkibində olur. Bu faktlar nəzərə alınmasa, böyük səhvə yol verilər. XX əsrin 80-ci illərində qızılın dənizdə miqdarı 0,004 mq/l ilə ölçülürdü. Bu da Haberin əldə etdiyi nəticədən 2,5 dəfə azdır. Belə olduqda bütün dəniz suyunda (yer üzərində onun kütləsi 1,4 kvintilyon tondur – $1{,}4 \cdot 10^{18}$) 5 mln ton qızıl vardır. Bu miqdar indiyə kimi çıxarılan qızıldan kifayət qədər çoxdur. Lakin 90-cı illərin əvvəlində geoloqlar daha dəqiq və etibarlı analiz metodlarından istifadə edərək belə nəticəyə gəlmişdilər ki, bu qiymətli metalın miqdarı suda daha da azdır – 500 trln su molekuluna 1 qızıl atomu düşür. Deməli, suda cəmi 30 min ton qızıl vardır ki, bu da banklarda, seyflərdə, evlərdə saxlanılan, barmaqlarda, boyunlarda və qulaqlarda gəzdirilən qızıldan bir neçə dəfə azdır.

Azot su hövzələrinə nitratlar NO_3^- şəklində yağış suyu ilə, aminturşular, karbamid $(NH_2)_2CO$ və ammonium duzları şəklində isə üzvi qalıqların parçalanması nəticəsində düşür. Fosfor suda üzvi qalıqların parçalanması nəticəsində əmələ gəlmiş hidrofosfatlar HPO_4^{2-} və dihidroortofosfatlar $H_2PO_4^-$ şəklində mövcuddur.

Silisium suya əsasən dağ süxurlarının parçalanması məhsulu olan SiO_2 şəklində düşür.

Alüminium suya turşuların gilə (kaolin) təsiri nəticəsində düşür:

$$Al_2[Si_2O_5](OH)_4 + 6H^+ =$$
$$= 2SiO_2\downarrow + 5H_2O + 2Al^{3+}.$$

Dəmirin əsas mənbələri dəmir tərkibli gillərdir. Onlarla təmasda üzvi qalıqlar (aşağıda onlar "C" ilə işarə edilmişdir) dəmiri ikivalentli dəmirə qədər reduksiya edirlər. Alınmış dəmir ionu

MİNERAL VƏ SÜFRƏ SULARI



Bir qayda olaraq mineral su dedikdə əlavə hazırlıqsız içmək üçün yararlı olan və bioloji aktivliyə malik su qəbul olunur. Lakin hamı tərəfindən qəbul olunan beynəlxalq təsnifata görə tərkibində duzların qatılığı 1 q/l-dən böyük olan suyu mineral hesab edirlər. Duzun qatılığı 1 q/l-dən az olan su süfrə suyu adlanır.

Mineral suların orqanizmə təsirini həmişə əvvəlcədən müəyyən etmək olmur. Buna görə də onları məhdud miqdarda qəbul etmək lazımdır. Yaxşı olardı ki, onları qəbul etməmişdən öncə həkimlə məsləhətləşmələr aparılardı. Tərkibində duzların və ya spesifik bioloji maddələrin qatılığı 10 q/l-dən böyük olan suları həkim təyinatı ilə içmək məsləhət görülür. Belə sular minerallığı 1-10 q/l olan müalicəvi-süfrə sularından fərqli olaraq müalicəvi sular adlanır.

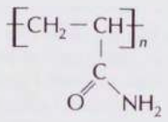
İstənilən mineral suyun etiketində onun tipi, ümumi minerallığı, əsas ionların və spesifik komponentlərin miqdarı göstərilməlidir. Bu parametrlərdən hər hansı biri göstərilməyən suya şübhə ilə yanaşmaq lazımdır. Əgər suyun tərkibi yüksək dəqiqliklə göstərilibsə, deməli, analiz cəmi bir dəfə aparılmışdır, axı mineral suların tərkibi müəyyən qiymətlər ətrafında dəyişir.

Etiketdə göstərilən suyun tərkibinin doğruluğunu yoxlamaq çox asandır. Bunun üçün bütün kationların molyar kütlələrə bölünmüş və yüklərə vurulmuş orta qatılıqlarını toplamaq lazımdır. Bu yolla siz müsbət yüklərin molyar qatılıqlarını tapa bilərsiniz. Sonra eyniliklə anionların molyar qatılıqları tapılır. Əgər müsbət və mənfi yüklərin molyar qatılıqları bərabərdirsə, deməli, tərkib düzgün göstərilmişdir.

İÇMƏLİ SUYUN NORMATİV KEYFİYYƏT GÖSTƏRİCİLƏRİ

$1 m^3$–də olan mikroorqanizmlərin sayı	100-dən çox olmayaraq
1 litr suda bağırsaq çöpləri qrupunun bakteriyalarının sayı	3-dən çox olmayaraq
Bulanıqlıq (asılqan maddələrin miqdarı)	1,5 q/l-dən çox olmayan
pH	6,0-9,0
Ümumi minerallıq	100*-1000 mq/l-dən çox olmayan
Kalsium	30*-140 mq/l
Qələvilik	0,5-6,5 mmol/l
Codluq	0,75-3,5 mmol/l
Xloridlər	350 mq/l-dən çox olmayaraq
Sulfatlar	500 mq/l-dən çox olmayaraq
Dəmir	03, mq/l-dən çox olmayaraq
Mis	1 mq/l-dən çox olmayaraq
Ammonyak	2,0 mq/l-dən çox olmayaraq
Sink	5 mq/l-dən çox olmayaraq
Alüminium	0,5 mq/l-dən çox olmayaraq
Nitratlar	45 mq/l-dən çox olmayaraq
Qurğuşun	0,03 mq/l-dən çox olmayaraq
Flüor	0,7-1,5** mq/l

* Məsləhət görülən minimal səviyyə.
** Bölgədən asılı olaraq.



Poliakrilamid.

hidrokarbonatlar və qumin turşularının duzları şəklində yuyulur:

$$2Fe_2O_3 + \text{“C”} + 4H_2O + 7CO_2 = 4Fe(HCO_3)_2.$$

Su onda həll olmuş Fe^{2+} ilə birlikdə hava ilə təmasda olduqda dəmir oksidləşərək qonur rəngli $Fe(OH)_3$ çöküntüsü əmələ gətirir. Vaxt keçdikcə o bataqlıq filizinə – qonur limonitə $FeO(OH)$ çevrilir.

Kareliya bataqlıq filizindən XVIII-XIX yüzilliklərdə dəmir alınırdı.

SUYUN ŞİRİNLƏŞDİRİLMƏSİ

Bir çox ərazilərdə (ilk növbədə çöllərdə, yarımsəhralarda və səhralarda) şirin su azdır, əvəzində isə şor su boldur. Belə suyu içmək və təsərrüfat ehtiyaclarına sərf etmək üçün onu şirinləşdirmək (ondan duzları kənarlaşdırmaq) və ya yumşaltmaq (yalnız kalsium və maqnezium duzlarını kənarlaşdırmaq) lazım gəlir. Bunun üçün iondəyişdirici qatranlardan – turşu (bir qayda olaraq, SO_3H) və əsasi (çox hallarda – NH_2) qruplarına malik üzvi polimerlərdən istifadə olunur. H^+ ionlarını metal kationları ilə (M^+) dəyişə bilən turşu qruplu polimerlər kationitlər adlanır:

$$Ø—SO_3H + M^+ = Ø—SO_3M + H^+$$

(Ø – üzvi əsasdır – başlanğıcdır). Əsasi qrupları olan polimerlər OH^- ionlarını anionlarla (A) dəyişə bilərlər:

$$Ø—NH_2 + H_2O + A^- = Ø—NH_3A + OH^-,$$

onlara anionitlər deyirlər. Əgər su əvvəl kationitlərdən, sonra isə anionitlərdən keçirilərsə, kation və anionlar iondəyişdirici qatranlar tərəfindən tutulacaq. Ayrılmış H^+ və OH^- ionları isə qarşılıqlı təsirdə olaraq su əmələ gətirəcək: $H^+ + OH^- = H_2O$.

ÇÖL ŞƏRAİTİNDƏ SU HAZIRLIĞI

Su açıq mənbələrdən götürüldükdə, onun təmizliyi şübhə altına alınarsa, onu zərərsizləşdirirlər. Bunun üçün suyu qaynadırlar (qaynadılma və sonrakı durultma zamanı asılı hissəciklər çökürlər). Əgər belə imkan yoxdursa, suya bakterisid təsirə malik kalium permanqanat $KMnO_4$ əlavə edirlər. Bir litr suya bu birləşmənin bir neçə kristalı kifayət edər. Əgər suyun xoşagəlməz iyi varsa və kiflənmiş tama malikdirsə, onu aktivləşdirilmiş kömür və ya kalium-permanqanat ilə işləmək lazımdır. Aktivləşdirilmiş kömür bütün həll olmuş üzvi maddələri sorbsiya edir, $KMnO_4$ isə onları oksidləşdirir.

SU HAZIRLIĞI

Təbii suyu içməyə yararlı etmək üçün o əvvəlcə şəffaflaşdırılır (asılqan maddələrdən suyun təmizlənmə prosesi) və zərərsizləşdirilir. Bəzən suyu spesifik qarışıqlıqlardan (dəmir, kalsium, maqnezium və s.) da təmizləyirlər.

Bizim evlərə gələn suyun yolu su hövzəsinin dibindəki daşla hörülmüş borudan başlayır. Daşlar borunun içərisinə müxtəlif əşyaların düşməsinin qarşısını alır. Sonra suyu iri hissəciklərdən təmizlənməsi üçün qumla dolu sütunun içərisindən keçirirlər.

Suyun süzülməsindən sonra bütün kiçik hissəciklər, mikroorqanizmlərin, qumin turşularının və metalların həlli olmuş duzlarının bir hissəsi kənarlaşdırılır. Bunun üçün su cərəyanına fasiləsiz olaraq lopa əmələ gətiricilər (flokkulyantlar) – alüminium – kalium zəyləri $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, alüminium sulfat $Al_2(SO_4)_3$ və dəmir(III) sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ daxil edirlər. Təbii su ilə qarışaraq onlar hidrokarbonat-ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olub çox yumşaq hidroksid lopaları əmələ gətirirlər:

$$Al^{3+} + 3HCO_3^- = Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$
$$Fe^{3+} + 3HCO_3^- = Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow.$$

Bu çöküntülər nəinki suda olan asılqan hissəcikləri, həmçinin ağır metal ionlarını da tutub saxlayırlar. Bu çöküntüləri kənarlaşdırmaq üçün suya akrilamid əlavə edib, suyu durulaşdırıcı çənə yönəldirlər. Burada poliakrilamidlərə yapışmış hidroksid lopaları dibə çökür.

Sonra suyu zərərsizləşdirirlər. Bunun üçün onu xlorlaşdırırlar, yəni onu xlorun qatılığı 1-2 mq/l olana qədər doydururlar. Xlorun bu miqdarı bir çox mikroorqanizmləri məhv etməyə qadirdir. Xlorlaşdırılmış su insan üçün zərərsizdir. Əgər xlorlaşmaya uğradılmış suyun tərkibində üzvi maddələrin kiçik miqdarları belə varsa (məs., fenol kimya müəssisələrinin tullantı suları vasitəsilə atmosferə atılır), o həyat üçün təhlükəli ola bilər. Belə suda zəhərli xlorlu üzvi birləşmələr əmələ gəlir. Bundan başqa, xlorlaşdırılmış su, həmçinin müəssisələrin xlor saxlayan tullantı suları ətraf mühitə öldürücü təsir göstərir. Təcrübələr göstərir ki, xanı balığı xlorun qatılığı 35 mq/l olan suda bir neçə dəqiqədən sonra, içməli suda isə bir neçə gündən sonra ölür.

Su hazırlığı mərhələsini keçdikdən sonra suda artıq, zərərli mikroorqanizmlər, üzvi maddələr və asılqanlar olmur. Lakin onda xlor olur ki, o da boruların korroziyasına səbəb olur və suya pis tam verir. Bu səbəbdən istifadəçiyə suyu verməmişdən qabaq bir neçə gün onu durultdurlar. Əgər su hazırlığı stansiyası yüklənməyibsə, bir neçə gün durulmadan sonra suda xlor qalmır. Lakin daşqınlar vaxtı su palçıqla çirkləndiyi üçün xlorun miqdarını artırmaq lazım gəlir və bu zaman o, suyu tərk etməyə macal tapmır. Yəqin ki, yaz vaxtı sudan xlor iyi gəlməsini hiss etmisiniz.

Bəzən xlorlaşma əvəzinə ozonlaşmadan istifadə olunur. Belə su, xlorlaşmış sudan daha zərərsiz və eyni zamanda daha bahadır.

SUYUN TƏMİZLƏNMƏSİ

Bir gündə insan 2 litr maye qəbul edir. Kəmər suyunun əsas hissəsi isə təsərrüfat ehtiyaclarına – paltar yumağa, yuyunmağa və s. sərf olunur.

Təbii bioloji təmizləmə zamanı çirkab suları suvarma sahələrinə axıdılır. Təmizlənmiş suyu gölməçələrə yığıb durultduqdan sonra su hövzələrinə vururlar.

Süni bioloji təmizləmə zamanı çirkab sular xüsusi qablara yığılır. Bu rezervuarlarda su aktiv lillə qarışdırılır və sonra isə durultdulur. Lildə olan mikroorqanizmlər tullantıların çox hissəsini və səthi-aktiv maddələri emal edirlər. Nəhayət, su xlorlaşdırılır (zərərsizləşdirmək üçün) və durulaşdırılaraq (xloru və asılqanları kənarlaşdırmaq üçün), su hövzələrinə verilir.

BİZDƏN AŞAĞIDA NƏLƏR VAR

İlk baxışdan elə gəlir ki, ayağımızın altında yer səthi və onun altında isə əbədi donmuş materiya vardır. Lakin bu belə deyildir. Yer səthinin kiçik yarğanlarında, çoxmetrlik gil və əhəngdaşı qatlarında, böyük təzyiq altında sıxılmış dərin laylarda milyon və milyard illərdir ki, kimyəvi proseslər baş verir. Bu proseslər zəif getsə də, planetimizin görünüşünü daimi olaraq dəyişdirir.

Çox və ya az dərəcədə əminliklə biz planetin üst təbəqəsinin – yer qabığının kimyasından danışa bilərik, çünki insan hələ ki, dərinlikləri öyrənə bilməmişdir. Daxili sferalar – mantiya və nüvəyə dair məlumatları alimlər seysmik dalğaların (zəlzələ və nüvə partlayışlarının ocaqlarından çıxan elastiki dalğalar) yayılmasını öyrənərkən alırlar. Mantiyanın üst qatlarının tərkibi haqqında müəyyən təsəvvürləri vulkan püskürmələri zamanı alınan məhsullar əsasında əldə etmək olar. Belə ki, vulkan püskürməsi zamanı



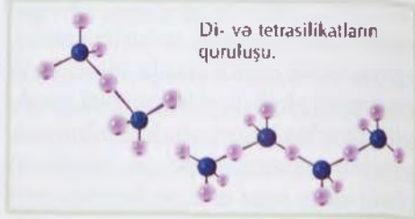
Əhəngdaşı təbəqələri.



$[SiO_4]$ tetraedri.



Slyuda parçası.



Di- və tetrasilikatların quruluşu.

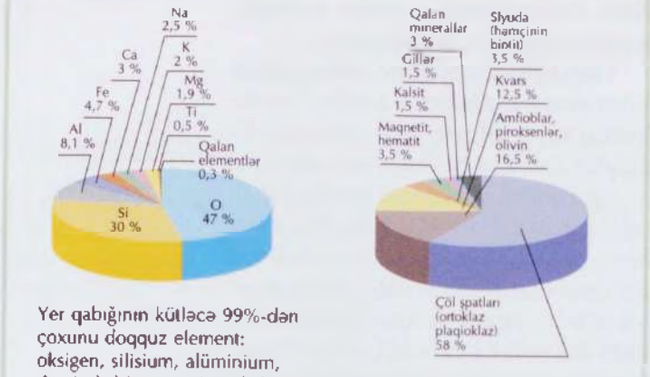
Yer üzərinə silisium, alüminium, kalsium, maqnezium, natrium və kaliumun oksigenli birləşmələrindən ibarət ərimiş kütlə – maqma yayılır.

Yer qabığı maqmada böyük təzyiqlər yaradır. Bu zaman onda müxtəlif qazlar və uçucu maddələr (H_2O, CO_2, HCl, HF, H_2S) həll olur. Vulkan püskürmələri zamanı maqma yer səthinə çıxdıqda uçucu maddələr ondan ayrılır. Misal üçün, Alyaskadakı On min Tüstü Düzündə bir ildə 1,25 mln ton hidrogen-xlorid və 200 min ton hidrogen-flüorid ayrılır. Qafqazdakı bir çox hidrogen-sulfid bulaqları maqmadan ayrılan hidrogen sulfidlə doymuş yeraltı sulardır.

Maqma yer səthinə yaxınlaşdıqda və ya səthə çıxdıqda soyuyur və kristallaşır. Bu yolla maqmatik dağ süxurları – yer qabığının əsası əmələ gəlir.

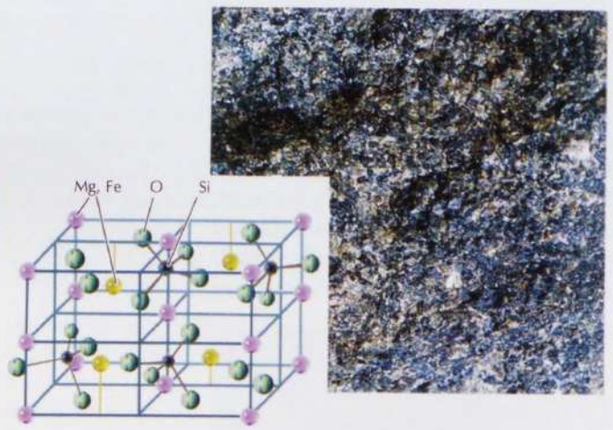
Minerallarının ən geniş yayılmış sinfi silikatlardır. Onlar əsasən silisium və oksigendən ibarət birləşmələrdir. Silikatlar silisium-oksigen tetraedrlərindən təşkil olunmuşdur. Bu tetraedrlərdə silisium atomu dörd oksigen atomu ilə dörd kovalent rabitə əmələ gətirir. $[SiO_4]$ tetraedrləri ümumi təpələr vasitəsilə sonsuz zəncirlər, həmçinin müstəvi laylar və üçölçülü karkaslar əmələ gətirirlər. Mürəkkəb silikatlardan ən geniş yayılmışları slyudalardır. Onlar asanlıqla nazik şəffaf təbəqələrə parçalanır.

$[SiO_4]$ tetraedrləri sonsuz zəncirlər əmələ gətirə bilər, onlardakı silisiumun bir hissəsi isə alüminiumla əvəz oluna bilər. Bu zaman alümosilikatlar əmələ gəlir. Adətən onlar tərkibində kiçik yüklü



Yer qabığının kütləcə 99%-dən çoxunu doqquz element: oksigen, silisium, alüminium, dəmir, kalsium, natrium, kalium, maqnezium və titan təşkil edir. Onlar mineral və dağ süxurlarının əsasını təşkil edir.

Yer qabığındakı ən vacib süxur əmələgətirən minerallarının miqdarı (həcmcə %-lə)



Olivin – sadə silikat minerallarındandır. Onun kristal qəfəsi aralarında yaxın radiusa malik Mg^{2+} və Fe^{2+} ionları yerləşən izoləolunmuş silisiumoksigen tetraedrlərindən təşkil olunmuşdur. Belə ki, Mg : Fe nisbəti ixtiyari ola bilər. Ona görə də olivinin formulu belə yazılır: $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ və ya $M_2[SiO_4]$, burada M = Mg, Fe.

İOHAN QLAUBERİN MÖCÜZƏLİ DUZU



Məşhur alman kimyaçısı İohann Rudolf Qlauber atasını erkən itirmişdir. Universitetdə təhsil almağa pulu olmadığından İohann bütün bitiklərə müstəqil yiyələnir. O, güzgü istehsalını mənimsəyir və iş tapmaq məqsədilə bir çox dövlətləri və knyazlıqları dolaşmışdır. 1625-ci ildə Vyanaya gəldikdə Qlauber güclü qızdırma ilə yatağa düşür: onun xəstəliyi o vaxtlar "macar qızdırması" (yəqin ki, bu səpmə yatalaq idi) adlanırdı. İohann sağalmağa nail olur və öz səyahətini davam etdirir. Lakin ağır xəstəlik izsiz ötüşmədi və məhz, bu xəstəlik sayəsində o özünün ilk kəşfini etdi. Onu özü belə təsvir edir:

"Xəstəlikdən bir qədər özünə gəldikdən sonra Neapolisə (Neyştadtın, *alm.* – "yeni şəhər"in latınca adı. Bu şəhər Bonndan 25 km cənub-şərq istiqamətdə yerləşir) gəldim. Orada mənim ağrılarım yenidən başladı. Xəstəlik mədəmi o qədər zəiflətmişdir ki, o heç nə həzm etmirdi. Yerli sakinlər mənə məsləhət gördülər ki, şəhərdən bir saatlıq məsafədə yerləşən bulağa gedim. Onlar dedilər ki, bulağın suyu mənim iştahımı qaytaracaq. Onların məsləhətinə qulaq asıb mən özümlə böyük çörək parçası götürüb yola düşdüm. Ancaq suyun müalicəvi təsirinə inanmırdım. Bulağa gəlib çörək parçasını suda isladıb böyük iştah ilə yedim. Lakin bundan qabaq məndə hətta ən dadlı təamlara belə ikrah hissi vardı. Qalan çörək parçalarını suya batırıb, sonra suyu içdim. Bu mənim iştahımı o qədər artırdı ki, yerdə qalan bütün çörək qırıntılarını da yedim. Mən evə kifayət qədər gümrah gəldim".

Yerli sakinlərdən Qlauber öyrəndi ki, guya bulaq suyunda şora var. Suyun tərkibini öyrənmək məqsədilə Qlauber bütün qışı dostlaşdığı yerli əczaçı Aysnerlə birlikdə onun laboratoriyasında tədqiqatlara başladı. Bulaq suyunda olan duzların analizi göstərdi ki, orada heç bir şora yoxdur, əvəzində isə digər bir duz var idi. Bu duz acı-duzlu tama malik idi, qızdırıqda isə kütləsini itirirdi. Tədqiqatçı məsləhət gördü ki, bu maddə təbabətdə, həmçinin işlətmə vasitəsi kimi tətbiq edilsin. Sonradan müəyyən edildi ki, bu duzun tərkibi $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ şəklindədir.

Görən Qlauber "möcüzəli duzun" ilk kəşf edənidirmi? Əvvəlcə Qlauber özü göstərir ki, bu maddə yüz illər ondan qabaq tibb praktikasına müxtəlif kimyəvi birləşmələri daxil etməklə məşhurlaşan alman həkimi və təbiətşünası Paraselsin təsvir etdiyi maddədir. Qlauber yazırdı: İndi mənim üçün tam aydın oldu ki, bulaqdakı duz Paraselsin adlandırdığı sal enixum (*lat.* "intibah duzu") duzudur. Mən isə onu sal mirabile adlandırdım və bu duz uzun kristallar şəklində çökür və odda yanmır (Qlauber duzları əsasən onların kristallarının formalarına görə fərqləndirir). Lakin sonralar o özünün "Duzların təbiəti traktatı"nda artıq kəşf etdiyi duzu Paraselsin təsvir etdiyi duzla eyniləşdirmirdi: "Mənim duzum Paraselsin duzunun müalicəvi xassələrinə malikdir, hətta ondan da effektivdir".

Sonralar Qlauber "möcüzəli duzla" yenidən qarşılaşdı. Müxtəlif turşuların xassələrini öyrənərkən o müşahidə edir ki, sulfat turşusu xlorid və nitrat turşularını onların duzlarından sıxışdırıb çıxarır. Belə ki, ilk dəfə olaraq xlorid və nitrat turşuları həmçinin onların duzları təmiz halda alındı. Təmiz xlorid turşusunun alınmasını Qlauberin ən əhəmiyyətli kəşflərindən biri hesab olunur. Bu turşu ilə metallara və onların oksidlərinə təsir etməklə, Qlauber mis, sink, qalay və arsenin xloridlərini alır. Qatı sulfat turşusunu (Qlauber onu asidium oleum vitrioli – "turş kuporos yağı" adlandırmışdır) o "yaşıl vitriolu" (dəmir kuporosunu), zəyləri və ya "ağ vitriolu" (sink kuporosunu) közərtməklə alırdı: buradan da elə bu turşunun digər qədim adı – kuporos yağı götürülmüşdür. Xlorid turşusunu (spiritus salis – "duz ruhu") almaq üçün Qlauber daş duzunu (natrium xlorid) sulfat turşusu ilə birlikdə qızdırırdı. Su ilə durulaşdırılmış qalıqdan retortada böyük şəffaf kristallar ayrılırdı. Bu isə Qlauberin cavanlıqda öyrəndiyi həmin "möcüzəli duz" idi. Bu yolla o nəinki xlorid turşusunun, həm də sintetik natrium sulfatın alınma metodunu işləyib hazırladı. Natrium sulfatı sonradan onun davamçıları Qlauber duzu adlandırdılar. Bu duzun (onun digər adı mirabilitdir) böyük miqdarları bir sıra duzlu göllərdə suyun buxarlanması zamanı əmələ gəlir.

Hal-hazırda natrium sulfat məhlulları Günəş enerjisini saxlayan qurğularda istilik akkumulyatoru kimi istifadə edilir. Qlauber həmçinin aşkar etmişdir ki, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ suda həllolma güclü soyuma ilə müşahidə olunur. Soyuq məhlula içərisində çaxır olan botulu daxil etməklə alim içkidə olan suyun bir hissəsini dondurub onun tündlüyünü artırmağa nail olmuşdur.

Qlauber duzu indi də geniş tətbiq olunur. O, şüşənin hazırlanmasında əsas komponentlərdən biri olmaqla yanaşı, ağac məmulatlarının emal edilməsində (sulfat bişirməsi), parçaların rənglənməsində, müxtəlif kimyəvi birləşmələrin alınmasında geniş tətbiq olunur.



Donquz çayında yarğan. Orenburq vilayəti. Yarğan sıxlaşmış və bərkimiş gillərdən – arqillitlərdən ibarətdir. Qırmızı rəng dəmir birləşmələrinin hesabınadır. Ağ laylar qumluqdur (kalsium karbonatın az miqdarı olan qum). Bitkilərin az olmasına fikir verin. Arqillit suyu pis buraxır, ona görə də bitkilərə qida maddələri çatmır.



Kareliyadan Pskov vilayətinə buzlaqlarla gətirilmiş qranit qaya parçası. O fiziki aşınmaya məruz qalır, bunu ondakı çatlar sübut edir. Ona toz və torpaq suları düşür, orada nəm olur, nəticədə qranitin kimyəvi aşınması baş verir. Solda – daşın geniş planda fraqmentidir. Qara xallar biotik, ağlar kvars, qırmızımtıl-qəhvəyi isə ortoklazdır.



Lazurit (lyapis-lazur) $Na_3Ca[AlSiO_4]_3S$ – göy rəngli çox qəşəng alümosilikatdır. Çox vaxt lazuritin tərkibinə onun fonunda mavi səmada parlayan ulduztək parıltını xatırladan xırda qızılı-sarı rəngli pirit kristalları olur. Şumerlərin tabutunda tapılan bəzi məmulatlar bu daşla qızılın birgə işlənilməsini göstərir. Orta əsrlərdə lazurit tozu ikona yazısında göy piqment kimi istifadə olunmuşdur. Göy rəng bu maddədə olan S_2^- və S_3^- anionlarındakı elektron keçidi ilə bağlıdır.

və nisbətən böyük ölçülü kationlar (Na^+, K^+, Ca^{2+}) saxlayırlar. Belə ki, çöl spatı ortoklazın $K[AlSi_3O_8]$ quruluşundakı alümosilikat karkasındakı boşluqları tutan K^+ ionları vardır. Alüminium atomlarının bir hissəsi isə öz növbəsində dəmir atomları ilə əvəz oluna bilər.

Silikat və alümosilikat mineralları ərimiş maqmanın soyuması zamanı yaranmışdır. İlk növbədə, ən çətin əriyən birləşmələr olivin, sonra piroksenlər və plagioklaz, daha aşağı temperaturlarda isə ortoklaz və nəhayət, kvars ayrılmışdır.

Bu minerallar maqmatik dağ süxurlarını formalaşdırmışdılar. Onlardan ən geniş yayılmışı qranitlər (çöl spatları, kvars və sludadan ibarətdir), qabbro və bazaltlardır (plagioklaz və piroksenlər). Plagioklaz və piroksenlər daha yüksək temperaturda kristallaşdıqları üçün onların əmələ gətirdiyi süxurlar daha dərində yerləşir. Kvars və sluyudadan təşkil olunmuş süxurlar isə səthə yaxın yerləşirlər. Bu səbəbdən yer qabığını iki təbəqəyə bölmək qəbul olunmuşdur: aşağı – bazalt və yuxarı – qranit.

Maqmatik dağ süxurları yağışın, küləyin, temperatur dəyişmələrinin və digər təbii faktorların "fasiləsiz hücumuna" məruz qalır. Bu isə çökmə süxurların əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Karbon qazının təsirilə silikatlarda olan bir çox metal kationları məhlula keçir. Bu prosesə dağ süxurlarının qələviləşməsi deyilir. Na^+ ionları daha asan, K^+ və Ca^{2+} ionları nisbətən çətin, Fe^{2+} və Mg^{2+} ionları isə daha çətin qələviləşir.

Hətta kvars silikat turşularını əmələ gətirməklə tədricən parçalanır.

Onun susuzlaşması nəticəsində opal mineralı – az miqdarda su saxlayan amorf (nizamlı kristal quruluşa malik olmayan) silisium(IV) oksid əmələ gəlir. Opal suyu tamamilə itirdikdə kvarsın şəkildəyişməsi – kremen mineralı əmələ gəlir. Bu mineralın kristalları o qədər kiçikdir ki,

hətta mikroskopla da görmək mümkün olmur. Təmiz kremen ağ rənglidir. Lakin onda olan dəmir qarışığı ona qırmızı-qəhvəyi rəng verir. İşləndikdə kremen iti bərk lövhələrə parçalanır. Qədimdə insanlar bu mineralı əmək alətlərinin düzəldilməsində istifadə edirdilər.

Gillər maqmatik süxurların qələviləşməsi nəticəsində əmələ gəlmişdir. Qumsuz təmiz gil bir-biri ilə hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşmiş kiçik hissəciklərdən təşkil olunduğundan su keçirmir.

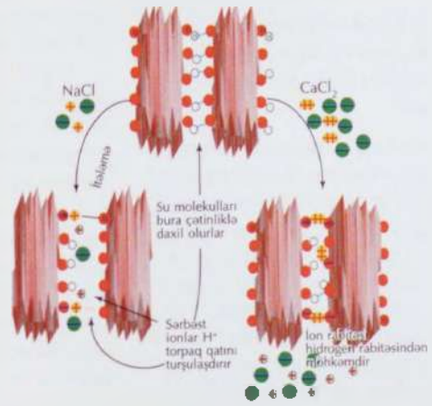
Gil hissəciklərinin səthi müxtəlif maddələri – metal ionlarından tutmuş benzinə kimi tutub saxlayır (adsorbsiya edir). Çirklənmiş su gildən keçdikdə təmizlənir. Bu səbəbdən yeraltı mənbələrin suları yerüstündəkilərdən daha təmiz olur. Lakin gilin uda bildiyi çirklərin miqdarı hədsiz deyildir.

Gilə birvalentli metalın (məs., natrium) duzu düşərsə, H^+ ionlarının bir hissəsi metal ionları ilə əvəz olunur. Gil hissəciklərinin səthi yükə malik olur və onlar bir-birini itələyirlər. Gil su keçirən olur və bundan başqa sərbəst H^+ ionlarının əmələ gəlməsi hesabına turşulaşır. Ona görə də qışda küçələrə natrium xlorid səpəndə gil qruntları su keçirən və aqressiv olurlar. Onlar ağır binalara tab gətirə bilmir, belə qruntlar altında olan borular isə aktiv korroziyaya uğrayır.

Qum, gil və daş-kəsək canlı orqanizmlərin iştirakı olmadan əmələ gəlir. Lakin bir sıra çökmə süxurları vardır ki, onlar orqanizmlərin həyat fəaliyyəti nəticəsində formalaşmışdılar. Onlara biogen süxurlar deyilir. Onlara ilk növbədə əhəngdaşılar (əsasən kalsitdən $CaCO_3$ ibarət olanlar), diatomlu torpaqlar (amorf SiO_2) və apatitlər $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ aiddir. Bu maddələr qədimdə canlı orqanizmlərin skeletini və dırnaqlarını təşkil edirdi. Orqanizmlər çürüyəndə, bu birləşmələr dibə çökərək güclü plastları formalaşdırmışdır.

YER QABIĞI

Torpaq yerin ən nazik və məhsuldar təbəqəsidir. Onun qalınlığı nadir hallarda 1,5 m-dən böyük olur. Bitkilər torpaqdan qida maddələrini mənimsəyir. Öz həyat yollarını qurtaran bütün yerüstü orqanizmlər torpağa düşür.



Gil hissəcikləri bir-birilə, hidrogen rabitəsilə birləşib (OH-qrupu layı oksigen atomlarının layı ilə). Gili natrium duzlarının məhlulu ilə işlədikdə hidrogen rabitələri zəifləyir. Kalsium duzlarının məhlulu istifadə olunarsa, OH-qrupları ilə yönəlmiş hissəciklər bir-birinə yapışır.

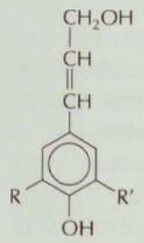
Kvars parçası.





Qum – fiziki aşınma məhsulu olan çökmə süxurdur. Bu şəkildə SiO_2 kvars dənəcikləri olan qum təsvir olunmuşdur (digər minerallardan təşkil olunmuş qum da mövcuddur). Dəmir birləşmələri ona qəhvəyi rəng verir.

LİQNİN



Bitkilərin çürüməsi zamanı torpağa ağacın əsas komponentləri – sellüloza və linqin keçir. Çoxlu sayda bakteriyalar və bəzi göbələklər sellülozanın polimer molekullarını daha kiçik oliqosaxaridlərə kimi parçalayır ki, onlar da bitkilər tərəfindən mənimsənilir. Əgər bitki və mikroorqanizmlərin "çalışqanlığı" olmasa, bütün meşələr çürümüş, lakin parçalanmamış ağac gövdələrinin arasında itib-batardı.

Liqnin aromatik həlqələr saxlayan şaxəli polimerdir. Qismən o, bakteriyalar tərəfindən mənimsənilir, qismən isə qumin turşularına çevrilir. Qumin turşuları qumifikasiya prosesi – üzvi qalıqların natamam parçalanması zamanı əmələ gəlir. Bu maddələrin CO_2 və H_2O-ya sonrakı oksidləşməsi təbiətdə çətin baş verir, çünki bunun üçün xüsusi fermentlər mövcud deyil. Bu səbəbdən onlar torpaqda toplanırlar.

Şəhərcikdə Uspenski kilsəsi. Zveniqorod. Təxminən 1399-cu il.



TABAŞİR. MƏRMƏR. ƏHƏNGDAŞI

Tabaşir, mərmər və əhəngdaşı kimyəvi cəhətdən eyni bir maddə – kalsium karbonatdır, daha doğrusu, onun kristallik modifikasiyalarından biri olan kalsitdir.

Tabaşir – asanlıqla toz halına keçirilə bilən yumşaq dağ süxurudur. Tabaşir lak və boya, rezin sənayesində ağ piqment kimi, yazıcı material kimi, həmçinin portland sementinin istehsalında tətbiq olunur.

Əhəngdaşı böyük bərkliyə malikdir: qədimdə onu daş tikililərdə material kimi istifadə edirdilər. Böyük Moskva knyazlığında olan əksər məbədlər Myaçkov əhəngdaşından tikilmişdir. Bu əhəngdaşı Moskva çayı yaxınlığında yerləşən Myaçkov kəndində çıxarılırdı və xüsusi gəmilərdə tikinti aparılan məkana daşınırdı. Əbəs yerə Moskva qədimdə ağ daşdan tikilmiş şəhər adlandırılmırdı. Hal-hazırda əhəngdaşı sement istehsalında xammal kimi, metallurgiyada flüs (metallurgiyada flüs qarışıqların, məs., P_2O_5 və SiO_2-ni asan əriyən şlaklar şəklində birləşdirmək məqsədilə xəlitəyə daxil edilən maddəyə deyilir) kimi, kimya sənayesində sodanın, xlorlu əhəngin, kalsium karbidin istehsalında geniş tətbiq edilir.

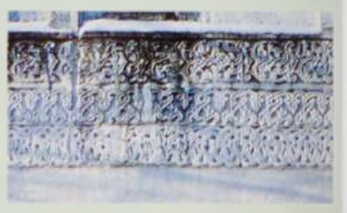
Tabaşir və əhəngdaşı – canlı orqanizmlərin (ilk növbədə qədim ibtidaiçilərin – radiolarilərin və foraminiferlərin) zirehinin (qınının) qalıqlarından əmələ gələn çökmə dağ süxurlarıdır.

Mərmər təzyiq altında çökmə karbonatlı süxurların, əsasən əhəngdaşılarının yenidən kristallaşması nəticəsində əmələ gələn metamorfik dağ süxurudur. O da əhəngdaşından (kalsium karbonatdan) təşkil olunmuşdur. Lakin tabaşirdən və əhəngdaşından fərqli olaraq mərmər nəhəng kristallı materialdır: mərmər parçasının qopuq yerində onun dənəvər quruluşa malik olması aydın görünür. Tabaşir və əhəngdaşı ilə müqayisədə mərmər bərkdir: əbəs yerə qədimdəkilər ondan məbədlər inşa etmirdilər.

Müxtəlif qarışıqların olması hesabına mərmər əksər hallarda rəngli olur. Belə ki, bəzi yataqların mərmərləri onlarda müxtəlif rəngli duzların növbələşməsi hesabına gözəl quruluşa malik olurlar. Qədimdə ağ rəngli *karrar*, çəhrayı *parros*, sarı *sien* mərmərlərə xüsusi qiymət verilirdi. Afina akropolunun baş məbədi – məşhur Parfenon *penteliy* mərmərinin bloklarından inşa edilmişdir. Bu mərmər Afinanın şimal-şərqində yerləşən Pentelikon adlanan ərazidə çıxarılırdı. Penteliy mərməri zəif hiss edilən qızılı çalara malikdir. Bu çalar günəşin qürubu zamanı Parfenona baxanda daha da güclənir. İtaliyada *çippolino* adlanan sarı və ya yaşıl damarcıqlara malik ağ rəngli mərmər sortu daha geniş yayılmışdır. Məşhur qırmızı *veron* mərməri (rosso di Verona) isə əslində addımbaşı daşlaşmaya malik qəhvəyi-qırmızı rəngli əhəngdaşıdır.



Parfenon sütunları. Afina. B.e.ə. V əsrin ortaları.



Şəhərcikdəki Uspenski qəsrində ağdaşlardan naxışlar.

Şərti olaraq torpağı aşağıdakı komponentlərə bölmək olar: mineral və üzvi maddələr, məsamələri dolduran torpaq məhlulu və hava. Torpağın mineral hissəsi bir qayda olaraq aşınma məhsullarından – gil, qum və s. ibarətdir. Üzvi hissəni isə ölmüş orqanizmlərin, xüsusən də bitkilərin parçalanma məhsulları təşkil edir. Və nəhayət, torpaq məhlulu – içərisində duz və digər maddələr olan sudur. Torpaq məhlulu torpağın üzvi və mineral hissəcikləri arasında yerləşən məsamələrdə olur.

Torpağın mineral komponentləri onun quruluşunu müəyyən edir. Belə ki, qumlu torpaqlar – yumşaq, gillilər isə – su keçirməyəndir.

Torpağın üzvi hissəsi əsasən qumin turşularından ibarətdir (*lat.* "humus" – "torpaq"). Bu maddələr təbiətdə rast gəlinən maddələr içərisində ən mürəkkəbidir. Onların molekulları müxtəlif üzvi fraqmentlərin nizamsız kombinasiyalarından təşkil olunmuşdur. Və bu səbəbdən onlar ciddi molekulyar formula malik deyillər.

Qumin turşuları daha çox torfda və qaratorpaqda olur. Məhz elə onlar torpağa qara və ya qəhvəyi rəng verirlər. Lakin onların bioloji rolu hələ müəyyən edilməmişdir. "Onlar bitkilər tərəfindən mənimsənilirmi və əgər mənimsənilirsə, hansı şəkildə?" Alimlər bu haqda vahid bir fikrə gələ bilməmişlər.

Qumin turşuları qidalı maddələri toplayaraq bitkiləri onlarla təmin edir, həmçinin gil hissəciklərinin yapışmasına səbəb olur ki, bu da torpaq məsamələrinin ölçüsünü böyüdür. Bu səbəbdən qaratorpaqlar daha məhsuldardır.

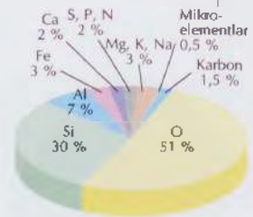
KAOLİN

Kaolinit $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ əsas gil mineralıdır. Onun kristal qəfəsi bir-birilə hidrogen rabitəsilə birləşmiş ayrı-ayrı laylardan ibarətdir. Su ilə qarışanda kaolinit plastikləşir: laylar arasındakı boşluqlara su dolur və laylar bir-birinə nəzərən sürüşür.

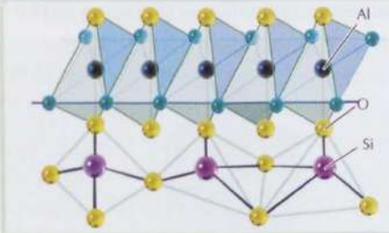
Ağ gil və ya kaolin (kaolinitdən təşkil olunmuş dağ süxuru) çini və saxsı qabların hazırlanmasında xammal kimi istifadə olunur. Kaolinin nəhəng plastları Moskva ətrafında yerləşir. Bu gilin çıxarıldığı Qjel kəndi qədimdən öz keramik işlərilə məşhurdur (Qjel keramikası).



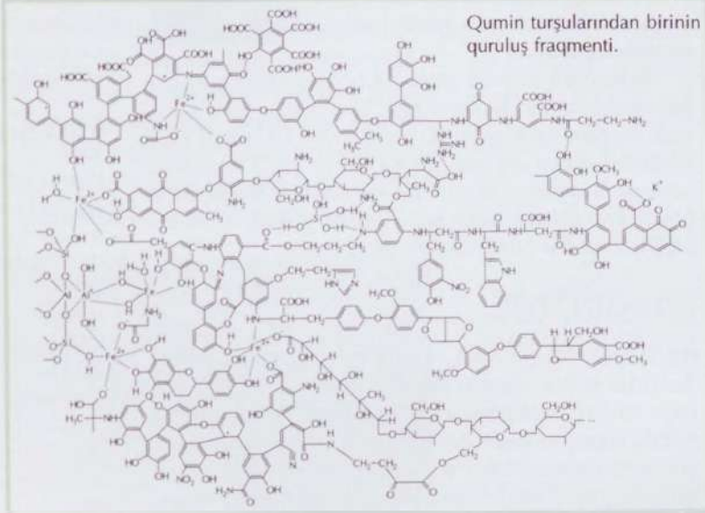
Kaolinit.



Torpaqda müxtəlif kimyəvi elementlərin orta miqdarı.



Kaolinitin quruluşunda hər bir lay oksigen atomlarının oktaedrik əhatəsində yerləşən alüminium ionları ilə birləşmiş silisium-oksigen tetraedrlərindən əmələ gəlmişdir.



Qumin turşularından birinin quruluş fraqmenti.

BAZALT



Bazalt.

Bazalt maqmanın soyuması zamanı daha tez kristallaşan çətinəriyən minerallardan ibarətdir. Buna görə də Bazalt daha dərində yerləşir. Lakin bəzən yer qabığının üst təbəqələrinin dağılması zamanı səthdə də çıxa bilər.

Bazalt adətən qara və ya tünd-qəhvəyi rəngdə olur. Mexaniki olaraq o bircinslidir, kimyəvi davamlıdır. Bazaltı təşkil edən minerallar (silikatlar və alümosilikatlar) digərləri ilə müqayisədə çətin əriyən hesab edilsələr də, bu süxurun ərimə temperaturu 1250°C-dir ki, bu da dəmirin ərimə temperaturundan kiçikdir. Ona görə də bazaltdan daş tökmələrində xammal kimi istifadə edirlər. Ərimiş bazaltdan kimyəvi davamlı qablar düzəldilir. Ondan mineral pambıq – yaxşı istilik izolyatoru düzəldirlər. Belə pambıqdan olan beş santimetrlik panel, səs və istilik keçirməməsinə görə qalınlığı 1 metr olan kərpic divarla müqayisə olunur.

ALEKSANDRİT



Aleksandrit xrizoberill $BeAl_2O_4$ mineralının şəkildəyişmələrindən biridir. Çox əsrlər boyu bu daşın sehrli xassələrə malik olduğu qəbul olunurdu. Svyatoslavın əlyazmasında (1073-cü il) azardan və cüzamdan qorunmaq məqsədilə onu bədəndə gəzdirmək məsləhət görülürdü.

Aleksandrit özünün qeyri-adi optik xassələrinə görə əsil xameleondur. Işıqlanmadan asılı olaraq onun rəngi yaşıl rəngdən (gün işığında) qəhvəyi-qırmızı rəngə kimi (elektrik lampası işığında) dəyişir. Daşın rəngi onda olan qatışıqlarla, xüsusən də Cr^{3+} ilə əlaqədardır. Aleksandritin böyük kristallarına nadir hallarda rast gəlinir: 6 x 3 sm ölçülü kristallar böyük tapıntı hesab edilir.

QİYMƏTLİ BERİLL

Nəcib beril $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ geniş yayılmış qiymətli daşlardan biridir. Qarışığı olmayan təmiz beril rəngsizdir, lakin təbiətdə belə daşlara rast gəlinmir və zərgərlikdə istifadə edilmir. Rəngli berillər daha çox yayılmışdır. Onların rəngli olması onunla əlaqədardır ki, mineralın kristal qəfəsində berillium və alüminium atomlarının bir hissəsi keçid metalları ilə əvəz olunur. Rənginə görə bir neçə tip beril mövcuddur. Onlar xüsusi trival adlara malikdir.

Zümrüd (smaraqd) – açıq-yaşıl rəngli beridir. Ona bu rəngi kristal qəfəsdəki Al^{3+} ionlarını əvəz edən Cr^{3+} ionları verir. Xrom ionlarının sayı artdıqca, zümrüdün rəngi bir o qədər də intensivləşir. Zərgər keyfiyyətli zümrüdlər kiçik kristallardır. Lakin bəzi istisnalar da var. Dünyada ən böyük zümrüd CAR-da Somerset karxanasında tapılmışdır. Onun ölçüləri 14 x 35 sm, çəkisi isə 24000 karat (4,8 kq) olmuşdur. Lakin insanlar təbiətin yaratdığı bu möcüzəni qoruyub saxlamalıdır. Tacirlər onu bir neçə yerə böldülər.

Mavi-səma, yaşıl-mavi və göy rəngli (dəniz suyunun rəngi) berillər *akvamarin* (aqua marina – "dəniz suyu") adlanır. Hesab edirlər ki, bu daşın rəngi berillium və alüminium ionlarının bir hissəsinin dəmir ionları ilə əvəzolunması (Be^{2+} əvəzinə Fe^{2+}, Al^{3+} əvəzinə Fe^{3+}) ilə əlaqədardır. Çox nadir hallarda təbiətdə çəhrayı, qırmızı (onların rəngi manqan ionları ilə əlaqədardır), həmçinin narıncı, yaşıl və sarı-limon rəngli (heliodorlar; onlara sarı rəngi dəmir ionları verir) berillərə rast gəlmək olur.

KVARSIN NÖVLƏRİ

Kvarsın SiO_2 kristalı silisium-oksigen tetraedrlərindən $[SiO_4]$ təşkil olunmuşdur. Bu tetraedrlər mərkəzi oxun ətrafında spiral şəklində düzülmüşdür. Bu səbəbdən sağafırladan və solafırladan kristallar, yəni işığın polyarlaşma müstəvisini sağa və sola müəyyən bucaq qədər fırladan kristallar mövcuddur. Kvars təbiətdə təkcə kvars qumu şəklində deyil, həm də gözəl daşlar şəklində rast gəlinir (çəkisi bir ton olan kvars kristalları tapılmışdır). Bu daşların bir çoxu ta qədimdən insanlar tərəfindən istifadə olunmuşdur.

Dağ bülluru – brilyanta bənzər rəngsiz, şəffaf kvars kristallarıdır. Qədim inanclara görə, dağ bülluru güclü soyuğun təsiri ilə yaranır. Əbəs yerə bu söz mənşəyini *yun.* "kristallos" – "buz"-dan götürməmişdir.

Bəzən kvarsit süxurunda daha yüngül daşlara rast gəlinir. Əgər onu səliqə ilə kəsib hissələrə bölsək, içəridə boşluq görərik. Bu boşluğun səthi bir-birlərilə bitişmiş qeyri-adi gözəlliyə malik bənövşəyi kristallarla – *ametistlə* örtülmüşdür.

Daşların rəngi kristal qəfəsdə Si^{4+} ionlarının Fe^{3+} ionları ilə əvəz olunması nəticəsində meydana gəlir (artıq yük qələvi metal və ya hidrogen ionları ilə kompensasiya olunur). Təəssüflər olsun ki, ametistlərin rəngi Günəş işığının təsirindən solur.

ELEMENTLƏRİN SƏYAHƏTİ. GEOKİMYA

Maddələr Yerdə bir yerdə durmurlar – onlar daimi yerdəyişmələr edirlər. Bu axınların miqyası öz nəhəngliyilə adamı heyrətləndirir. Belə ki, bir dəqiqə ərzində okeanın səthindən 40 mln ton su buxarlanır. Bu kütləni daşımaq üçün Rusiya dəmir yollarında hərəkət edən bütün vaqonlar belə kifayət etməz. Yerin tərkibində olan ərimiş maqma cərəyanları vulkanların püskürməsinə, zəlzələlərə və bütöv bir qitənin hərəkətinə səbəb olur. Su cərəyanları çoxlu sayda maddələri ağzına alıb uzaq məsafələrə daşıyır. Təkcə Volqa çayı hər il Xəzər dənizinə 50 min ton həllolmuş duz daşıyır ki, bu da on dəmiryolu heyəti deməkdir.

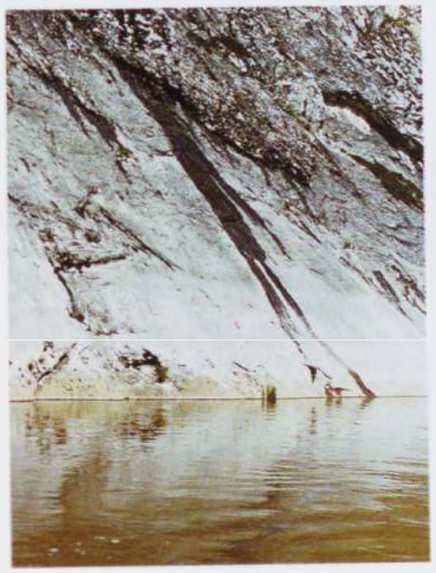
Maddələrin xassələri fərqli olduğu üçün onların yerdəyişmə sürətləri də fərqlidir, başqa sözlə desək, onlar miqrasiya qabiliyyətinə görə də fərqlənirlər. Yerin bircins olmaması səbəbindən eyni elementlərin müxtəlif bölgələrdə miqrasiya qabiliyyəti eyni olmur. Bəzi hallarda bu, ayrı-ayrı elementlərin qatılığının artmasına səbəb olur. Məs., civəli filizlərdə civənin miqdarı normanı 100 min dəfə keçir.

Bir sözlə, elementin miqrasiya qabiliyyətini əvvəlcədən bilmək üçün, elementin və onun birləşmələrinin kimyəvi xassələrini və onun miqrasiya etdiyi mühitin xassələrini bilmək lazımdır.

Ən hərəkətli mühit atmosferdir: onda tam yerdəyişmə bir-iki ayda baş verir. Lakin bu "sürətli magistralla" yalnız uçucu birləşmələr əmələ gətirən elementlər yerdəyişmə edə bilər. Bir sıra elementlər, məs., karbon, daha aşağı "sürətli" biosferlə ardıcıl olaraq bir orqanizmdən digərinə keçməklə hərəkət edirlər.

Digərləri isə daha aşağı "sürətli" hidrosferlə kifayətlənmək məcburiyyətində qalırlar. Bu "magistralın" daha bir xüsusiyyəti onun birtərəfli olmasıdır: o yalnız bir tərəfə – okeana aparır. Ona görə də atmosfer vasitəsilə yerdəyişə bilməyən elementlər (fosfor) okeanda o vaxta qədər toplanırlar ki, geoloji proseslər nəticə-





◄ Əhəngdaşındakı çatlardan axan su. Ağ çay. Başqırdıstan.

◄◄ Karım vulkanının püskürməsi. Kamçatka. 1996-cı il.



Əksər elementlərin digər formalara çevrildiyi çay suyunun dəniz suyu ilə qarışdığı çay mənsəbi güclü geokimyəvi baryerdir. Kolviç çayı. Murmansk vilayəti.

sində ən "zəif sürətli magistral" – litosfer hərəkətə gəlsin. Litosferin özündə isə miqrasiya praktik olaraq mümkün olmur, ona görə də elementlər səyahət etmək üçün öz mövcudolma formalarını dəyişməlidirlər.

MADDƏLƏR NECƏ HƏRƏKƏT EDİRLƏR

Elementlər ətraf mühitdə sərbəst şəkildə deyil, kimyəvi formalar adlanan birləşmələr şəklində mövcuddur. Bəzi elementlər məhdud sayda, digərləri isə çoxlu sayda formalar əmələ gətirir. Məs., natriuma dörd formada rast gəlinir: sulu mühitdə Na^+ ionları; həllolan duzların tərkibində Na^+; bərk hissəciklərin səthində adsorbsiya olunmuş Na^+; silikat süxurların tərkibindəki natrium. Bu formalardan birincisi yalnız hidrosferdə mövcud ola bilər və bu səbəbdən çox hərəkətlidir. Digərləri isə tədricən hidrosferə keçməlidirlər, yəni suda həll olunmalıdırlar. Bu həll olan duzların tərkibindəki natrium ionu üçün çox asan, adsorbsiya olunmuş natrium ionu üçün bir qədər çətin baş verir. Silikat süxurlarının tərkibindəki natrium isə suda çox çətinliklə həll olur. Bu səbəbdən natriumun axırıncı forması daha azhərəkətlidir.

Misin formaları bir qədər çoxdur. Sərbəst Cu^{2+} ionundan (sulu mühitlərdə), adsorbsiya olunmuş iondan və misdən başqa dağ süxurlarında $CuOH^+$ ionları, həmçinin CuO oksidi və CuS sulfidi mövcuddur. Bunların içərisində mis(II) sulfid daha az hərəkətlidir, çünki o suda daha pis həll olur.

Dəmir formaları daha zəngindir. Çünki təbiətdə o, üçvalentli və ikivalentli şəkildə rast gəlinir. Karbonun formaları isə hesaba gəlmir.

Kimyəvi xassələrinə görə oxşar olan elementlər (məs., K və Rb, Ca və Sr, Al və Cr) oxşar forma əmələ gətirdiyindən, bir yerdə miqrasiya edirlər. Belə ki, stronsiumun qatışığı əhəngdaşında $CaCO_3$ gildəkindən $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ min dəfələrlə çoxdur, xromun miqdarı isə əksinə, gildə daha çoxdur.

Element bircins olmayan mühitdə hərəkət edərkən, digər kimyəvi mühitə düşərək öz kimyəvi formasını dəyişə bilər. Əgər yeni forma azhərəkətlidirsə, elementin səyahəti onunla da dayanır. Bu, məs., çay mənsəblərində – çay suyunun dəniz suyu ilə qarışdığı yerdə baş verir. Ağır metal ionları hidrokarbonat-ionlarının qatılığı çox olan dəniz suyuna düşdükdə hidroksidlərə çevrilir. Hidroksidlər asılqan hissəciklərdə sorbsiya olunaraq dibə çökürlər. Duzluluğu yüksək olan mühitdə hətta suda həll olmuş üzvi maddələr də çökür. Beləliklə, mənsəbdə bu və ya digər elementin yığılması nəticəsində vaxt keçdikcə yataqlar əmələ gəlir.

BİOSFER – SEÇİLMİŞLƏR ÜÇÜN YOLDUR

Biosfer canlı orqanizmdən ibarətdir. Bir ərazidə yaşayan canlılar bir-birləri ilə çoxsaylı bağlarla birləşərək, davamlı qruplar – biosenozlar əmələ gətirirlər. Məskunlaşma əraziləri ilə birlikdə biosenozlar ekosistemlər əmələ gətirir. Elementlər və maddələr məhz ekosistemlər boyunca səyahət edir.

Geokimyanın banilərindən biri akademik Aleksandr Yevgenyeviç Fersman.



Canlı orqanizmlərə enerji və tikinti materialı lazımdır. Bundan başqa, orqanizmlər və ekosistemlər xarici təsirlərin dəyişməsindən asılı olmayaraq, daxili şəraiti sabit saxlamalıdır. Bu hadisəyə *homeostaz* deyilir. Məs., insanın harada yaşamasından və hansı qidanı qəbul etməsindən asılı olmayaraq, onun qanında natrium xloridin miqdarı sabit qalır. İnsanın vegetarian və ya ət yeyən olmasından asılı olmayaraq onun bədənində həmişə 4-5 q dəmir olur.

Orqanizmdə və ekosistemlərdə xüsusi mexanizmlər mövcuddur ki, onların köməyilə orqanizm ətraf mühitdən lazım olan elementləri alır və zərərlilərin udulmasına mane olur və ya əgər orqanizmə düşmüşlərsə, onları kənarlaşdırır. Bu yolla bütün bitkilər, ilk növbədə, azot, fosfor və kaliumu, istiqanlı heyvanlar – dəmir və xloru, yosunlar isə misi mənimsəyirlər. Alüminium, titan, xrom kimi elementlər isə orqanizmlər tərəfindən praktik olaraq mənimsənilmir.

DÖVRANLAR

Adətən elementlərin səyahətində "son dayanacaq" olmur. Bir qayda olaraq, bir marşrutun qurtarması ilə digəri başlayır. Nəticədə elementlər və maddələr mürəkkəb axınlar şəbəkəsi boyunca hərəkət edərək, eyni "məntəqələrdən" dəfələrlə "keçirlər". Belə yerdəyişmələrə dövranlar deyilir. Məhz dövranlar hesabına ümumi planet və lokal səviyyədə homeostaz təmin edilir. Birincisi, bu dövranlar planeti saysız-hesabsız tullantılar içərisində "batmağa" imkan vermir. Çünki bu tullantılar digər orqanizmlər üçün qida rolunu oynayır. Belə ki, heyvanların ifraz etdiyi sidik bitkilər tərəfindən mənimsənilir; tənəffüs nəticəsində əmələ gəlmiş karbon qazı fotosintezə sərf olunur.

İkincisi, dövranlar həyat əhəmiyyətli elementlərin biosferi və ekosistemi tərk etməsinə imkan vermir. Məs., küləklər daimi olaraq okeanlardan quruya bütün canlı orqanizmlər üçün lazım olan xloridləri daşıyır. Əgər bu daşınma olmasaydı, bütün xloridlər okeanda toplanardı.

Karbon dövranı. Ən çox karbon karbonatlı dağ süxurlarında – əhəngdaşında $CaCO_3$ və dolomitdə $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ toplanmışdır. Lakin onların tərkibində və çökmə süxurlarının qatlarında dəfn olunmuş üzvi maddələrin tərkibindəki (onun bir hissəsi yanacaq mədənlərində toplanmışdır) karbon praktiki olaraq dövrədən çıxır.

Bu elementin dövranındakı əsas birləşdirici həlqə atmosferdir. Çünki karbon atmosferdə daha hərəkətli formada – karbon qazı şəklində cəmləşmişdir. Orqanizmlərin tikilməsi üçün lazım olan karbon atmosferdən bitkilərə, onlardan isə bitkilə qidalanan heyvanlara keçir. Tənəffüs və çürümə zamanı üzvi maddə

Homeostaz (*yun.* "homoyos" – "oxşar", "eyni" və "stazis" – "hərəkətsiz", "hal" deməkdir) – xarici şərait dəyişdikdə daxili şəraitin sabit qalmasıdır. Homeostazı saxlamaq qabiliyyəti bütün canlıların fundamental xassəsidir.



"LİBİX ÇƏLLƏYİ"

Orqanizmlər üçün elementlər və maddələr müxtəlif kütlə nisbətlərində lazımdır. Məs., kartof bitəndə onun üçün azot, fosfor və kalium 9 : 4 : 16 kütlə nisbətində tələb olunur. Məhz elə bu nisbətdə (bəzi kənara çıxmalar olmaqla) o torpaqdan bu elementləri mənimsəyəcək. Fərz edək ki, torpaqda azot, fosfor və kaliumun kütlə nisbətləri 20 : 4 : 20 kimidir. Onda artıq qalan azot və kalium torpaqda qalacaq, kartof isə ona fosfor çatana qədər böyüyəcək. Hətta sahəyə tonlarla azot gübrəsi səpilsə belə məhsul qalxmayacaq. Məhsulu qaldırmaq, azot və kaliumun udulmasını təmin etmək üçün torpağa fosforlu gübrələr, yəni nisbi çatışmayan element daxil etmək lazımdır.

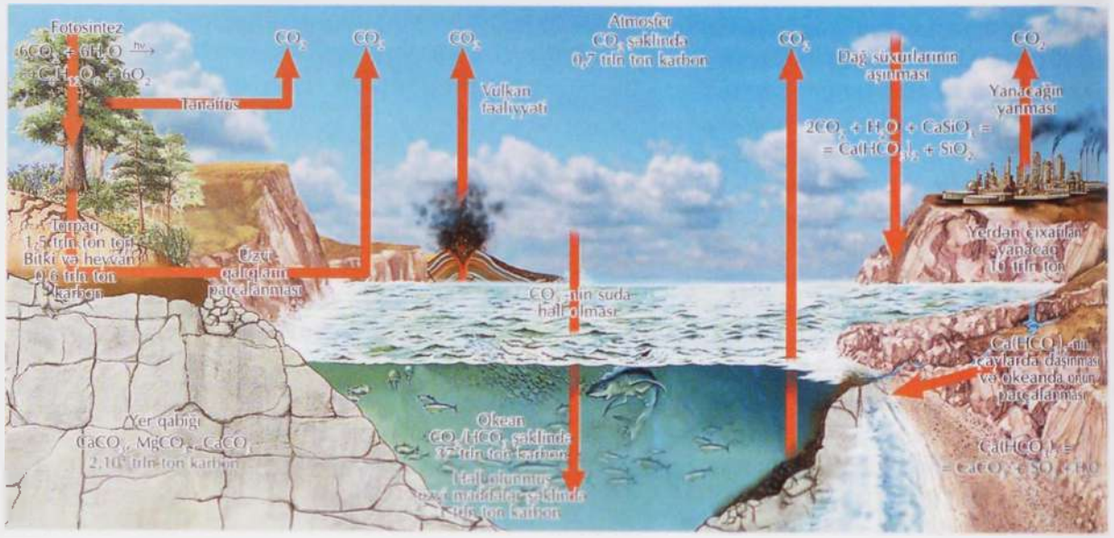
Məhsulun artımı ilə gübrələrin miqdarı arasındakı asılılığı alman kimyaçısı Yustus Libix müəyyən etmişdir. 1840-cı ildə o, aşağıdakı prinsipi yaratdı: "Orqanizmin böyüməsi nisbətən çatışmayan ehtiyatla məhdudlaşır (limitləşdirici ehtiyat)". Bu prinsipə Libix qanunu və ya Libix çəlləyi (suyun səviyyəsi ən aşağı reykadan yuxarı qalxa bilmədiyi çəlləklə analogiya) adını almışdır. Libix qanunu bu və ya digər kənd təsərrüfatı bitkisinə verilən gübrənin optimal miqdarını hesablamağa imkan verir. Bu prinsip həm də əvvəlcədən söyləməyə imkan verir ki, azot və fosforun okeanlara olan axını artdıqca (harada ki bu birləşmələr limitləşdirici ehtiyatlardır), okean orqanizmləri tərəfindən karbon qazının udulması da artır.

yenidən karbon qazına çevrilərək atmosferə qayıdır. CO_2 suda həll olduğuna görə atmosfer okeanla karbon mübadiləsi edə bilər. Karbon ehtiyatlarına görə okean hava qatını üstələyir. Lakin okean karbonu biokütləyə çevrilə bilmir. Çünki, orada həyat əhəmiyyətli elementlər – azot və fosfor çatışmır. Bununla belə, okean atmosferdə karbon qazının qatılığının sabit qalmasında rol oynayır; CO_2 qatılığı çox olduqda alır və əksinə, az olduqda verir.

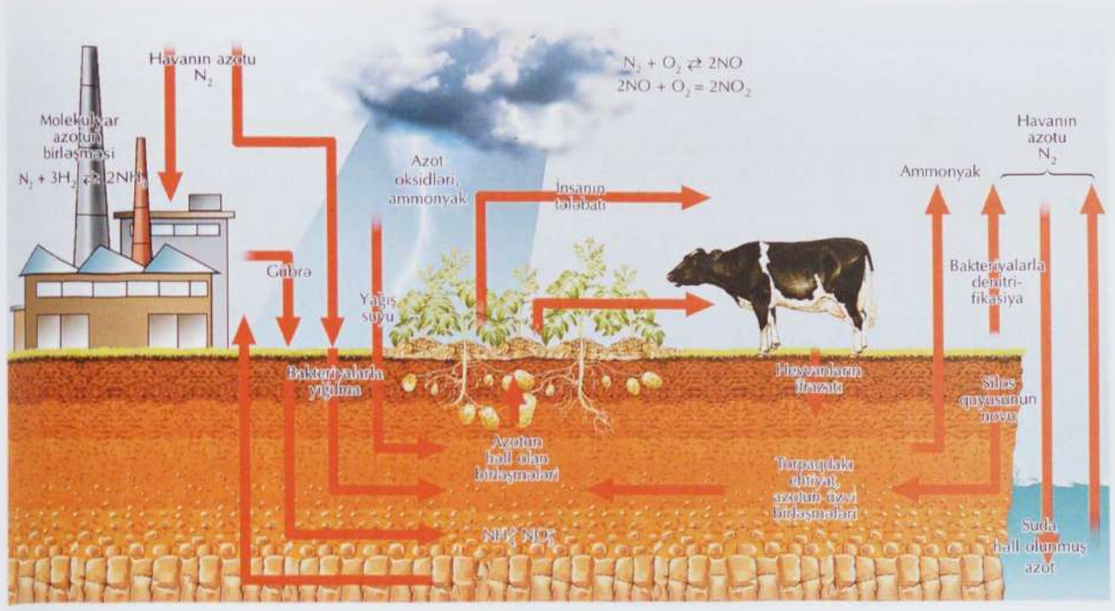
Sənaye inqilabının başlanması ilə insan atmosferdə CO_2-nin tarazlıq qatılığını pozmuşdur. İnsan təbiət tərəfindən yerin altında milyon illər ərzində neft və kömür şəklində dəfn edilmiş karbonu çıxararaq CO_2-nin atmosferə olan axınını artırmış və humusun dağılmasını sürətləndirmişdir. Və eyni zamanda meşələri qıraraq CO_2-nin əks axınını azaltmışdır. Karbon qazının miqdarı havada gündən-günə artır, bu da Yerdə iqlimin istiləşməsinə gətirib çıxarır.

Azot dövranı. Azotun əsas anbarı atmosferdir. Burada azot bəsit maddə N_2 şəklində mövcuddur və kimyəvi cəhətdən təsirsizdir. Ancaq şimşək vaxtı və xüsusi nitrifikasiyaedici bakteriyaların fəaliyyəti nəticəsində sərbəst azot birləşmə formasına keçir. Birləşmə formasında (NH_4^+) azot torpağa və ya okeana düşərək, bitkilər tərəfindən mənimsənilir. Bitkilər öldükdə, azot yenidən torpağa və ya okeana qayıdır və yenidən bitkilər tərəfindən udulur. Bu yolla o, lokal dövranda iştirak edir və sonda denitrifikasiyaedici bakteriyalar onu yenidən N_2-yə çevirir.

XX əsrə qədər birləşmiş azotun kasadlığı bitkilərin böyüməsini, son nəticədə isə kənd təsərrüfatı bitkilərinin məhsuldarlığının artmasını dayandırırdı. 1913-cü ildə atmosfer azotunu ammonyaka çevirən ilk qurğu kəşf edildi. Alınmış ammonyakı məhlul şəklində və ya nitrat gübrələrə çevirərək sahələrə səpirdilər. Bəşəriyyət birdəfəlik azot aclığı qorxusundan canını qurtardı. İndi isə bioкütlənin zəif böyüməsi fosforun çatışmazlığı ilə əlaqədardır. Bundan başqa, birləşmiş azot böyük miqdarda daxili yanma mühərriklərinin işi zamanı və sahələrdə paxla bitkilərinin həyat fəaliyyəti nəticəsində əmələ gəlir. Nəticədə biosfer birləşmiş azotun artıq miqdarını əldə edir. Bunun nəticəsində



Karbon dövranı.



Azot dövranı.

bitkilər dəyişir: onların vegetativ orqanları – gövdələri, yarpaqları və s. inkişaf edir.

Fosfor dövranı. Görünür ki, mümkün ola bilən fosfor aclığından yaxa qurtarmaq azotdan çətin olacaq. Bu element yer qabığında kifayət qədər olsa da, az səpələnmiş və azhərəkətlidir. Ən xoşagəlməyən isə odur ki, fosforun dövranı praktik olaraq qapalı deyil. Belə ki, əgər azot litosferdən atmosferə, oradan da biosferə keçirsə, fosfor bir neçə lokal dövran keçərək biosferdən okeanın dibinə çökür. Bu onunla əlaqədardır ki, fosfor təbiətdə yalnız davamlı fosfatlar şəklində mövcuddur və onun davamlı uçucu birləşmələri yoxdur. Fosforun yenidən tor-



Fosfor dövranı.

İLDIRIMSIZ HƏYAT OLMAZDIMI?

Yerdə hər saniyədə yüz ildırım çaxır. Hər bir ildırımın çaxması saniyələrin hissələri qədər davam etsə də onların ümumi elektrik gücü 4 mlrd kilovata çatır. İldırım kanalında temperaturun 20000°C-yə qədər yüksəlməsi nəticəsində azot və oksigen molekulları parçalanaraq azot oksidi NO əmələ gətirir. Axırıncı atmosfer oksigenilə oksidləşərək NO_2 əmələ gətirir: $2NO + O_2 = 2NO_2$. NO_2 oksigen artığında havanın nəmi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq nitrat turşusu əmələ gətirir: $4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$.

Bu proseslər nəticəsində hər gün təxminən 2 mln ton HNO_3 (ildə 700 mln tondan çox) əmələ gəlir və zəif məhlul şəklində yağışla birlikdə yerə yağır. "Səma" nitrat turşusunun bu miqdarını, sənayedə istehsal olunan nitrat turşusunun miqdarı ilə müqayisə etmək maraqlı olardı. Sən demə, bu məsələdə insan təbiətdən geri qalır: nitrat turşusunun illik istehsalı 30 mln tondur.

İldırımın azot molekullarının parçalaması hesabına dağlar və səhralar, dənizlər və okeanlar daxil olmaqla, hər il 1 hektar yerə 15 kq nitrat turşusu düşür. Torpaqda, həmçinin tədricən atmosferdə o, bitkilərin böyüməsi üçün lazım olan gübrələrə – nitratlara çevrilir. Əlbəttə ki, atmosfer azotunun gübrələrə çevrilməsi təkcə ildırımların "əməyi" deyil. Bundan başqa, onlar heç "birləşmiş azotun" əsas mənbələri də deyillər. Azotun fiksiyasını – onun atmosferdən torpağa keçməsini – müxtəlif bakteriyalar həyata keçirir. Məs., torpaqda olan azot bakteriyaları bir ildə havadan 1 ha torpağa 50 kq azot mənimsəyir. Ən mühüm azot fiksə edən bakteriyalar bitkilərlə, əsasən paxlalılarla – yonca, noxud, lobya, qarayonca və s. ilə birgə yaşayırlar. Onlar köklərdə "məskunlaşırlar" və bu səbəbdən – xüsusi "kökyumrusu bakteriyaları" adlanır. Bu zəhmətkeşlər orta hesabla 1 ha torpağa 150 kq, əlverişli şəraitdə isə 500 kq azot birləşdirirlər.

Bundan başqa, əkinçilər hər il torpaq sahələrinə azot gübrələri verirlər (1 ha yerə 10-100 kq gübrə). Odur ki, "İldırım azotu" o qədər də vacib deyil. Azot gübrələri XIX əsrin sonlarından istifadə olunmağa başlanmışdır. Eyni zamanda kənd təsərrüfatı işçiləri heç vaxt nəhəng meşə massivlərini, çölləri, savannaları və Yerin digər bitki örtüyü olan sahələrini gübrələrlə zənginləşdirmirlər. Bunu "səma dəftərxanası" edir. Nəhayət, ildırımlar azot fiksə edən bakteriyaların meydana gəlməsindən milyard illər əvvəl çaxmağa başlamışdılar. Belə ki, ildırımlar atmosfer azotunun "birləşməsində" az rol oynamamışdı. Alimlərin hesablamalarına görə, axırıncı iki minillik ərzində ildırımlar atmosfer azotunun 2 trln tonunu, yəni 0,1%-ni gübrəyə çevirmişlər.

Lakin bu ildırım hadisələrinin Yerdəki həyat üçün rolu başqa idi. 1945-1958-ci illərdə Çikaqo universitetində Nobel mükafatı laureatı (ağır hidrogenin – deyteriumun kəşfinə görə) fizkimyaçı Qarold Kleyton Yuri (1893-1981) çalışırdı. O, Yerdəki kimyəvi təkamül və həyatın əmələ gəlməsi problemlərilə maraqlanırdı. Tələbə Stenli Millerlə o çox maraqlı təcrübə aparır: metan, ammonyak, hidrogen və su buxarından ibarət qarışıqdan mini-ildırımlar, yəni elektrik boşalmaları keçirir. Bu qarışığı Yuri erkən atmosferin modeli kimi qəbul edirdi. Artıq ilk təcrübələrində Miller sınaq şüşəsində aminturşuların – zülalların əsas komponentləri alındığını müşahidə etmişdir ki, bu da onların erkən atmosferdə əmələgəlmə mümkünlüyünü isbat etdi.

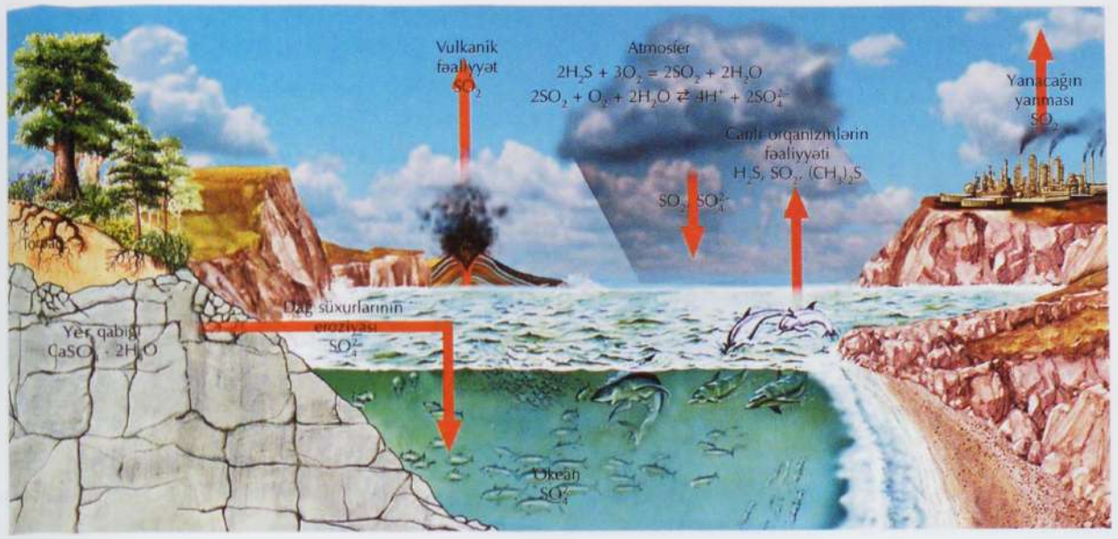
Hadisənin mahiyyətini belə izah etmək olar. Elektrik boşalmalarının təsiri ilə qaz qarışığında sianid turşusu HCN əmələ gəlir. Qədimdə Yerdəki, ildırımların illik enerjisi $1{,}1 \cdot 10^{18}$ C təşkil edirdi ki, bu da atmosferdə bir ildə milyon tona yaxın HCN-in əmələ gəlməsi üçün kifayət edir. Sadə tərkibinə baxmayaraq, HCN nadir xassələrə malikdir: o, üzvi və qeyri-üzvi təbiətin sərhədində durur və müxtəlif, o cümlədən biomolekulların alınması ilə nəticələnən kimyəvi reaksiyalara daxil olur. Bu baxımdan hidrogen sianidlə məlum maddələrdən heç biri rəqabətə girə bilməz.

Hidrogen sianiddən başqa qaz qarışığında elektrik boşalmaları nəticəsində digər birləşmələr də, məs., formaldehid HCHO əmələ gəlir. Onlar arasında baş verən reaksiyalar isə Yuri Millerin təcrübələrindən əvvəl öyrənilmişdir. Hələ 1850-ci ildə alman kimyaçısı Fridix LyudviqŞtrekker (1822-1871) ammonyak və hidrogen sianidin təsirilə aldehid və ketonlardan aminturşuların əmələ gəlməsini müşahidə etmişdir. Məs., ən sadə aldehid-formaldehiddən ammonyak, hidrogen sianid və suyun iştirakı ilə sadə aminturşu – qlisin əmələ gəlir:

$$H_2C{=}O + NH_3 \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}OH$$
$$NH_2{-}CH_2{-}OH + HCN \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}CN + H_2O$$
$$NH_2{-}CH_2{-}CN + 2H_2O \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}COOH + NH_3.$$

Ştrekker reaksiyası təkcə nəzəri əhəmiyyətə malik deyildir; bu reaksiya α-aminturşuların sənaye və laborator sintezində istifadə edilir.

Odur ki, şişirtmədən demək olar ki, Yerdə həyatın inkişafında ildırımların rolu böyükdür. Kim bilir onlarsız bəlkə də bizim planetdə həyat mövcud ola bilməzdi və ya onun rəngarəngliyi çox kasad olardı.



Kükürd dövranı.

pağa düşməsi geoloji proseslərin nəticəsində baş verir ki, bunun üçün də milyon illər lazımdır.

Kükürd dövranı. Bu element bir-birinə asanlıqla keçən qeyri-üzvi formaların müxtəlifliyilə fərqlənir. Sulu mühitdə onun daha davamlı birləşmələri sulfatlar olduğu halda, havada SO_2-dir. Kükürd canlı orqanizmlərdə SH^- və S–S şəklində aminturşuların (sistin, sistein, metionin), bəzi hormon zülallarının (insulin) və vitaminlərin (B_1) tərkibinə daxildir. Orqanizmlər öldükdə və parçalandıqda onların tərkibindəki kükürd H_2S-ə və ya kükürdün aşağı oksidləşmə dərəcəsinə uyğun uçucu birləşmələrə (məs., $(CH_3)_2S$) çevrilir. Havada, xüsusən işıqda bu maddələr SO_2 kimi oksidləşir. Həmçinin vulkan püskürmələri nəticəsində də atmosferə çoxlu miqdarda SO_2 atılır. Suda həll olduğuna və su iştirakında sulfat turşusuna oksidləşə bildiyinə görə bu birləşmə də havada çox yaşaya bilmir.

Sulfat turşusu ammonyakla qarşılıqlı təsirdə olur və yaxud torpağa düşərək əsaslarla neytrallaşır. Sulfatlar bəzi orqanizmlər tərəfindən mənimsənilir, ya da okeana tökülür.

Xlor və natrium dövranı çox oxşardır. Fosfor kimi onlar da kimyəvi cəhətdən davamsız uçucu birləşmələr əmələ gətirmir. Lakin xlorun və natriumun birləşmələri suda həll olduqlarından, okeanın dibinə çökməyərək bütün qat boyu bərabər paylanır. Okeanın səthindən külək onları toz və ya məhlul damcıları şəklində quruya daşıyır. Ekosistemlərə qoşularaq xlor və natrium lokal dövranlarda iştirak edərək, son nəticədə yenidən okeana axır.

Kalium dövranı natrium dövranından azacıq fərqlənir. Birincisi, kalium maqmatik süxurlardan çətin qələviləşir, ikincisi isə o, lokal dövranlarda çox qalır. Bu səbəbdən kaliumun okeana axması zəifdir. Bu axın həm də ona görə dayanır ki, kalium gillərdə adsorbsiya olunur.



BÜTÜN CANLILARIN KİMYASI

CANLININ ƏN KİÇİK VAHİDİ

CANLI VƏ CANSIZ

Əsrlər boyu alimlər həyatın nə olduğunu başa düşmək istəyirdilər. Zaman keçir, bir dövr digərini əvəz edir, filosoflar və təbiətşünaslar arasındakı mübahisələr qızışırdı. Bizim dünya haqqındakı biliklərimizin genişlənməsinə baxmayaraq, bu sual hələ də açıq qalır.

Kimyaçı nöqteyi-nəzərdən hər şey sadədir: həm canlı, həm də cansız maddə ölçülərinə və tərkibinə görə fərqlənən müxtəlif molekullardan, molekullar isə öz növbəsində atomlardan təşkil olunmuşdur. Atomların molekullar şəklində birləşməsi və molekulların qarşılıqlı təsiri ümumi qanunauyğunluğa tabedir. Elə isə, əgər bu baxımdan canlı və cansız arasında elə bir prinsipial fərq yoxdursa, onda nə üçün bizim təfəkkürümüzdə bu iki dünya uçurumla bir-birindən ayrılmışdır? Əgər hər ikisi adi molekullardan təşkil olunubsa, nəyə görə canlı və cansız quruluşca və xassəcə bir-birinə o qədər də bənzəmirlər?

İlk baxışda canlı və cansızı bir-birindən uçurum ayırır.





Sözün əsil mənasında, canlı orqanizmlər qeyri-adi qabiliyyətə malikdir: onlar özləri kimi digər orqanizmlərə həyat verirlər. Hər bir bioloji növ öz proqramı əsasında inkişaf edir: pupdan tırtıl çıxır, tırtıldan kəpənək (tırtıldan heç bir vaxt qurbağa əmələ gəlməz – təbiət tərəfindən hər şey proqramlaşdırılıb!). Cansız maddələrin isə nə inkişafı, nə də kütləcə, ölçücə və daxili quruluşca yaxın olan formaların doğulması baş verir. Və ən başlıcası, onlar heç bir inkişaf proqramlarına malik deyillər.

Canlı materiyanın heyranedici xassələrinin olmasını XIX əsrin ortalarında alimlər onunla izah edirdilər ki, bütün orqanizmlər fövqəltəbii qüvvəyə malikdir. Lakin 1828-ci ildə alman kimyaçısı Fridrix Völer laboratoriyada bir zamanlar yalnız canlı orqanizmlərdə əmələ gəlməsi hesab edilən maddə – sidik cövhərini almağa nail oldu. Bu təcrübənin ardınca bir çox təcrübələr də göstərdi ki, canlı maddənin sadə molekullarını heç bir sehrli güc olmadan almaq mümkündür.

Canlını cansızdan ayıran o gözəgörünməz sərhəd nədən ibarətdir? Yüz milyon il əvvəl təbiət bu suala özü cavab tapmışdır. Lakin insan hələ də həyat sirrinin açarını axtarmaqda davam edir. XX əsrin ikinci yarısında bu istiqamətdə nəhəng addımlar atıldı: daha mürəkkəb "canlı" molekullar – bəzi kiçik zülallar və DNT molekulunun hissələri – genlər sintez edildi. Biofizika, biokimya, molekulyar biokimya kimi yeni elm sahələri yarandı. Bu elmlər nəfəs alan, qaçan və nəhayət, düşünən hər hansı bir varlığın təbiət tərəfindən seçilmiş molekullardan necə əmələ gəldiyini öyrənir. Çox ehtimal ki, bu məsələnin həlli biologiya, fizika və kimyanın yollarının kəsişdiyi yerdədir.

BİZİM TƏŞKİL OLUNDUĞUMUZ MOLEKULLAR

Canlının tərkibinə daxil olan üzvi maddələr kimyəvi təbiətinə görə çox müxtəlifdir. Quruluş və funksiyalarına görə bu molekulları *bioloji molekullar* adlandırmaq qəbul olunmuşdur.

Hətta ibtidai birhüceyrəli varlıqlarda - bakteriyalarda çoxlu sayda müxtəlif molekullar – su kimi sadələr və qlükoza

SİÇANLAR HARADAN PEYDA OLUR?

Qədimdə insanlar canlı təbiətin və "ölü" materiyanın olması haqqında aydın təsəvvürlərə malik deyildilər. Bu səbəbdən onlar hesab edirdilər ki, əlverişli şərait yetişdikdə həyat öz-özünə yaranır. Aristotelin dövründə hesab edirdilər ki, məs., ibtidai heyvanlar nəm cisimlərin quru cisimlərə və ya əksinə keçməsi zamanı yarana bilər. Guya ki, kələm yarpaqları üzərindəki şeh sıxılaraq tırtılları yaradır, onlardan isə sonradan kələm kəpənəkləri çıxır; tozdan güvə yaranır; iylənmiş ət öz-özünə qurdlara çevrilir və s. Oxşar ideyalar bir çox əsrlər boyu hökm sürdü. XVII əsrin böyük alimlərindən biri holland həkimi və təbiətşünası Yan Baptist van Helmont iddia edirdi ki, o, şəxsən özü içərisində çirkli əsgi, buğda unu və toz olan qabda siçanların yaranmasını müşahidə etmişdir. Lakin onun müasiri, görkəmli ingilis həkimi Vilyam Harvey (1578-1657) ehtimal edirdi ki, hər bir canlı varlıq özünə oxşardan törəyə bilər. O, yalnız bəzi parazit formalarını istisna kimi qəbul etmişdir.

İtalyan zooloqu Françesko Redi (1626-1697) sübut etdi ki, əgər çürümüş qalıqların üstünü örtərək onların üzərinə milçəklərin qonmasının qarşısı alınsa, orada heç bir qurd peyda olmaz. O, məşhur "Omne vivum ex vivo" – "Bütün canlıdan canlı" prinsipini irəli sürdü. Lakin parazitlərə və digər həyat formalarına dair Redidə şübhələr yarandı. Onunla həmçinin uzun müddət Rusiyada işləyən alman təbiətşünası Pyotr Simon Pallas (1741-1811) da razılaşdı. O iddia edirdi ki, daxili parazitlər bütün digər heyvanlar kimi, özünə oxşarlardan törəyir və orqanizmə mürəkkəb yolla olsa da xaricdən düşür. XIX əsrin ortalarında bu qayda alman zooloqları Karl Teodor Ernst fon Zibold (1804-1885) və Rudolf Leykartın (1822-1898) səyləri nəticəsində isbat olundu. Mikrobiologiyanın banisi məşhur fransız bioloqu Lui Paster (1822-1895) göstərdi ki, mikroorqanizmlər "öz-özünə əmələ gələ bilməz". O, qidalı mühiti, məs., toyuq bulyonunu kifayət qədər qaynadaraq (onda olan bütün canlını öldürmək məqsədi ilə) elə bir şəraitə yerləşdirir ki, ora havadan heç bir mikroorqanizm düşə bilməsin. Bunlar lehimlənmiş sınaq şüşəsi və ya zirzəmidə (harada ki, hava və toz yoxdur) yerləşdirilmiş ağzı kip bağlanmış qab ola bilər. Bütün hallarda bu mühitdə heç bir canlı əmələ gəlməmişdir.

Pasterin və özünün şəxsi təcrübələri əsasında heyvanların və bitki hüceyrələrinin hüceyrə nəzəriyyəsinin yaradıcılarından biri alman alimi Rudolf Virxov (1801-1902) özünün "Omnis cellula ex cellula" – "hər bir hüceyrə digər hüceyrədən", başqa sözlə, hüceyrədən kənarda həyat yoxdur prinsipini irəli sürdü.

Genetikanın "Omnis molecula ex molecula", yəni hər bir molekul (irsiyyət molekulu nəzərdə tutulur) digər molekuldan doğur, müasir prinsipini ilk dəfə sovet genetiki və sitoloqu Nikolay Konstantinoviç Koltsov (1872-1940) tərəfindən 1928-ci ildə irəli sürülmüşdür.

Beləliklə, o, müasir molekulyar biologiyanın bütün qaydalarını qabaqladı. Düzdür, Koltsov zülal molekullarını irsi informasiyanın daşıyıcısı hesab edirdi. DNT-nin genetik rolu yalnız 25 il sonra isbat edildi.

$C_6H_{12}O_6$ kimi mürəkkəblər və nəhayət, on və ya yüz minlərlə atomlardan təşkil olunmuş maddələr mövcuddur.

Əksər nəhəng biomolekulları bir neçə sinifdə qruplaşdırmaq olar: zülallar, nuklein turşuları (bu ad altında ribonuklein və dezoksiribonuklein – qısaca RNT və DNT birləşmişlər), karbohidratlar (polisaxaridlər) və lipidlər (*yun.* "lipos" – "piy").

İbtidai birhüceyrəli orqanizm – bağırsaq çöpünün (*Escherichia coli*, qısaca *E.coli*) tərkibində təxminən 3 mln zülal

HÜCEYRƏNİN KİMYƏVİ TƏRKİBİ

Canlı hüceyrə elementlərin məhdud dəstindən ibarətdir. Onlardan dördünün (C, H, N, O) payına hüceyrənin ümumi kütləsinin 99%-i düşür. Kimyəvi birləşmələr içərisində isə su hüceyrədə daha çoxdur. O, hüceyrə kütləsinin 70%-ni təşkil edir və hüceyrədaxili reaksiyaların əksəriyyəti sulu mühitdə baş verir. Bizim planetdə həyat okeanda yaranmışdır və bu ibtidai mühitin şəraiti canlı varlıqların kimyasında dərin izlər buraxmışdır.

Su bizim üçün adi maddə olsa da, kimyəvi və fiziki nöqteyi-nəzərdən anomal xassələrə malikdir. Öz polyarlığı hesabına su molekulları digər molekullarla aktiv qarşılıqlı təsirdə olaraq sulu mühitdə gedən bütün reaksiyalara müdaxilə edir. Suyun yüksək qaynama və ərimə temperaturuna və səthi gərilməyə malik olması da onun polyarlığı ilə izah olunur. Bu birləşmə haqda alimlər belə söyləyirlər: "Dünyada ən təəccüblü maddə", "bizim planeti yaradan maddə".

Suyu nəzərə almasaq, hüceyrənin bütün molekulları nadir istisnalarla, karbonun birləşmələrinə aiddir. Kimyəvi elementlər arasında karbon ölçülərinə heç bir məhdudiyyət qoyulmayan böyük molekullar əmələ gətirmək qabiliyyətinə görə xüsusi yer tutur. Hüceyrənin tərkibinə daxil olan digər elementlər (hidrogen, azot və oksigen) karbon atomları kimi böyük ölçüyə malik deyil və möhkəm kovalent rabitələr əmələ gətirə bilir.

Biomolekulların qurulması üçün karbonun, hidrogenin, oksigenin və azotun xüsusi yararlığı onunla da təsdiq olunur ki, canlı maddə tərkibinə görə yer qabığının – litosferin cansız maddəsindən kəskin fərqlənir. Yer qabığında aşkar edilmiş 100 elementdən yalnız 22-si canlı orqanizmin tərkibinə daxildir.

Karbonun, hidrogenin, oksigenin və azotun nisbi miqdarı canlı orqanizmdə yer qabığındankından çoxdur. Bu elementlər canlı orqanizmin fəaliyyətini bütövlükdə şərtləndirən bütün proseslərin həyata keçirilməsində zəruridir.

Hüceyrələr arasında canlı maddənin əsas komponentləri bəs necə paylanmışdır? Müxtəlif hüceyrələr tərkibinə görə bir-birindən o qədər kəskin fərqlənir ki, tipik hüceyrədə ayrıca komponentin miqdarı haqqında suali eynimənalı cavablandırmaq mümkün deyil. Bəzi toxumaların ixtisaslaşdırılmış hüceyrələrində çoxlu miqdarda lipid və karbohidrat toplanır. Bundan əlavə, hüceyrələrin tərkibi yaşla əlaqədar olaraq dəyişir. Lakin bəzi tipik hüceyrələrin faizlə tərkibi aşağıdakı kimidir:

Yer qabığında		İnsan orqanizmində	
Element	Miqdarı at. %	Element	Miqdarı at. %
O	62,5	H	60,3
Si	21,2	O	25,5
Al	6,47	C	10,5
Na	2,64	N	2,42
Ca	1,94	Na	0,73
Fe	1,92	Ca	0,226
Mg	1,84	P	0,134
P	1,42	S	0,132
C	0,08	K	0,036
N	0,0001	Cl	0,032

Komponent	Bakterial hüceyrə (*E.coli*)	Bitki hüceyrəsi (ispanaq)	Heyvan hüceyrəsi (siçovulun qara ciyəri)
Su	70	91	69
Zülallar	15	2,3	21
DNT	1	0,3	0,2
RNT	6	1,1	1
Karbohidratlar	3	3,2	2
Lipidlər	2	0,3	6

Əgər suyun miqdarını nəzərə almasaq, onda quru kütləyə hesablanmış hüceyrənin tərkibi aşağıdakı kimi olar:

Komponent	Yaşıl tərəvəzlər	Heyvan toxumları
Zülallar	20–30%	50–70%
Nuklein turşuları	5–10%	0,5–1%
Karbohidratlar	50–60%	2–10%
Lipidlər	2–5%	10–30%

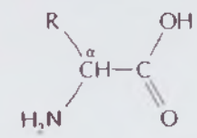
Bitki hüceyrəsi ilə müqayisədə heyvan hüceyrəsi daha çox zülal və daha az karbohidrat saxlayır.

növü və 1000-ə qədər nuklein turşularının növü vardır. Daha mürəkkəb orqanizmlərdə onlar daha çox, insan orqanizmində isə təxminən 5 milyondur! Hər bir bioloji növ özünəməxsus zülal və nuklein turşularının dəstilə xarakterizə olunur. Yerdə canlı orqanizmlərin 2 mln növünün olduğunu bilərək, hesablamaq olar ki, onların bir yerdə 1 trln müxtəlif zülal və 10 mlrd-a yaxın nuklein turşularına malikdir. Müqayisə üçün qeyd edək ki, XXI əsrin əvvəllərində sintez olunmuş üzvi birləşmələrin sayı 26 mln-u keçməmişdir. Bu halda laboratoriyada sintez olunmuş maddələr mürəkkəbliyinə görə zülallar və nuklein turşuları kimi biomolekullardan geri qalırlar.

Biomolekulların heyranedici müxtəlifliyi son nəticədə sadə bir şəklə gəlib çıxır. Təbiət mürəkkəb biomolekulları konstruksiya edərkən, hər dəfə "velosiped kəşf etmirdi". Onların quruluşu ilk baxışda sadə və aydın görünən, lakin canlı materiyanın mürəkkəbliyinə gətirib çıxaran müəyyən qanunauyğunluqlara tabedir.

Birincisi, nəhəng molekullar (və ya kimyaçıların dediyi kimi, *makromolekullar*) nisbətən sadə və böyük olmayan çoxlu sayda fraqmentlərdən ibarətdir. Bu fraqmentlər uzun zəncirlərdə birləşən tikinti blokları rolunu oynayır. Makromolekulun kimyəvi quruluşunu bilmək üçün tikinti bloklarının quruluşunu və onların birləşmə ardıcıllığını bilmək lazımdır. Lakin nəhəng hüceyrələr kiçiklərdən təkcə ölçülərinə görə fərqlənmir. Zülallar, nuklein turşuları, lipidlər və polisaxaridlər onları təşkil edən fraqmentlərin kimyəvi xassələrinə az oxşayan heyranedici xassələrə malikdir.

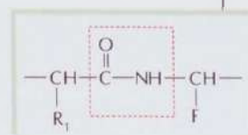
İkincisi, istənilən makromolekulun tikinti blokları quruluşca oxşardır, yəni eyni kimyəvi qruplara malikdir. Məs., zülallar təxminən 20 müxtəlif aminturşudan – 10-30 atomdan ibarət kiçik molekullardan təşkil olunmuşdur. Bu aminturşular üçün ümumi cəhət, onların hamısında karboksil qrupuna görə α-vəziyyətdə NH_2-qrupunun olmasıdır.



burada, R – hər bir aminturşu üçün müxtəlif olan yan atomlar qrupudur (zülalların quruluşu haqqında daha ətraflı "Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsində oxumaq olar). İyirmi aminturşu dəsti istənilən quruluşlu və xassəli zülal "quraşdırmağa" kifayət edir.

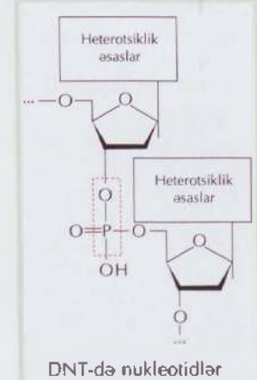
Oksigen ötürücüsü lazımdır? Buyurun! Boy tənzimləyicisi lazımdır? Problem yoxdur!

Təbiətin daha bir bicliyi: bütün makromolekullar hər bir növ üçün xarakterik olan skeletə malikdir. Onlar tikinti bloklarının kimyəvi rabitə ilə birləşməsi zamanı əmələ gəlir və təkrarlanan eyni qruplardan ibarətdir. Zülal molekulunun əsasında peptid rabitəsi – bir aminturşunun amin qrupu ilə digər aminturşunun karboksil qrupunun reaksiyası zamanı əmələ gələn rabitə durur. Dəyişməz peptid skeletinə yan qruplar birləşmişlər ki, onların da quruluşu aminturşunun növündən asılıdır.



Zülalda peptid rabitəsi.

Nuklein turşusunun molekulu karbohidrofosfat skeletinə malikdir. DNT və RNT-nin tikinti bloklarını (nukleotidləri) bir-birilə birləşdirən kimyəvi rabitə bir nukleotidin fosfat qrupu ilə digər nukleotidin hidroksil qrupunun qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir ("İrsi informasiyanın qoruyucusu. DNT" məqaləsinə bax).



DNT-də nukleotidlər arasındakı rabitə.



Aminturşuların ardıcıllığı gizli şifrə kimi xüsusi informasiya molekulları – DNT vasitəsilə nəsildən-nəslə ötürülür.

BİOMOLEKULLAR NECƏ YARANMIŞLAR?

Milyard illər əvvəl Yer tamamilə indiki kimi deyildi. O, vulkan püskürmələri, aramsız selllər və ildırım çaxmaları ilə zəngin sakit olmayan məkan idi. Atmosferdə demək olar ki, oksigen yox idi, Günəşin sərt şüalarını udan ozon təbəqəsi isə heç mövcud deyildi. Bax belə şəraitdə sadə üzvi molekullar yaranmışdır. Onların əmələgəlmə prosesini laboratoriyada təcrübədən keçirmək olar. Əgər qızmış su və qazlar, məs., metan CH_4, karbon qazı CO_2, ammonyak NH_3 və hidrogen H_2 qarışığından elektrik boşalması keçirsək və ya ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırsaq, onlardan karbon saxlayan kiçik molekullar əmələ gələr. Lakin bizim planet alimlər qarşısında böyük üstünlüklərə malik idi: o çox böyük idi (bu günə kimi elə də qalır) və milyon illər idi ki, mövcud idi.

O vaxt nəyin baş verdiyini dəqiq bilmirik və çox güman ki, heç bilməyəcəyik də. Lakin biomolekulların mənşəyini və inkişafını izah edə bilən kimyəvi təkamül modeli mövcuddur.

H_2O, CO_2 və NH_3-dən əmələ gələn ilk üzvi molekullar sonrakı kimyəvi çevrilmələrə məruz qalaraq uzun zəncirlər – polimerlər əmələ gətirirdilər. Onlar kimyəvi rabitə ilə birləşmiş ayrı-ayrı molekullardan ibarət idilər. Bu polimerlər arasında elələri də var idi ki, onların molekullarında qeyri-kovalent rabitələr əmələ gələ bilir və kompleks formalaşdırırdılar. Polimerlərin qarşılıqlı təsiri sadə komplementarlıq prinsipinin erkən meydana gəlməsinin təzahürüdür.

Polimerlərin tez əmələ gəlməsi üçün reaksiyaya katalizatorlar "müdaxilə" etməlidir. Müasir hüceyrədə bu funksiyanı fermentlər yerinə yetirir. İlk molekullar arasında onlar mövcud ola bilməzdi. Yüz milyon illər əvvəl katalizatorlar rolunda azeffektli minerallar və metal ionları çıxış edirdi. Bu səbəbdən polimerlərin əmələ gəlməsi və toplanması prosesi çox yavaş gedirdi. Belə primitiv sistemlər öz-özünü nizamlaya bilən biomolekulların müasir yekdil sistemlərinin valideynləri hesab oluna bilər.

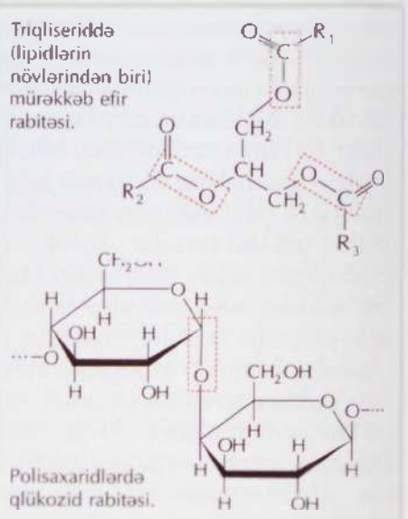
İlk biomolekullar RNT molekulları oldu. Məsələ ondadır ki, onların quruluşu onlara bir çox funksiyaları yerinə yetirməyə imkan verir: onlar DNT kimi genetik informasiyanı ötürə və fermentlər kimi bir çox reaksiyalarda katalizator kimi iştirak edə bilirlər. Belə universallığın ▶



Polisaxaridlərdə də ümumi quruluş elementini – qlükozid rabitəsini qeyd etmək olar. Bu rabitə iki müxtəlif tikinti blokuna məxsus hidroksil qruplarının qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir ("Şirin, Karbohidratlar" məqaləsinə bax).

Və nəhayət, lipidlərin əksər molekullarında skelet kimi üçatomlu qliserin spirtinin qalığı çıxış edir, yağ turşularının qalıqları isə molekuldan molekula dəyişə bilər ("Bioloji yanacaq. Yağlar" məqaləsinə bax). Belə lipidlər üçün qliserinin hidroksil qrupunu karboksil qrupu ilə birləşdirən mürəkkəb efir rabitəsi xarakterikdir. Baxmayaraq ki, bütün sinif makromolekulların konstruksiyasının əsasında ümumi qanunauyğunluqlar durur, bir tərəfdən zülallar və nuklein turşuları əsasında, digər tərəfdən isə polisaxaridlər və lipidlər arasında əsaslı fərqlər vardır.

Zülallar və nuklein turşuları özünə məxsus şifrlərdir ki, onların da açarı tikinti bloklarının yerləşmə ardıcıllığıdır. Zülalların və nuklein turşularının molekulları orqanizmin xassələrinə dair mühüm informasiya saxlayır və deməli, informasiya molekullarıdır. Onlara bioloji məktublar kimi baxmaq olar ki, onların da "oxunması" digər molekullarla qarşılıqlı təsirlər zamanı baş verir. Polisaxaridlər ardıcıllığı isə, əksinə, təsadüfidir və heç bir informasiya daşımır.



Tikinti blokları rolunu oynayan kiçik molekullar təbiət tərəfindən kifayət qədər qənaətlə seçilmişdir. Uğurlu qərardır: bu "kərpiclər" hüceyrələrdə eyni zamanda bir neçə funksiya yerinə yetirir! Misal üçün, aminturşular bir çox bioloji aktiv molekulların – hormonların, alkaloidlərin, piqmentlərin alınmasında xammal kimi istifadə olunur. Nukleoidlər isə zülal-katalizatorların (fermentlərin) köməkçiləri kimi də "işləyirlər". Bu yolla canlı hüceyrə az sayda sadə molekullarla ötüşə bilir.

MOLEKULLARDAN HÜCEYRƏLƏRƏ

Hüceyrə sisteminin düzgün işləməsi üçün onların dəqiq təşkili zəruridir. Bu səbəbdən təbiət molekulların qruplaşma prosesini idarə etməyə imkan verən dəqiq mexanizm icad etmişdir.

Makromolekulların birləşməsi üçün adi kovalent rabitələr yaramır, çünki kovalent rabitə ilə birləşmiş atomlar bir molekulun hissələrinə çevrilirlər. Əgər hüceyrədə makromolekullar birliyini kovalent rabitələrlə təsəvvür etsək, hüceyrənin vahid nəhəng makromolekul olduğu alınar. Bundan başqa, kovalent rabitələr kifayət qədər möhkəmdir, əsl "polad burazdır". Çoxlu sayda zəif tərpənən nəhənglər, məs., zülallar və nuklein turşuları üçün nə isə başqa bir şey – balıqtutan toruna bənzər bir şey lazımdır. Belə "tor" molekulları bir yerdə etibarlı saxlayar və onlara funksiyalarını həyata keçirmək üçün müəyyən sərbəstlik verər.

Kovalent rabitələrlə birləşmiş atomlar eyni bir molekulun daxilində və ya digər molekulun atomları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq iki makromolekulu birləşdirən tor əmələ gətirir. Bu qarşılıqlı təsir-

▶ sirri çox sadədir. DNT yerinə RNT molekulları işləyə bilərlər, çünki onun tərkibində DNT-nin tərkibindəki əsaslar kimi komplementar cütlər əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik əsaslar mövcuddur. RNT-nin katalizator kimi çıxış etməyə isə DNT-dən fərqli olaraq onun tərkibindəki hidroksil qrupları imkan verir. Bu qrup substratla qarşılıqlı təsirdə olaraq onun reaksiya qabiliyyətini artıra bilər.

RNT – çox bacarıqlı olduğundan ilk vaxtlar köməkçilərsiz ötüşürdü. RNT dünyası – özünəxidmət dünyasıdır. Lakin zaman keçirdi və hər hansı bir müəyyən funksiyanı yerinə yetirən biomolekullar meydana gəldi. RNT molekullarının informasiyanı qoruyub ötürə bilməsinə baxmayaraq katalizator kimi fəaliyyəti qənaətbəxş deyil; bu molekullar çoxlu sayda müxtəlif substratlarla qarşılıqlı təsirdə olmaq üçün çox yeknəsəqdir. Bu məsələdə zülal molekulu müxtəlif aminturşu qalıqlarından ibarət polimerlə heç nə rəqabət apara bilməz. Zülal molekulunun tikinti bloklarının çox müxtəlif sayda olması sonsuz sayda tələb olunan quruluşlu və xassəli molekullar konstruksiya etməyə imkan verir. RNT belə katalizatorları əvəz edə bilərdimi? Lakin bəzi məsələlərdə RNT öz üstünlüyünü saxlaya bilmişdir, zülallar katalizdə öz ustalığını nümayiş etdirsələr də, məhz, RNT onların sintezində iştirak edir.

Zaman keçdikcə informasiyanın saxlanması funksiyası digər polimerə keçdi. RNT-yə çox oxşayan, lakin hidrolizə daha davamlı yeni biomolekul – DNT meydana gəldi. RNT-də karbohidrat qalığının ikinci karbon atomundakı hidroksil qrupu onun həm üstünlüyü, həm də çatışmazlığıdır. Bu qrup RNT-yə katalizator funksiyasını yerinə yetirməyə imkan verir, eyni zamanda onun davamsız olmasına səbəb olur. DNT molekulunda bu vəziyyətdə hidroksil qrupu olmadığından o daha davamlıdır və deməli, informasiyanın saxlanması üçün daha yararlıdır. Bundan başqa, DNT ikiqat spiral şəklində mövcud olur ki, bu da ona yenidən təşkil olunmağa və zədələri təmir etməyə imkan verir.

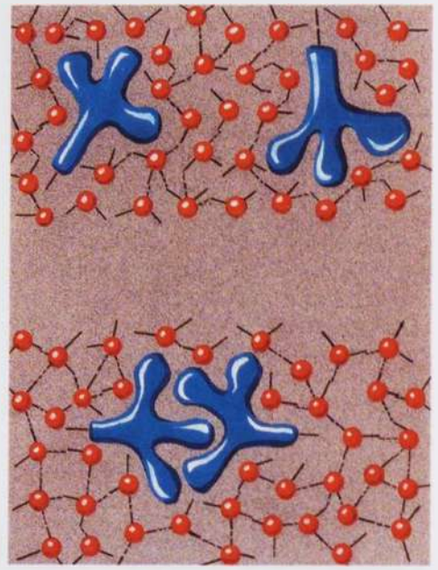
Müasir dünyada RNT-nin yalnız zülalın sintezində iştirak etmək funksiyası saxlanılmışdır. RNT molekulunun bir hissəsi (informasiya və ya matris hissəsi) zülalda aminturşuların ardıcıllığını diktə edir, digər hissəsi (ribosom və nəqliyat RNT) aminturşuların zülal zəncirində birləşməsini şərtləndirir.

Keçmiş əzəmətin qalıqlarına indi də rast gəlmək olar. Alimlər genetik informasiyaları RNT-də yazılmış viruslar aşkar etmişlər.

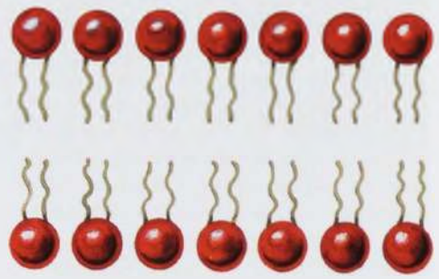


Bu sikkə (Böyük Britaniya, iki funt, 2003-cü il) F.Krik və C.Votson tərəfindən dezoksinuklein turşularının quruluşlarının kəşfinin 50 illiyinə həsr olunmuşdur. Sikkənin üzərində ingiliscə "DNT – ikiqat spiral" yazılmışdır. Burada həmçinin, iki zənciri hidrogen rabitələrilə birləşmiş (bir yerdə səhvən G–G cütü göstərilmişdir) komplementar azotlu əsaslar cütü adenin – timin (A–T) və quanin – sitozin (Q–S) göstərilmişdir. Sikkələrin kənarlarında "DEOXYRIBONUCLEIC ACID" yazılmışdır. Bu kəşfə görə F.Krik və C.Votson 1962-ci ildə kimya üzrə Nobel mükafatı almışlar. Sikkənin arxa hissəsində ənənəyə uyğun olaraq monarxın – II Yelizaveta kraliçasının şəkli və qısaca *lat.* "DEI GRA(TIA) REG(INA) FIDEI DEF(ENSOR)" – "Rəhmli kraliça, din müdafiəçisi" yazılmışdır.

Hidrofob qarşılıqlı təsirlər.



Lipid ikicərgəsinin quruluşu: lipidlər öz polyar olmayan quyruqlarını (yağ turşularının radikallarını) gizlədir və nəticədə ikicərgə əmələ gəlir.



lər kifayət qədər zəifdirlər və zəif qarşılıqlı təsirlər adlanırlar. Biomolekullarda belə *zəif qarşılıqlı təsirlərin* üç tipi – *hidrogen rabitələri, ion qarşılıqlı təsirləri, vandervals qüvvələri* ("Kimyəvi rabitə" məqaləsinə bax) mövcuddur.

Daha bir mühüm zəif qarşılıqlı təsir yaxınlaşmış atomların təbiətindən daha çox suyun fəza quruluşu ilə bağlıdır. Hidrogen rabitəsi hesabına bu nadir maddənin mayelər üçün o qədər də xas olmayan nizamlı quruluşu vardır. Belə nizamlı sistemə yad obyektlər – bir çox biomolekullarda kifayət sayda mövcud olan qeyri-polyar atomlar qrupu nüfuz etdikdə hidrogen rabitələri pozulur.

Öz adının əksinə olaraq zəif qarşılıqlı təsirlər biokimyada çox böyük rol oynayırlar.



Bu termodinamiki cəhətdən əlverişli deyil. Enerji itkisindən yaxa qurtarmaq üçün bir çıxış yolu qalır ki, o da yad qeyri-polyar qalıqları bir yumaqda yığıb onların su molekulları ilə təmasını azaltmaqdan ibarətdir. Nəticədə, qeyri-polyar qalıqlar suya düşdükdə bir yerdə qalmağa can atırlar və su molekulları ilə deyil, bir-birlərilə təmas yaradırlar. Belə təmaslara *hidrofob* (*yun.* "hidro" – "su" və "fobos" – "qorxu") *qarşılıqlı təsirlər* deyilir.

Zəif qarşılıqlı təsirlər öz adlarının əksinə olaraq güclü "hakimiyyətə" malikdir. Onlar molekulların ayrı-ayrı hissələrinin biri-birinə nəzərən necə yerləşməsini müəyyən edirlər. Çoxlu sayda atom iştirak etdiyindən, zəif qarşılıqlı təsirlər nəticəsində, davamlı quruluşlar yaranır. Bir və ya iki rabitəni qırmaq asandır, lakin rabitələrin sayı artdıqca qarşılıqlı təsirin möhkəmliyi artır.

Atomlar arasındakı təmasların çoxluğu onu göstərir ki, onların səthləri bir-birlərinə uyğundur. Əlbəttə ki, əgər söhbət kiçik molekullardan, məs., sudan gedirsə, onda bu halda "səth" sözü o qədər də yerinə düşmür. Lakin makromolekullar səviyyəsində səth mühüm anlayışa çevrilir. Bütün nəhəng molekullar elə bükülmüşdür ki, qrupların bir hissəsi çöldə qalır, digər hissəsi isə "içəriyə baxır". Bütün makromolekulun xassələri hansı qrupların səthdə qalmasından çox asılıdır.

İki makromolekulun qarşılıqlı təsirinin möhkəm olması üçün onların səthləri, alimlərin dediyi kimi, *komplementar* (*lat.* "complementum" – "tamamlanma") olmalıdır. Fərz edək ki, bir molekulun səthində metil CH_3 qrupundan ibarət çıxıntı vardır. Onda onunla qarşılıqlı təsirdə olan molekulun səthində uyğun çuxur olmalıdır. Əgər bir molekulun səthi müsbət yüklənibsə, digərinin səthi mənfi yüklənməlidir. Beləliklə, komplementar səthlərə malik iki molekul qarşılıqlı təsirə *can atdığı halda, belə səthlərə malik olmayan molekullar əlaqəyə girə bilmirlər.* Görkəmli alim, Nobel mükafatı laureatı.

mikrobiologiyada mühüm kəşflərdən birinin — DNT-nin fəza quruluşunun müəlliflərindən biri Ceyms Dyui Votson (1928-ci ildə anadan olmuşdur) bu hadisəni molekulların seçici "yapışma" prinsipi adlandırmışdır. Elmi ədəbiyyatda digər ad – *quruluş komplementarlığı prinsipi* daha geniş yayılmışdır. Hüceyrədə baş verən bütün qarşılıqlı təsirlər bu mühüm prinsipə tabe olur. O, hüceyrə quruluşunun yaranmasının əsasını təşkil edir.

Beləliklə, "formaları" biri-birinə uyğun olan makromolekullar biri-birlərini tanıyaraq birliyə can atırlar. Məs., zülal və lipid molekulları assosiasiya edərək *lipoproteidlər* əmələ gətirirlər. Bu komplekslərə məməlilərin qan plazmasında rast gəlinir və nəqliyyat funksiyalarını yerinə yetirirlər – orqanizmdə maddələrin daşınmasını həyata keçirirlər. Nuklein turşularının və zülalların kompleksdə birləşməsi zamanı müxtəlif bioloji funksiyalar yerinə yetirən mürəkkəb quruluşlu *nukleoproteidlər* (*lat.* "nucleus" – "nüvə") əmələ gəlir. Onların ən geniş yayılmış sinfi – viruslardır.

Nukleoproteidlər arasında elələri də vardır ki, onlarsız hüceyrəni təsəvvür etmək mümkün deyil. Bu 55-100 müxtəlif zülal molekullarından və bir neçə RNT molekulundan təşkil olunmuş komplekslər – *ribosomlardır* ("Genlərin ekspressiyası" məqaləsinə bax). Ribosomlar mühüm rol oynayırlar – onların üzərində hüceyrədə yeni zülal molekullarının yığılması baş verir. Təbiətin bu unikal ixtirası həyatın əsas atributudur. Axı həyat zülalın sintezinin cərəyan etdiyi məkandan başlayır.

Makromolekul kompleksləri hüceyrə təşkilinin yekun səviyyəsi deyil. Onlar ayrı-ayrı quruluşlarda – hüceyrə orqanellərdə birləşirlər: nüvə, mitxondrilər, xloroplastlar və s. Hüceyrə orqanellərinin ayrı-ayrı komponentləri biri-birilərilə qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlərlə birləşirlər.

HÜCEYRƏ KİMYƏVİ REAKTORDUR



Sənayedə kimyəvi maddələrin alınma prosesləri zamanı yüksək temperatur və təzyiq tələb olunur. Bəzi hallarda isə xüsusi şərait tələb olunur, məs., güclü turşuların və qələvilərin iştirakı, bəzən hətta elektrik boşalmaları. Atomları öz xoşuna birləşmək istəməyən sadə molekulların alınması üçün də belə olur. Canlı hüceyrədə isə hər saniyədə yüzlərlə və minlərlə müxtəlif kimyəvi reaksiyalar gedir. Və bu kimyaçıların dediyi kimi, çox mülayim şəraitdə – bədən temperaturunda, atmosfer təzyiqində və neytral mühitdə baş verir. Əlbəttə, sənayedə tətbiq edilən "sərt" şəraitlərə hüceyrənin əsas komponentlərinin təşkil olunduğu kövrək və davamsız molekulları tab gətirə bilməzlər. Bəs hüceyrələrdə yüksək temperatur və təzyiqə ehtiyac duyulmadan bu kimyəvi reaksiyalar necə baş verir? Hüceyrələrin "kimya laboratoriyasının" işi onların tərkibində olan unikal katalizatorların hesabına tənzimlənir. Bu katalizatorlar kimyəvi reaksiyaları əhəmiyyətli dərəcədə sürətləndirirlər. Bu xüsusi katalizatorlar zülal molekullarıdır və *fermentlər* adlanır.

Peşəkar rəqqaslar cütü komplementarlığa parlaq misaldır.



Tütün mozaikası virusunun fraqmenti.



Həyatın müxtəlif formalarının inkişafı onunla əlaqədardır ki, hüceyrələr çoxlu sayda fermentlər istehsal etmək qabiliyyətinə malikdir. Fermentlər təkcə kimyəvi reaksiyaların "mülayim" şəraitdə getməsini təmin etmirlər. Əsas odur ki, onların iştirakında mürəkkəb çoxmərhələli reaksiyalar ani olaraq baş verir.

Hüceyrənin "kimya laboratoriyasının" digər heyranedici xüsusiyyəti onun davamlılığıdır. Sanki, hüceyrədə bütün reaksiyalar bir-birilə elə bağlıdır ki, kiçik nasazlıq üzündən "kimya laboratoriyasının" işi iflic vəziyyətinə düşə

bilər. Əslində isə bu baş vermir. Hüceyrələr məxsusi fermentlərinin fəaliyyətini idarə edərək, xarici şəraitə uyğunlaşa bilir.

Əksər hallarda hüceyrə sadə, lakin gözəl üsuldan istifadə edir. Substratın çevrilməsi baş verdiyi fermentin aktiv mərkəzi öz-özlüyündə molekulun kiçik bir sahəsidir. Lakin reaksiya məhsulunun molekulları ferment molekulunun ayrı-ayrı sahələrinə birləşərək onun formasını elə dəyişə bilirlər ki, substrat artıq onunla birləşə bilmir.

Bu mexanizm *əks rabitə prinsipi* adlanır. O, qızdırıcı sistemdəki termotənzimləyicinin işini xatırladır: temperatur verilmiş həddi keçdikdə, tənzimləyici qızdırmanı dayandırır. Əks rabitə prinsipi ani fəaliyyət göstərir və ən vacibi odur ki, o dönərdir: məhsul az olduqda, ferment yenidən "qoşulur". Adətən bu yolla reaksiya ardıcıllığının əvvəlində duran fermentlərin işi tənzim edilir. Əgər birinci ferment "söndürülürsə", ondan sonra gələn reaksiyalar ardıcıllığı da "dincəlir". Beləliklə, bir məhsul bütöv çevrilmələr prosesini dayandıra bilər.

Fermentin aktivliyinin uzunmüddətli (bir neçə dəqiqədən bir neçə saata qədər) dəyişilməsi tələb olunursa, onda hüceyrə tamamilə başqa mexanizmlər işə salır. Bu halda bəzi aminturşulara fosfat qrupu birləşir. Fosfat qrupu mənfi yük daşıdığından ferment molekulunda özünə yaxın olan mənfi yüklü qrupları itələyir. Bu əlverişsiz haldan yaxa qurtarmaq üçün ferment molekulu elə forma almalıdır ki, orada subsat üçün yer olmasın. Nəticədə, yalnız bir fosfat qrupunun belə birləşməsi zamanı ferment öz aktivliyini itirir.

Fermentlərin fəaliyyətini nizamlayan müxtəlif mexanizmlərin kombinasiyaları hüceyrədə baş verən kimyəvi reaksiyalarda güclü və uzunmüddətli dəyişikliklərə səbəb ola bilər. Hüceyrə müəyyən fermentlərin işə salınması və "söndürülməsi" yolu ilə kimyəvi reaksiyaları lazımi istiqamətlərə yönəldir. Belə ki, qlükoza orqanizmdə onun parçalanması zamanı ayrılan enerjinin əldə olunması üçün lazımdır. Bəzi hallarda, məs., güclü fiziki yükdən sonra orqanizm qlükoza ehtiyatını bərpa etməlidir. Belə hallarda qlükozanın parçalanması əvəzinə onun sintezi baş verir. Burada əsas rolu hüceyrədə karbohidratların çevrilməsinə cavabdeh olan fermentlər oynayır.

CANLI MATERİYANIN ƏLİFBASI. ZÜLALLAR

4 mlrd ildən çox bundan əvvəl Yerdə kiçik qeyri-üzvi molekullardan dərkedilməz şəkildə canlı orqanizmlərin tikinti blokları olan zülallar əmələ gəlmişdir. Bütün canlı özünün müxtəlifliyinə görə zülal molekullarına borcludur. Digər həyat formaları, hələ ki, elmə məlum deyil.

Zülallar və ya *proteinlər* (*yun.* "protos" – "birinci") istənilən orqanizmin *bütün həyat proseslərini şərtləndirən* təbii üzvi birləşmələrdir. Göz bülluru, hörümçək toru, tısbağanın qını, göbələklərin zəhərli maddələri və s. hamısı zülallardan təşkil olunmuşdur. Zülalların köməyilə biz qidanı həzm edir və xəstəliklərlə mübarizə aparırıq. Xüsusi zülalların köməyilə gecələr işıldaquşlar, okeanın dərinliklərində isə meduzalar işıq saçır.

Zülal molekulları hüceyrədə digər molekullarla müqayisədə (sudan başqa) *daha çoxdur. Alimlər müəyyən etmişlər* ki, əksər orqanizmlərin quru kütləsinin yarısından çoxunu zülallar təşkil edir.



Zülalların növ müxtəlifliyi də genişdir – kiçik orqanizm olan *Escherichia coli* (bax: əlavə oçerk "Tədqiqat obyekti – prokariotlar") bakteriyasının bir hüceyrəsində 3 mindən çox müxtəlif zülal vardır.

İlk dəfə zülal 1728-ci ildə italiyalı Yakopo Bartolomeo Bekkari (1682-1766) tərəfindən buğda unundan alınmışdır. Bu hadisəni kimyəvi zülalın doğum günü hesab edirlər. O vaxtdan üç yüzillik ərzində minlərlə müxtəlif zülallar alınmış və xassələri tədqiq edilmişdir.

BİOLOJİ "MUNCUQLAR"

Zülal molekulu çox uzundur. Kimyaçılar belə molekulları polimerlər (*yun.* "poli" – "çox" və "meros" – "hissə", "pay") adlandırırlar. Həqiqətən də uzun polimer molekulu bir-birilə birləşmiş çoxlu sayda kiçik molekullardan ibarətdir. Bu yolla muncuqları boyunbağı şəklində saplara düzürlər. Polimerlərdə sap rolunu muncuq-molekullar arasındakı rabitələr oynayır.

Zülalların sirri bu muncuqların xüsusiyyətlərindədir. Əksər polimerlər fəzada davamlı formaya malik deyillər. Onlar elə həmin muncuqlara bənzəyirlər: boyuna asarsan dairəvi və ya oval forma alar, yeşiyə qoyarsan heç bir müəyyən forması olmayan yumaq şəklini alar. İndi isə fərz edək ki, bəzi muncuqlar biri-birlərilə yapışa bilər. Məs., qırmızılar sarılara yapışır. Onda bütün boyunbağı sarı və qırmızı muncuqların yapışması hesabına müəyyən forma alar.

Zülallarda da buna oxşar hadisə baş verir. Zülalın tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı kiçik molekullar bir-birinə "yapışmaq" qabiliyyətinə malikdir, onlar arasında cazibə qüvvəsi mövcuddur. Nəticədə istənilən zülal zəncirinin özünəməxsus fəza quruluşu yaranır. Məhz elə o da zülalların möcüzəli xassələrini müəyyən edir. Belə quruluşa malik olmadan onlar canlı hüceyrədə öz funksiyalarını həyata keçirə bilməzdilər.

Zülalları qüvvətli turşu və ya qələvi iştirakında uzunmüddətli qaynatdıqda zəncirlər aminturşulara parçalanır. Elə aminturşular da zülalın təşkil olunduğu "muncuqlardır". Onlar isə müqayisəli götürəndə sadə quruluşa malikdirlər.

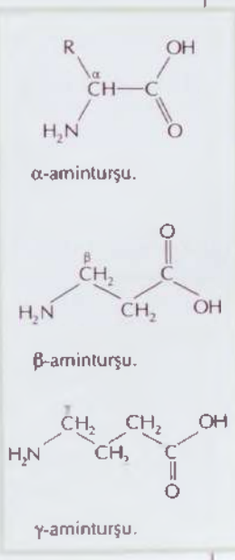
AMİNTURŞULARIN QURULUŞU

Hər bir aminturşu molekulunda dörd əvəzedicilə birləşmiş karbon atomu vardır. Bu əvəzedicilərdən biri hidrogen atomu, digəri isə COOH qrupudur. Sonuncusu asanlıqla H^+ ionunu itirdiyindən bu birləşmələr turşu xassələri göstərə bilir. Üçüncü əvəzedici NH_2 qrupu və nəhayət, dördüncü əvəzedici ümumi şəkildə R ilə işarə olunan atomlar qrupudur. Bütün aminturşularda

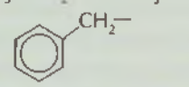
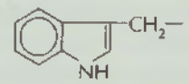
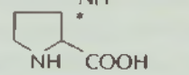
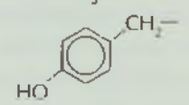
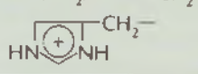
Zülalların təbiətdə yerinə yetirdikləri funksiyalar çox müxtəlifdir.



Aminturşuların ardıcıllığı zülalların ilkin quruluşunu müəyyən edir, hidrogen rabitələri zənciri spirala çevirir – ikinci quruluş, kükürd atomları arasındakı kimyəvi rabitələr isə molekulu yumağa çevirir, yəni ikinci quruluşu əmələ gətirir.



AMİNTURŞULAR SİNFİ

Adı	Qısa işarəsi	R-qrupu
Qeyri-polyar R-qrupu		
Alanin	Ala, A	CH_3—
Valin	Val, V	$(CH_3)_2CH$—
Leysin	Ley, L	$(CH_3)_2CH—CH_2$—
İzoleysin	İle, I	$CH_3—CH_2—CH(CH_3)$—
Fenilalanin	Fen, F	
Metionin	Met, M	$CH_3—S—CH_2—CH_2$—
Triptofan	Tri, W	
Prolin	Pro, P	
Polyar R-qrupu		
Qlisin	Qli, G	H— **
Serin	Ser, S	$HO—CH_2$—
Treonin	Tre, T	$HO—CH(CH_3)$—
Tirozin	Tir, Y	
Sistein	Sis, C	$HS—CH_2$—
Asparagin	Asn, N	$H_2N—C(O)—CH_2$—
Qlutamin	Qln, Q	$H_2N—C(O)—CH_2—CH_2$—
Mənfi yüklənmiş R-qrupları		
Asparagin turşusu	Asp, D	$^-OOC—CH_2$—
Qlutamin turşusu	Qlu, E	$^-OOC—CH_2—CH_2$—
Müsbət yüklənmiş R-qrupları		
Lizin	Liz, K	$+H_3N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$—
Arqinin	Arq, R	$+H_2N{=}C(NH_2)—NH—CH_2—CH_2—CH_2$—
Histidin	His, H	

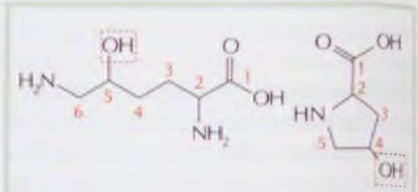
* Bütöv aminturşu üçün göstərilmiş formul.

** Qlisinin R-qrupu hidrogen atomundan ibarətdir və onu dörd sinifdən hər hansı birinə aid etmək çətindir. Belə yan zəncir nə mənfi, nə də müsbət yük daşıya bilər, qeyri-polyar R-qruplarının qarşılıqlı təsirində (hidrofob qarşılıqlı təsir) və ya hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edə bilmir. Lakin qlisinin digər aminturşularda *olduğu kimi, iki polyar qrupları – >C=O və >N–H vardır. Bu səbəbdən* qlisini şərti olaraq polyar aminturşulara aid etmək olar.

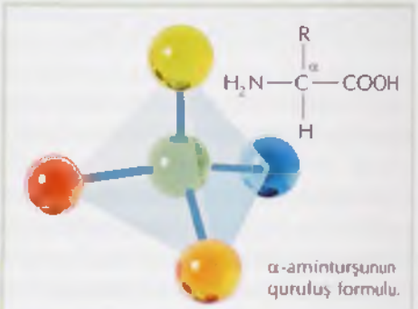
R-qrupları müxtəlifdir və hər birinin özünün məxsusi və mühüm rolu vardır.

Bir aminturşunu digər aminturşudan fərqləndirən "muncuqların" xassəsi R-qruplarından (onları həm də yan zəncirlər də adlandırırlar) asılıdır. O ki qaldı COOH qrupuna, üzvi kimyaçılar ona böyük hörmətlə yanaşırlar: karboksil qrupundan uzaqlığına görə digər karbon atomlarına işarələr verilir. Karboksil qrupuna birləşmiş atom α-atom, ikincisi β-atom, sonrakı γ-atom və s. kimi adlanır. α-karbon atomu həmçinin aminqrupu ilə birləşdiyindən, zülalın tərkibinə daxil olan bütün təbii aminturşulara α-aminturşular deyilir.

Təbiətdə elə aminturşulara da rast gəlinir ki, NH_2 qrupları karboksil qrupundan daha uzaqda yerləşmiş karbon atomuna birləşmişdir. Lakin zülalların qurulmasında təbiət yalnız α-aminturşuları seçmişdir. Bu aminturşular uzun zəncirlərdə birləşərək nəhəng zülal molekullarının quruluşunun möhkəmliyini və davamlığını təmin edir.



Bəzi zülallarda 20 əsas aminturşu sırasına daxil olmayan aminturşular mövcuddur. Onlar normal aminturşuların şəkildəyişmələri nəticəsində əmələ gəlirlər. Məs., birləşdirici toxumanın zülalında – kollagendə 4-hidroksiprolin və 5-hidroksilizin tapılmışdır. Onlar prolin və lizindən hidroksil qruplarının olması ilə fərqlənirlər. Bu qruplar hesabına onlar kollagen liflərini əmələ gətirirlər. Kollagendə prolin və lizinin belə modifikasiyalarının olmaması sinqaya səbəb olur.

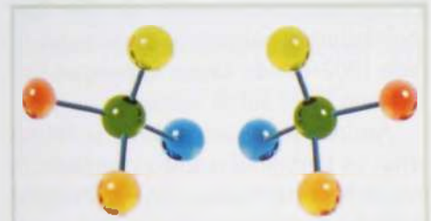


α-aminturşunun quruluş formulu.

R-qrupları ilə fərqlənən α-aminturşuların sayı kifayət qədər çoxdur. Lakin çox vaxt zülallarda 20 müxtəlif aminturşuya rast gəlinir. Onlara zülal molekulu "dilinin" əlifbası kimi baxmaq olar. Kimyaçılar bu başlıca aminturşuları standart, əsas və ya normal adlandırırlar. Şərti olaraq bütün aminturşular dörd sinfə bölünmüşdür.

Birincisinə, qeyri-polyar yan zəncirlərə malik aminturşular daxildir. İkincisinə polyar qruplar saxlayan aminturşular daxildir. Digər iki sinfə isə yan zəncirləri müsbət (üçüncü sinif) və mənfi yüklənə bilən (dördüncü sinif) aminturşular daxildir. Məs., karboksil qrupunun dissosiasiyası zamanı $-COO^-$ anionu, azot atomunun protonlaşması zamanı isə $-NH_3^+$ kationu əmələ gəlir. Asparagin və qlutamin turşularının yan zəncirləri daha bir karboksil qrupuna – COOH malikdir, canlı hüceyrə üçün xarakterik olan pH-ın qiymətlərində (pH ≈ 7) onlar hidrogen ionunu (H^+) itirərək mənfi yüklənir. Lizin, arqinin və histidinin yan zəncirləri müsbət yüklənmişdir, çünki onlar protonlaşa bilən azot atomları saxlayırlar.





α-aminturşunun optik izomerləri. Optik izomerlər cismə və onun güzgüdə əksinə uyğun olaraq fəzada üst-üstə düşmür.

Hər bir α-aminturşu (qlisindən başqa) dörd əvəzedicinin qarşılıqlı vəziyyətindən asılı olaraq iki formada mövcud ola bilər. Onlar bir-birlərindən cisim öz güzgü əksindən fərqləndiyi kimi və ya sol əl sağ əldən fərqləndiyi kimi fərqlənir. Belə birləşmələrə *xiral* (*yun.* "xir" – "əl") birləşmələr deyilir. Xiral molekullarını ilk dəfə 1848-ci ildə fransız alimi Lui Paster kəşf etmişdir. Üzvi birləşmələrin optik izomerlərinin iki tipinə *D*-forma (*lat.* "dexter" – "sağ") və *L*-forma (*lat.* "laevus"



Moskvada keçirilən V Beynəlxalq biokimya konqresinə həsr olunmuş markada qlisin aminturşusunun "sondakı" karboksil qrupu təsvir olunmuşdur.

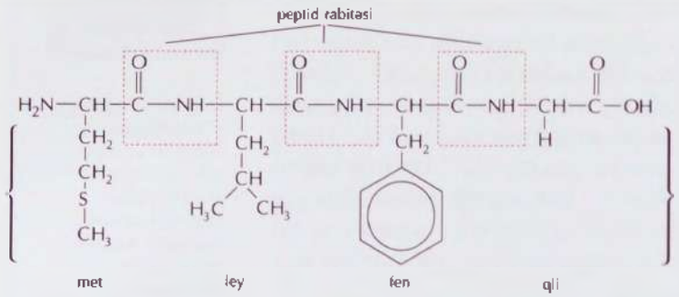
◄ Lui Paster.

AMİNTURŞULAR YAŞ GÖSTƏRİCİLƏRİDİR

Aminturşuların *D*- və *L*- formaları tədricən bir-birlərinə çevrilə bilir. Müəyyən zaman müddəti (çox böyük) ərzində təmiz *D*- və ya *L*- forma hər iki formanın bərabər miqdarından ibarət qarışığa çevrilə bilər. Belə qarışıq rasemat, prosesin özü isə rasematlaşma adlanır. Rasematlaşmanın sürəti temperaturdan və aminturşunun tipindən asılıdır. Bu xassədən ölmüş orqanizm qalıqlarının, zərurət olsa isə canlı varlıqların yaşını təyin etmək üçün istifadə oluna biər. Məs., dentin zülalında (dentin – dişlərin sümük toxumasıdır) *L*-asparagin turşusu ildə 0,1% sürətlə öz-özünə rasematlaşır. Uşaqlarda dişlərin formalaşması dövründə dentində yalnız L-asparagin turşusu olur. Dentini dişdən ayırırlar və onda D-formanın miqdarını təyin edirlər. Testin nəticələri kifayət qədər dəqiq olur. Məs., sənəddə 97 yaşı göstərilmiş qadında test 99 yaş göstərmişdir.

Qədim heyvanların – fillərin, delfinlərin, ayıların qalıqlarında aparılmış tədqiqatların nəticələri radionuklid metodu ilə hesablanmış nəticələrlə üst-üstə düşürlər.

– "sol") adları verilmişdir. Yeri gəlmişkən, qlükoza və fruktozanın xiral molekullarının adlarından biri dekstroza və levulozadır. Çox maraqlıdır ki, zülalların tərkibinə yalnız *L*-aminturşular daxildir.



Fiqurlu mötərizələrlə peptidə daxil olan aminturşu radikalları verilmişdir.

SENQER NOBEL MÜKAFATINI NƏYƏ GÖRƏ ALMIŞDIR



Zülalların aminturşulara hidrolizi (su ilə peptid rabitəsinin qırılması) zamanı, onların birləşmə ardıcıllığı haqqında məlumat itir. Ona görə də uzun illər hesab edilirdi ki, zülalın ilkin quruluşunun müəyyən edilməsi mümkün deyil. Lakin XX əsrin 50-ci illərində Frederik Senqer (1918-ci ildə anadan olmuşdur) insulin hormonunun polipeptid zəncirində aminturşuların birləşmə ardıcıllığını təyin edə bilmişdir. Bu işin yerinə yetirilməsinə bir neçə il sərf etmiş Senqer 1958-ci ildə kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür (20 il sonra Uolter Hilbertlə (1932-ci ildə anadan olmuşdur) birgə DNT-nin ilkin quruluşunun təyinindəki səylərinə görə Senqer ikinci dəfə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür).

Senqer tərəfindən yaradılmış aminturşu ardıcıllığının təyini prinsipləri indi də, əlbəttə ki, bütün mümkün variantlarda və daha təkmilləşmiş formada istifadə olunur. Zülalın ilkin quruluşunun təyini proseduru çox mərhələli və mürəkkəbdir: təxminən on müxtəlif mərhələdən ibarətdir. Əvvəlcə zülalı ayrı-ayrı aminturşulara parçalayaraq onların tipini və verilmiş zülalda miqdarını təyin edirlər. Sonrakı mərhələdə uzun zülal molekulunu tam deyil, fraqmentlərə parçalayırlar. Sonra bu fraqmentlərdə aminturşuların tədricən bir-birindən ayırmaq yolu ilə birləşmə ardıcıllığın müəyyən edirlər. Zülalın fraqmentlərə parçalanmasının bir neçə üsulla aparırlar ki, müxtəlif fraqmentlərdə birbirilə örtülə bilən sahələr olsun. Bütün fraqmentlərdə aminturşuların ardıcıllığını müəyyən etməklə, zülaldakı ardıcıllıq haqqında tam təsəvvür almaq olur. XX əsrin sonlarında zülal molekulunda aminturşuların *ardıcıllığını avtomatik rejimdə təyin edə bilən cihazlar – sekvenatorlar* (*ing.* "sequence" – "ardıcıllıq") yaradılmışdır.

Orqanizmin normal fəaliyyəti üçün 20 əsas α-*L*-aminturşuların tam dəsti tələb olunur. Onlardan bəziləri orqanizmin öz hüceyrələrində, digərləri isə orqanizmə hazır vəziyyətdə qida vasitəsilə düşməlidirlər. Birinci aminturşuları *əvəz oluna bilən*, ikinciləri *əvəz oluna bilməyən* adlandırırlar. Axırıncıların dəsti müxtəlif orqanizmlər üçün fərqlidir. Məs., ağ siçovullar üçün onların sayı 10-a, süd turşusu bakteriyalarında isə 16-ya bərabərdir. Bitkilər özləri elə aminturşular sintez edə bilir ki, onlara zülalların tərkibində heç rast gəlinmir.

Rahatlıq üçün 20 əsas aminturşunu onların latın dilindəki adlarının baş və ya birinci üç hərfi ilə işarə edirlər. Məs., alanin – Ala və ya A, qlisin – Qli və ya G.

PEPTİD NƏDİR

Zülalın polimer molekulu aminturşu – muncuqların uzun zəncirlərdə birləşməsi hesabına əmələ gəlir. Onlar karboksil qruplarının və α-vəziyyətdə olan $-NH_2$ qruplarının hesabına kimyəvi rabitələr sapına düzülürlər.

Bu yolla əmələ gəlmiş birləşmələrə peptidlər deyilir; (–CO–NH–)-qrupuna *peptid qrupu*, karbon və azot atomu arasında yaranan rabitəyə *peptid rabitəsi* (həm də amid rabitəsi) deyilir. Aminturşuları peptid rabitəsi vasitəsilə birləşdirməklə çoxlu sayda aminturşu qalıqlarından ibarət peptidlər almaq olar. Belə birləşmələrə *polipeptidlər* deyilir. Zülal molekulunun polipeptid quruluşunu ilk dəfə 1902-ci ildə alman kimyaçısı Emil German Fişer sübut etmişdir.

Aminturşu zəncirlərinin uclarında amin və karboksil qrupları yerləşir: bu uclara N- və C- ucları deyilir. Polipeptidlərdə aminturşu qalıqları N- ucdan başlayaraq nömrələnir.

Zülal molekulunda aminturşu qalıqlarının ümumi sayı geniş aralıqda dəyişir. Belə ki, insan insulini 51 aminturşu qalığından, ana südündəki lizosim isə 130 aminturşu qalığından ibarətdir. İnsan hemoqlobinində hər biri 150 aminturşu qalığından ibarət 4 aminturşu zənciri mövcuddur. Elə zülallar vardır ki, bir zəncirində 3 min aminturşu qalığı vardır.

Zülalların molekul kütləsi 100 aminturşu qalığından ibarət kiçik zülallar üçün 11 min ətrafında, daha uzun zəncirli və ya bir neçə zəncirdən ibarət zülallar üçün isə 1 mln ətrafında dəyişir.

Belə bir sual meydana çıxır: müxtəlif funksiyalara və xassələrə malik zülallar cəmi 20 molekuldan necə əmələ gələ bilərlər? Təbiətin bu sirrinin cavabı asandır – hər bir zülal özünün təkrarolunmaz aminturşu tərkibinə və aminturşuların birləşmə ardıcıllığına malikdir ki, ona da zülalın *ilkin quruluşu* deyilir.



◄ Emil German Fişer.

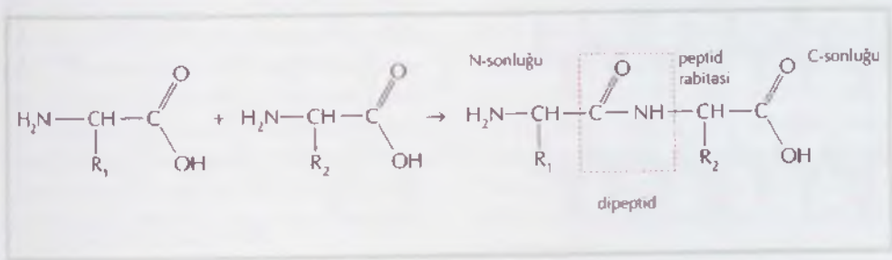
Zülalların molekul kütləsi bəzən daltonla (Da) ifadə olunur. Dalton – karbon vahidilə eyni olan kütlə vahidir.

SPİRALLAR VƏ LAYLAR

XX əsrin 50-ci illərinin əvvəllərində kimyəvi rabitənin təbiətinə dair tədqiqatlarına görə Nobel mükafatı ilə təltif olunmuş Amerika alimi Laynus Karl Polinq (1901-1994) və Rober Kori (1897-1971) ehtimal etdilər ki, zülalın aminturşu zəncirinin bəzi sahələri spiral şəklində burulmuşlar. Təcrübi metodların təkmilləşməsi nəticəsində (zülalların quruluşu rentgen şüalarının köməyilə öyrənilir) bir neçə il sonra bu dahiyanə fikir təsdiq edildi.

Həqiqətən də polipeptid zəncirləri çox vaxt sağ tərəfə burulmuş spiral əmələ gətirirlər. Bu zülal zəncirlərinin fəza tsiklinin ən aşağı səviyyəsidir. Burada aminturşu – muncuqların zəif qarşılıqlı təsirləri rol oynayır: müxtəlif peptid rabitələrinin C=O və N–H qrupları öz aralarında hidrogen rabitəsi əmələ gətirirlər.

Sən demə, Polinq və Korinin kəşf etdiyi spiralda hidrogen rabitəsi *i*-ci aminturşunun C=O qrupu ilə (*i* + 4)-cü aminturşunun N–H qrupları arasında, yəni bir-birindən dörd "muncuq" məsafədə yerləşən aminturşu qalıqları arasında yaranır. Bu hidrogen rabitələri spiralı bütövlükdə davamlı edir və α-*spiral* adlanır. Sonralar məlum oldu ki, α-spiral aminturşu zəncirlərinin son düzülüşü deyil.

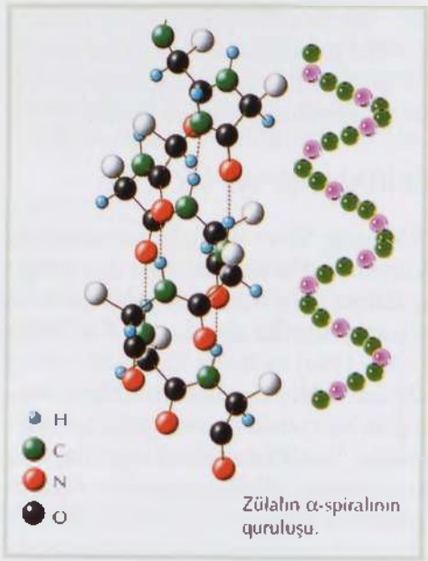


Laynus Karl Polinq.





Con Kouderi Kendryu.



Zülalın α-spiralının quruluşu.

AMİNTURŞULARIN "ADLARI"

Aminturşular, bir qayda olaraq, alındıqları mənbələrdən asılı olaraq tarixi adlara malikdir. Misal üçün, asparagin 1806-cı ildə asparaqus (mərəşüyüd) şirəsində tapılmışdır, qlutamin (*lat.* "gluten" – "yapışqan") turşusu buğda özəyində aşkar edilmişdir. Sistein (*yun.* "tsistis" – "kisə") ilk dəfə 1810-cu ildə sidik kisəsi daşlarında aşkar edilmişdir. Süd zülalı olan kafeinin tədqiqi zamanı tirozin (*yun.* "tiros" – "pendir") kəşf edilmişdir. Arginin (*lat.* "argentum" – "gümüş") ilk dəfə olaraq gümüş duzları şəklində alınmışdır. Qlisin (*yun.* "qlikis" – "şirin") şirin olduğu üçün belə adlandırılmışdır. "Leysin" yunan sözü olan "leykos" – "ağ"-dan törəmişdir: yumurta ağında bu geniş yayılmış aminturşularından biridir. Lizin öz adını yunan sözü olan "həllolma", "dağılma" mənasını verən "lizis"dən götürmüşdür. Bu turşu suda yaxşı həll olduğuna görə belə adlandırılmışdır. Bəzi aminturşular ipək liflərinin zülallarından alınmışdır. Bunlara histidin (*yun.* "histos" – "parça") və serin (*lat.* "sericus" – "ipək") misal ola bilər.

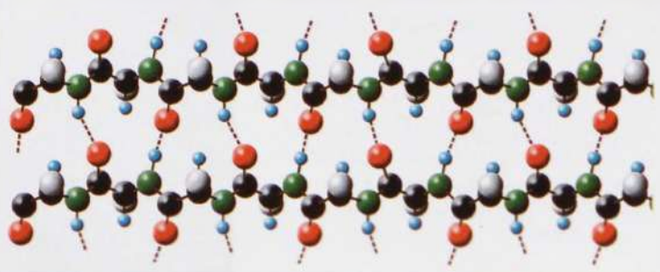
C=O və N–H qrupları arasında yaranan həmin hidrogen rabitələrinin hesabına polipeptid zəncirinin bir neçə fraqmentləri bir-birinə "yapışa" bilər. Nəticədə bütöv lay – β-*lay* əmələ gəlir.

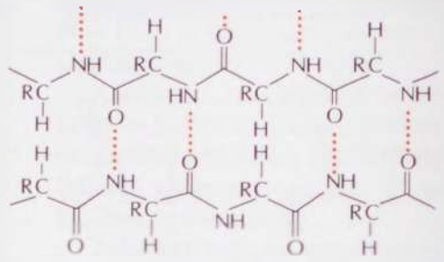
Əksər zülallarda α-spirallar və β-laylar növbələşirlər. Zülalın ayrı-ayrı hissələrinin fəza quruluşunu nəzərdə tutduqda zülal molekulunun *ikinci quruluşundan* danışılır.

ZÜLAL FƏZADA

Zülal molekulunun tam təsvirini almaq üçün birinci və ikinci quruluşların məlum olması kifayət etmir. Bu məlumatlar molekulun həcmi, forması haqqında və zəncirin ayrı-ayrı hissələrinin bir-birinə nəzərən necə yerləşdiyi haqqında aydın təsəvvürlər yaratmır. Ancaq bütün spirallar və laylar hansısa şəkildə fəzada yerləşir. Polipeptid zəncirinin ümumi fəza quruluşu zülalın *üçüncü quruluşu* adlanır.

Zülal molekulunun – mioqlobinin və hemoqlobinin ilk fəza modellərini XX əsrin 50-ci illərinin sonunda ingilis biokimyaçıları Con Kouderi Kendryu (1917-1997) və Maks Ferdinand Peruts (1914-2004) yaratmışlar. Bu zaman onlar rentgen şüaları ilə aparılmış təcrübələrin nəticələrindən istifadə etmişdilər. Zülalların quruluşu sahəsində apardıqları tədqiqatlara görə Kendryu və Peruts 1962-ci





Zülalın β-spiralının quruluşu.

ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Yüzilliyin sonlarında isə bir neçə min zülalın üçüncü quruluşu müəyyən edilmişdir. Zülalın üçüncü quruluşunun yaranmasında R-qruplar – aminturşuların yan zəncirləri aktivlik göstərirlər. Məhz onların sayəsində "aminturşu muncuqları" bir-birlərilə "yapışaraq" fəzada zəncirə müəyyən forma verirlər.

Canlı orqanizmdə zülallar həmişə sulu mühitdə olur. Əsas aminturşuların səkkizi isə qeyri-polyar R-qrupları saxlayırlar. Aydındır ki, zülal qeyri-polyar yan zəncirləri daxildə gizlətmək istəyir ki, onların su ilə təmasını məhdudlaşdırsın. Alimlər bunu hidrofob qarşılıqlı təsirin yaranması ("Canlının ən kiçik vahidi" məqaləsinə bax) kimi adlandırırlar.

Hidrofob qarşılıqlı təsirlərin hesabına polipeptid zənciri müəyyən forma alır, yəni üçüncü quruluş əmələ gəlir.

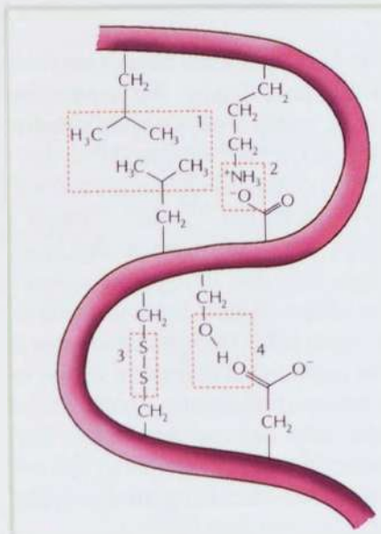
Zülal molekulunda digər qüvvələr də təsir göstərir. Əsas aminturşuların yan zəncirlərinin bir qismi müsbət, digər qismi isə mənfi yüklənmişdir. Mənfi yüklər müsbət yüklər tərəfindən cəzb olunduğundan, uyğun "muncuqlar" "yapışırlar". Elektrostatik qarşılıqlı təsirlər və ya *duz körpüləri* üçüncü quruluşu davamlı edən daha bir mühüm qüvvədir.

Yeddi əsas aminturşu polyar yan zəncirlərə malikdir. Onlar arasında da zülalın fəza quruluşunun yaranmasında böyük rol oynayan hidrogen rabitələri əmələ gələ bilər.

Sistein aminturşu qalıqları arasında çox vaxt (–S–S–) kovalent rabitələr əmələ gəlir. Bu rabitələr zülal zəncirinin ayrı-ayrı hissələrinin bir-birinə nəzərən necə yerləşdiyini fiksə edir. Belə rabitələrə *disulfid körpüləri* deyilir. Zülallarda belə qarşılıqlı təsirlərin sayı az olsa da, möhkəmliyinə görə onların tayı-bərabəri yoxdur.

NEÇƏ AMİNTURŞU ARDICILLIĞI MÖVCUD OLA BİLƏR?

Bu suala riyazi hesablama yolu ilə cavab vermək olar. İki müxtəlif A və B aminturşudan təşkil olunmuş peptid aminturşuların yerləşmə ardıcıllığından asılı olaraq yalnız iki izomer formaya – AB və BA-ya malikdir. Üç müxtəlif A, B və C aminturşulardan təşkil olunmuş peptidin isə artıq 6 izomeri (ABC, ACB, BAC, BCA, CAB, CBA), dörd müxtəlif aminturşudan ibarət peptidin isə 24 izomeri mövcuddur. Əgər peptidin tərkibində 20 müxtəlif aminturşu varsa, onda onun mümkün izomerlərinin sayı $2 \cdot 10^{18}$ olacaqdır.





Polipeptid zənciri üçüncü quruluşa çevrilmişdir.

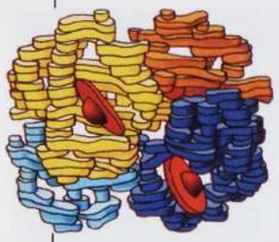
Zülal molekulunda zəif qarşılıqlı təsirlər:
1 – hidrofob qarşılıqlı təsir;
2 – duz körpüləri;
3 – disulfid körpüləri;
4 – hidrogen rabitələri.

ZÜLALLARIN FƏZA TƏŞKİLİNİN ALİ SƏVİYYƏSİ

Zülal molekulu bir yox, bir neçə polipeptid zəncirindən ibarət ola bilər. Hər bir belə zəncir müstəqil fəza quruluşlu – subvahiddir. Məs., hemoqlobin zülalı dörd subvahiddən ibarətdir. Bu subvahidlər düzgün tetraedrin təpələrində yerləşərək vahid molekul əmələ gətirir. Subvahidlər üçüncü quruluşlar davamlı edən qüvvələrin hesabına bir-birinə "yapışırlar". Bu qüvvələr hidrofob qarşılıqlı təsirlər, duz körpüləri və hidrogen rabitələridir.

Maks Ferdinand Peruts.





İnsan hemoqlobininin quruluşu.

▶ Yumurta zülalı bişirildikdə denaturasiyaya uğrayır.

Əgər zülal bir neçə subvahiddən ibarətdirsə, onda deyirlər ki, o *dördüncü quruluşa* malikdir. Belə quruluş zülal molekulunun fəzada təşkilinin ali səviyyəsidir. İlk üç səviyyədən fərqli olaraq dördüncü quruluş bütün zülallarda olmur. Məlum olan zülalların yarısı bu quruluşa malik deyil.

NƏ ÜÇÜN ZÜLALLAR İSTİDƏN QORXUR

Zülalın fəza quruluşunu təmin edən rabitələr asanlıqla dağılır. Biz uşaqlıqdan bilirik ki, yumurta qaynayanda yumurta zülalı bərkiyir, süd turşuyanda isə qatılaşır. Bu yumurtadakı albumin zülalının, süddə isə kazein (*lat.* "caseus" – "pendir") zülalının fəza quruluşunun dağılması hesabına baş verir. Belə proses *denaturasiya* adlanır. Birinci halda ona temperatur, ikinci halda isə turşuluğun artması (süddə yaşayan bakteriyaların fəaliyyətinin nəticəsi) səbəb olur. Denaturasiya zamanı zülal ona məxsus funksiyaları orqanizmdə yerinə yetirə bilmir (prosesin adı da elə buradan götürülmüşdür: *lat.* "denature" – "təbii xassələrdən məhrum etmək").

Denaturasiyaya uğramış zülallar orqanizm tərəfindən yaxşı mənimsənilir. Bu səbəbdən, qida məhsullarının termiki işlənməsində əsas məqsədlərdən biri zülalların denaturasiyasıdır.



FƏZA QURULUŞU NƏ ÜÇÜN LAZIMDIR

Təbiətdə demək olar ki, heç nə təsadüfi baş vermir. Əgər zülal fəzada müəyyən forma aldısa, deməli o, hansısa məqsədləri həyata keçirmək istəyir. Həqiqətən də "düzgün" fəza quruluşuna malik zülal orqanizmdə özünə aid olan funksiyaları həyata keçirə bilər. O bunu aminturşuların R-qruplarının köməyilə edir. Sən demə, R-qruplar təkcə zülalın "düzgün" fəza quruluşunu təmin etmir. R-qruplar digər üzvi və qeyri-üzvi molekulları birləşdirə bilər, kimyəvi reaksiyalarda, məs., katalizator kimi iştirak edə bilər.

Çox vaxt polipeptid zəncirinin fəza quruluşu müəyyən funksiyaları yerinə yetirmək məqsədi ilə fəzanın müəyyən nöqtələrində yan zəncirlər dəstini cəmləmək üçün lazım gəlir. Canlı orqanizmdə heç bir proses zülalların iştirakı olmadan baş vermir.

KÜRƏCİKLƏR VƏ SAPLAR

Bir çox zülallarda polipeptid zəncirlər fəzada kürəyə bənzər kip quruluşlar şəklində bükülmüşlər. Belə zülalları *qlobulyar* zülallar, zülal molekulunun özünü isə qlobula (*lat.* "qlobus" – "kürə") adlandırırlar. Qlobul-molekullara bütün fermentlər və antitellər malikdir.

Digər zülallar isə uzun liflər şəklində olduqları üçün onlara *fibrilyar* (*lat.* "fibra" – "lif") zülallar deyilir. Kallagen və keratin kimi uzunsov molekullara malik zülallar birləşdirici toxumaların tərkibinə daxildir. Kürə-zülallardan fərqli olaraq sap-zülallar suda həll olmur.



Zülal molekulunun mikrofotoşəkli.

SÜD VƏ SÜD TURŞUSU MƏHSULLARI

Süd yağın suda kolloid məhluludur. Mikroskop altında onun müxtəlifcinsli olması yaxşı görünür: rəngsiz məhlulda (zərdabda) yağ kürəcikləri üzür.

İnək südündə 3-6% yağ (əsasən bunlar qliserinin və doymuş karbon turşularının – palmitin və stearinin mürəkkəb efirləridir), 3%-ə qədər zülal, karbohidratlar, üzvi turşular, vitaminlər və mineral maddələr var.

Süddə kazein zülalı birləşmiş halda mövcuddur. Serin aminturşusuna kovalent birləşmiş fosfat qrupları kalsium ionları ilə duzlar əmələ gətirir. Südün turşuması zamanı bu duzlar parçalanır və kazein kəsmiyə bənzər kütlə şəklində ayrılır. İnsan mədəsində xüsusi fermentlərin təsiri ilə "kazeinin çürüməsi" baş verir. Çürümüş kazein çökür və tədricən orqanizmdən çıxarılır və bu səbəbdən yaxşı mənimsənilir. Kazein çox qidalıdır: onda insan üçün lazım olan bütün aminturşular var. Təmiz halda o, suda həll olmayan dadsız ağ tozdur. Ondan başqa süddə digər zülallar da, məs., laktalbumin də var. Qaynadılma zamanı bu zülal həll olmayan formaya keçərək, qaynadılmış südün səthində ağ təbəqə – qaymaq əmələ gətirir.

Südün tərkibindəki şəkər laktoza $C_{12}H_{22}O_{11}$ saxaroza ilə izomerdir. İnsan orqanizmində laktoza fermentinin təsirilə bu şəkər qlükoza və qalaktoza monosaxaridlərinə parçalanır ki, onlar da orqanizm tərəfindən yaxşı mənimsənilir. Bunun hesabına südəmər körpələr karbohidrat ehtiyatlarını yaradırlar. Maraqlıdır ki, əksər insanlarda (əsasən monqoloid irqinin nümayəndələrində) yetkin yaşlarda orqanizm laktozanı parçalamaq qabiliyyətindən məhrum olur. Həzm sistemindən keçən laktoza həzm olunmayaraq bəzi xəstəlik törədən bakteriyalar və mikroorqanizmlərin inkişafı üçün əlverişli mühitə çevrilir. Bu da ümumi halsızlığa gətirib çıxarır. Məhz bu səbəbdən Uzaq Şərq xalqları (yaponlar, çinlilər) praktik olaraq süd məhsullarından istifadə etmirlər.

Sənayedə süd termiki işləməyə məruz qalır ki, bunun da məqsədi mikroorqanizmlərin inkişafını məhv etmək və onun saxlama müddətini uzatmaqdır.

Bunun üçün süd pasterizə edilir, yəni 30 dəqiqə ərzində 65°C-də saxlanılır. Sonra isə 10-20 dəqiqə ərzində 71°C-də termiki işlənilir. Pasterizə ilə müqayisədə termiki işləmə zamanı qidalı maddələr, ilk növbədə, vitaminlər toxunulmaz qalır. Südün qaymağa və zərdaba ayrılmaması üçün onu homogenləşdirirlər – təzyiq altında kiçik deşiklərdən buraxılır. Bu zaman yağ kürəciklərinin ölçüləri kiçilir və südün özlülüyü artır.



Südün turşuması zülalın denaturasiyasına ən sadə misaldır.

Südün əksər hissəsi kərə yağın, pendirin, süd turşusu məhsullarının (kefirin, qatığın, xamanın) istehsalına sərf olunur.

Kefir almaq üçün süd qıcqırdılır – südturşusu bakteriyaları əlavə etməklə 20-25°C-də 8-10 saat saxlanılır. Bu bakteriyaların təsiri ilə laktoza süd turşusuna kimi parçalanır:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CH_3CH(OH)COOH.$$

laktoza — süd (2-hidroksipropan) turşusu

Məhz süd turşusu kefirə spesifik dad verir. Onun məhlulda toplanması ilə sərbəst halda ayrılmış kazeinin koaqulyasiyası (laxtalanması) baş verir. Ona görə də kefir süddən daha qatı olur. Laktozanın süd turşusuna qıcqırması spirtə qıcqırma ilə müşahidə edilir, bu səbəbdən kefirdə 0,03%-ə qədər alkoqol olur. Südturşusu məhlulunda, həmçinin xəstəlik törədici bakteriyaların inkişafını əngəlləyən və bununla da həzmi yaxşılaşdıran mikroorqanizmlər də mövcud olur.

Kəsmik də südün südturşusu bakteriyaları ilə qıcqırmasından alınır. Onun əsas tərkib hissəsi kazein zülalıdır.

Kərə yağı almaq üçün süd zərdabından südün tərkibinə daxil olan yağ kürəciklərini ayırmaq lazımdır. Bunun üçün südün daha yağlı üst qatını – qaymağı çalxalamaq lazımdır.

Kazein, həmçinin pendirin də tərkibinə daxildir. Pendir hazırlamaq üçün südə xüsusi bakteriyalar və fermentlər əlavə edilir, sonra isə bu qarışıq müəyyən temperatura qədər qızdırılır. Ayrılmış laxtaya yenidən fermentlər əlavə edib, yenə qızdırılır. Sonra qarışıq qəliblərdə xüsusi formalara salınıb altı aya qədər aşağı temperaturda (15°C-dən yuxarı olmamaqla) saxlanılır. Yetişmə zamanı fermentlərin təsirilə kazein polipeptidlərə və sərbəst aminturşulara parçalanır. Aminturşuların bir hissəsi havanın oksigenilə oksidləşərək ammonyaka, aldehidlərə, həmçinin ketoturşulara çevrilir ki, bunlar da pendirə xüsusi ətir verir.

FERMENTLƏRİN SİRRİ NƏDƏDİR

Hüceyrədə gedən bütün kimyəvi reaksiyalar zülalların xüsusi sinfi-fermentlərin hesabına baş verir. Onların digər katalizatorlarla müqayisədə daha effektli işləməklə reaksiyaların sürətini milyard dəfələrlə artırmağa imkan verən öz sirləri var.

Fərz edək ki, bir neçə dost heç cür görüşə bilmirlər. Onlardan biri dostları ad gününə dəvət etdikdə nəticə gözlətməyə qoymur: onların hamısı təyin olunmuş vaxtda bir yerdə olurlar.

Görüşün baş tutması üçün dostları təmasa istiqamətləndirmək lazım gəldi. Ferment də həmin işi görür. Onun molekulunda *əlaqələndirici mərkəzlər* mövcuddur. Bu mərkəzlərdə müəyyən tip kimyəvi reaksiyalar üçün (və yalnız onlar üçün!) qarşılıqlı təsirdə olan molekulların ayrı-ayrı hissələrini birləşdirə bilən "rahat kürsülər" – R-qruplar mövcuddur. Məs., əgər molekulların birində qeyri-polyar qrup varsa, əlaqələndirici mərkəzdə hidrofob yan zəncir yerləşir. Əgər molekulda mənfi yük varsa, ferment molekulunda onu müsbət yüklü R-qrupu gözləyir.

Nəticədə hər iki reagent molekulu fermentlə birləşərək bir-birinə yaxınlaşır. Bu azmış kimi kimyəvi reaksiyalara daxil olacaq maddələr fəzada reaksiyaya lazım olan şəkildə yönəlirlər. Bundan sonra katalizator rolunu oynayan fermentlər işə düşür. Fermentdə hər şey elə "düşünülüb" ki, R-qrupları-katalizatorları *aktiv mərkəzlər* adlanan hadisə yerinin yaxınlığında yerləşirlər. Reaksiya başa çatdıqdan sonra ferment məhsulların molekullarını "azadlığa buraxır" ("Fermentlər çox bacarıqlıdır" məqaləsinə bax).

İMMUNİTET HARADAN YARANIR

Zülallar orqanizmdə bir çox funksiyalar yerinə yetirirlər; məs., onlar hüceyrələri arzuolunmaz müdaxilələrdən müdafiə edir, onları zədələnmələrdən qoruyur.

Xüsusi zülallar – *antitellər* hüceyrəyə daxil olmuş bakteriyaları, virusları, yad polimer molekulları tanımaq və neytrallaşdırmaq qabiliyyətinə malikdir.

Ali onurğalılarda orqanizmi yad cisimlərdən *immun sistemi* qoruyur. O elə qurulmuşdur ki, orqanizmə "işğalçı" – antigenlər müdaxilə etdikdə antitellər istehsal olunur. Antitel molekulu antigenlə möhkəm birləşir: antitellərin fermentlərdə olduğu kimi əlaqələndirici mərkəzləri vardır. Mərkəzlərdə aminturşuların yan zəncirləri elə yerləşmişlər ki, bu tələyə düşən antigen antitelin "dəmir caynağından" yaxa qurtara bilmir. Antitellə



Antigen. Antitel.

▶ Antitelin təsir sxemi.

birləşdikdən sonra düşmən orqanizmdən xaric edilir.

Orqanizmə hər hansı bir infeksion xəstəliyin bakteriyalarını və ya törədici-virusların tərkibinə daxil olan az miqdarda polimer molekul daxil etmək olar. Orqanizmdə dərhal uyğun antitellər meydana gələcək. İndi artıq qana və ya limfaya düşən "əsl" mikrob bu antitellərin hücumuna məruz qalacaq və nəticədə xəstəliyə qalib gəlinəcək. İnfeksiyalara qarşı bu cür mübarizə çoxlarının sevmədiyi peyvənd vurulmasıdır. Onun köməyilə orqanizmdə infeksion xəstəliklərə qarşı immunitet yaranır.

HEMOQLOBİNDƏ DƏMİR NƏ ÜÇÜN LAZIMDIR

Təbiətdə elə zülallar vardır ki, onların tərkibində aminturşulardan başqa lipidlər, şəkər, metal ionları kimi digər komponentlər də var. Adətən bu komponentlər zülalın bioloji funksiyasının həyata keçməsində böyük rol oynayır. Belə ki, molekul və ionların bir orqandan digərinə daşınmasını qan plazmasının *nəqliyyat zülalları* həyata keçirir. *Hemoqlobin* zülalı (*yun.* "hema" – "qan" və *lat.* "globus" – "kürə", "kürəcik") qan hüceyrələrində – eritrositlərdə (*yun.* "eritos" – "qırmızı" və "kitos" – "hüceyrə") olur. O, ağ ciyərlərdən oksigeni toxumalara daşıyır. Hemoqlobin molekulunda *hem* adlanan Fe^{2+}-in üzvi molekulla kompleksi mövcuddur. Hemoqlobin dörd zülal subvahidindən ibarətdir və onların hər biri bir hemə malik olur.

Ağciyərlərdə oksigenin birləşməsində birbaşa dəmir ionu iştirak edir. Hər hansı subvahiddə olan dəmir ionuna oksigen birləşən kimi, o, zülal molekulunda öz yerini azacıq dəyişir. Dəmirin hərəkəti verilmiş subvahidin bütöv aminturşu zəncirinin hərəkətinə gətirib çıxarır ki,



Orqanizm antitellərin hesabına antigenləri sonradan məhv etmək üçün "kəməndə salmağa" imkan verir.

bu da onun üçüncü quruluşunun şəklini dəyişir. Özünə oksigen birləşdirməyən digər subvahid qonşuda nə baş verdiyini "hiss edir". Onun quruluşu da dəyişməyə başlayır. Nəticədə ikinci subvahid birincidən daha asan oksigeni birləşdirir. Üçüncü və dördüncü subvahidlərə oksigenin birləşməsi daha asan baş verir. Göründüyü kimi, subvahidlər bir-birlərinə kömək edir. Bunun üçün də elə hemoqlobinə dördüncü quruluş lazımdır. Karbon oksidi CO (sadə dildə dəm qazı) hemdə olan dəmirlə oksigendən yüz dəfələrlə möhkəm birləşir. Dəm qazı insan üçün ölümcüldür, çünki o, oksigenin hemoqlobinə birləşməsinə mane olur.

ZÜLALLAR HƏLƏ...

...Qida maddələridir. Bir çox bitkilərin (taxılın, qarğıdalının, düyünün və s.) toxumlarında qida zülalları vardır. Onlara yumurta zülalının əsas komponenti – albumin və südün əsas zülalı – kazein aiddir. İnsan orqanizmində zülali yeməklərin həzmi zamanı peptid rabitələrinin hidrolizi baş verir. Zülallar ayrı-ayrı aminturşulara parçalanır ki, orqanizm onlardan yeni peptidlər "tikir" və ya onları enerjinin alınmasında istifadə edir. Yunan sözü "peptos" da elə "həzmolunmuş" deməkdir. Maraqlıdır ki, peptidlərin hidrolizinə elə zülallar – fermentlər nəzarət edir.

MİSLİ QAN

Sakit okeanda Peru cərəyanının soyuq sularında *Dosidicus gigas* kalmarı yaşayır. Onun uzunsov bədəninin uzunluğu caynaqları ilə birlikdə 3,5 m, çəkisi isə 150 kq-a çatır. Onun güclü əzələləri suyu yanğınsöndürən şlanqın gücünə bərabər güclə kənarlaşdırır və bunun hesabına kalmar 40 km/saat sürətlə üzə bilir. Şahidlərin dediyinə görə kalmar 20 kq-lıq balığı kiçik hissələrə parçalayır. Bu vəhşi yırtıcı insan üçün də təhlükəlidir. Frenk Leynin "İlbizlər aləmi" kitabında deyilir ki, kalmarların yaşadığı yerlərdə suya düşmüş insan heç yarım dəqiqə də yaşaya bilmir.

Enerji əldə etmək üçün kalmara çoxlu oksigen lazımdır – saatda 50 l. Dəniz suyundan oksigen kalmarın bütün bədəni boyu mis saxlayan xüsusi zülalın – hemosianinin (*yun.* "hem" – "qan" və "kianos" – "mavi") köməyilə daşınır.

Qeyd edək ki, onurğalıların qanında oksigeni hemoqlobin zülalının tərkibinə daxil olan mürəkkəb molekulun – hemin dəmir atomları nəql edir. Qırmızı qan hüceyrələrinin – eritrositlərin içərisi onlarla doludur. Hemoqlobin molekulu dörd hem fraqmentindən ibarətdir ki, onların hər biri oksigen molekulu birləşdirə bilər. Hemoqlobindən fərqli olaraq hemosianda mis atomları birbaşa zülal molekulları ilə birləşmişdir. Bu zülal molekulları heç bir hüceyrənin daxilində olmur, əksinə, qanda sərbəst "üzürlər". Əvəzində hemosianinin bir molekulu 200 mis atomu birləşdirə bilər. Hemosianin çox qədim zülaldır. Onun quruluşu hemoqlobinə nisbətən daha sadə, özü isə o qədər də effektli deyil. Bununla belə, dəniz suyunda oksigenin miqdarının az olmasına baxmayaraq, hemosianin soyuqqanlı heyvanların toxumalarını oksigenlə yaxşı təmin edə bilir. Belə ki, lanqustun qəlsəmələrində oksigenin təzyiqi 7 mm c.st (930 Pa), toxumalarda isə 3 mm c.st təşkil edir; bu qazın lanqustun qanındakı qatılığı dəniz suyundakından 20 dəfə çoxdur.

Kalmarlardan başqa oksigen "mavi qanla" onayaqlı xərçəngkimilərdə də (omarlarda, qısaquyruqlarda, xırda dəniz xərçənglərində) daşınır. Hemosianin bütün beşayaqlı (səkkizayaqlı ilbizlər, kalmarlar, dəniz molyusku) molyusklarda, ilbizlərdə və hörümçəklərdə tapılmışdır. Dəniz daraqlarında, dəniz ilbizində və digər ikilaylı molyusklarda hemosianin yoxdur.

Hemosianinin qanda miqdarı müxtəlif ola bilər. Belə ki, səkkizayaqlı ilbizdə və qılıncquyruqluda (buğumayaqlı



Qan dövranını ingilis həkimi Uilyam Qarvey (1578-1657) 1619-cu ildə kəşf etmiş, amma ondan üç əsr sonra alman kimyaçısı Nobel mükafatı laureatı Hans Eygen Fişer (1881-1945) müəyyən etmişdir ki, qanın hemoqlobini qlobin zülalından və dəmir saxlayan kompleksdən – hemdən ibarətdir. Hemin tərkibi belədir: $C_{34}H_{12}O_4N_4FeOH$, onun xlorlu törəməsi hemin adlanır.

tipli dəniz heyvanı) bu zülalın miqdarı 100 ml qanda 10 q qədər olur ki, bu da insan qanındakı hemoqlobinin miqdarı ilə eynidir. Eyni zamanda azhərəkətli yeməli molyusku olan dənizqulağı *Haliotis tuberculatda* onun qatılığı 100 ml qanda 0,03 q olur. Bu da aydındır ki, heyvan nə qədər hərəkətli olarsa, enerji sərfiyyatını bərpa etmək üçün ona daha çox oksigen tələb olunur və onun qanında oksigen daşıyan zülalın miqdarı çox olmalıdır.

Hemosianin XIX əsrin 60-cı illərində kəşf edilmişdir. Bioloqlar müşahidə etmişdilər ki, başayaqlı molyusklarin qanı qəlsəmələrdən keçdikdən sonra mavi rəngə boyanır. 1878-ci ildə Belçika fizioloqu Leon Frederik (1851-1935) sübut etdi ki, mavi rəng oksigenin mis saxlayan zülalla reaksiyasının nəticəsidir. O bu zülalı Hemosianin adlandırmışdır. Hemosianin oksigeni itirdikdə hemoqlobindən fərqli olaraq rəngsizləşir. Qeyd olunasıdır ki, Frederik hemosianinin öyrənilməsinə dair işini bir gündə yekunlaşdırdı.

Hemosianindən misi ayırmaq çətin deyil. Bunun üçün zülalı oksigensiz şəraitdə birvalentli mis ionları ilə birləşə bilən reaktivlə işləmək kifayətdir. Bu üsulla həmçinin hemosianinin tərkibindəki misin miqdarını da təyin etmək olar. Misi itirmiş hemosianin oksigen daşımaq qabiliyyətini itirir. Yox, əgər zülal məhluluna Cu^+ ionlarını daxil etsək, hemosianin öz fizioloji aktivliyini yenidən bərpa edir. Bu yolla isbat edilmişdir ki, oksigen iştirakı olmadıqda hemosianində mis +1 oksidləşmə dərəcəsində olur. Bu qazın artığında isə metalın tədricən oksidləşməsi baş verir. Bu zaman həmişə hemosianinin birləşdirdiyi 1 oksigen molekuluna 2 mis atomu düşür. Bu hemosianinin heyvan aləmində daha çox yayılmış hemoqlobindən daha bir fərqidir. Qeyd edək ki, hemoqlobində dəmir atomları eyni qiymətlidir. Yəni, həm sərbəst hemoqlobində, həm də onun oksigenlə kompleksində dəmir +2 oksidləşmə dərəcəsinə malik olur.

...Hüceyrə və fizioloji aktivliyin tənzimlənməsində iştirak edir. Belə zülallara, qlükoza mübadiləsini tənzimləyən insulin hormonu, boy hormonu və bunlar kimi hormonlar aiddir.

...Orqanizmə hərəkət etmək və formanı dəyişmək imkanı verir. Buna əzələlərin təşkil olunduğu aktin və miozin zülalları cavabdehdir.

...Dayaq və müdafiə funksiyalarını həyata keçirir. Bioloji quruluşları birləşdirir və onlara möhkəmlik verir. Dəri tamamilə kollagen zülalından, dırnaqlar, tüklər və lələklər isə davamlı və həll olmayan keratindən təşkil olunmuşdur.



GENLƏRDƏ NƏ YAZILMIŞDIR

Zülallarda aminturşuların ardıcıllığı DNT molekulları vasitəsilə qorunan və irsi ötürülən genlər tərəfindən kodlaşdırılır ("İrsi məlumatların qoruyucusu. DNT" və "Genlərin təsir gücü" məqalələrinə bax). Zülalın fəza quruluşunu aminturşuların ardıcıllığı müəyyən edir. Belə çıxır ki, zülalların nəinki birinci, həmçinin ikinci, üçüncü və dördüncü quruluşları da irsi informasiyanın məzmununu tərtib edir. Nəticə etibarilə zülalların yerinə yetirdikləri funksiyalar da genetik olaraq proqramlaşdırılmışdır. Bu funksiyaların çoxluğu zülallara haqq verir ki, onlar əsas həyat molekulları adlansın. Bu səbəbdən zülallar haqqında məlumatlar nəsildən-nəslə ötürülən qiymətsiz xəzinə hesab olunur.

İnsanın bu üzvi birləşmələrə marağı gündən-günə artır. Bu gün artıq alimlər bir çox zülal molekulunun quruluşunu açmışlar. Alimlər həmçinin müxtəlif zülalların funksiyalarını aydınlaşdırır, quruluş və funksiya arasında asılılığı müəyyən etməyə cəhd göstərirlər.

Analoji funksiyaları yerinə yetirən zülalların oxşar və fərqli cəhətlərinin müəyyən edilməsi, təkamülün sirlərini daha dərindən başa düşməyə imkan verir.



At tükündə keratin zülalı var.

◄ Canlı orqanizm aminturşuların tam dəstini tərkibində zülallar və sərbəst aminturşular olan qidalarla alır.

BİOLOJİ YANACAQ. YAĞLAR

İLK TƏCRÜBƏLƏR

1811-ci ildə fransız kimyaçısı Lui Nikola Voklen laboratoriyaya qaxsımış yağ nümunəsi gətirmiş və öz tələbəsi Mişel Ejen Şevrelə (1786-1889) onu analiz etməyi tövsiyə etmişdir. Şevrel mahiyyətcə bu yeni mövzunun tədqiqilə məşğul olmuş və yağlar kimyasının banisinə çevrilmişdir.

O, ilk dəfə olaraq onların quruluşunu müəyyən etmiş, onların sabunlaşma prosesini öyrənmiş, həmçinin bir çox yağ turşularını sərbəst şəkildə almışdır.

Onun tədqiqatlarının başlanmasına qədər yağlar haqqında az məlumat var idi. XVII əsrdə alman alimi, ilk analitik-kimyaçılardan biri Otto Taxeni (1652-1699) belə bir hipotezlə çıxış etmişdir ki, yağların tərkibində "gizli turşu" vardır. Sonrakı yüzilliyin ortalarında fransız kimyaçısı Klod Jozef Joffrua (1685-1782) aşkar etmişdir ki, sabunun (onu yağın qələvilə bir yerdə qaynadılmasından

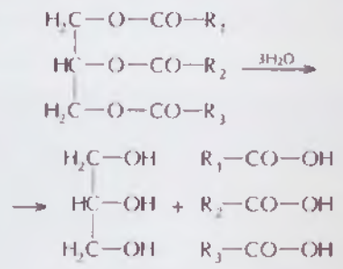


Oqüst Rodenin işi. Marselen Bertlonun büstü. Rodena Muzeyi. Fransa.



Karl Şeyelenin Stokholmdakı qəbirüstü abidəsi.

alırdılar) turşu ilə parçaladıqda yağlı-təhər kütlə əmələ gəlir. 1779-cu ildə isə İsveç kimyaçısı Karl Vilhelm Şeyele zeytun yağını nəm PbO ilə birlikdə qızdıraraq şirin dadlı maye maddə almışdır. Təcrübəni donuz yağı, kərə yağı və digər yağlarla təkrar edərək, o əmin oldu ki, onun aşkar etdiyi maddə həm bitki, həm də heyvan yağlarının əsas tərkib hissəsidir. Və alim onu "yağların şirin mənbəyi" adlandırmışdır. Bundan başqa, Şeyele yağların hidroliz məhsulları arasında əvvəllər məlum olmayan kimyəvi birləşmələr-monokarbon (yağ) turşuları aşkar etmişdir. "Yağların şirin mənbəyinin" və ya Şevrelin adlandırdığı qliserinin (*yun.* "qlikis" – "şirin") formulunu 1854-cü ildə fransız kimyaçıları Marselen Bertlo və Şarl Vürs müəyyən etmişlər. Sən demə, bu üçatomlu spirtdir $HO–CH_2–CH(OH)–CH_2–OH$, yəni üç hidroksil qrupu saxlayan üzvi birləşmədir. Və hər bir hidroksil qrupu karbon turşusunun qalığını birləşdirməklə mürəkkəb efir – qliserid əmələ gətirir. Əgər bu zaman hər üç hidroksil qrupu reaksiyaya girirsə, onda triqliseridlər əmələ gəlir. Məhz elə yağlar və piylər əsasən onlardan ibarətdir. Hidroliz zamanı onlar qliserinə və sərbəst turşulara parçalanırlar:



harada ki, R_1, R_2, R_3 – karbohidrogen radikallarıdır. Bu radikallar yağların xarici görkəmini, həmçinin fiziki və kimyəvi xassələrini müəyyən edir.

Əgər karbohidrogen zəncirləri uzundursa və onlarda ikiqat rabitələr yoxdursa və ya azdırsa, bərk maddələr (otaq temperaturunda) alınır, məs., donuz piyi, qoyun piyi, palma yağı. Məsələ orasındadır ki, uzun karbohidrogen zəncirləri böyük elastikliyə malikdir və bu yağ molekullarında kristallar əmələ gətirməklə qablaşmağa imkan verir. İkiqat rabitələr karbohidrogen zəncirlərinə kip qablaşmağa imkan vermir və bu səbəbdən günəbaxan yağı mayedir.

1854-cü ildə Marselen Bertlo əks reaksiyanı, yəni qliserin və karbon turşularından yağlara bənzər birləşmələri sintez etməyə nail oldu. Kimyaçılar buna "əks sintez" deyirlər ki, onun köməyilə yeni maddələrin quruluşunu düzgün isbat etmək olur.

n	Turşunun adı	Təbii mənbəyi
11	Undisilin	—
12	Laurin	Dəfnə yağı
13	Tridesil	—
14	Miristin	Miristin bitkilərinin yağı (məs., ceviz)
15	Pentadesilin	—
16	Palmitin	Palma yağı (kokos qozunun içindən)
17	Marqarin	—
18	Stearin	Piy və digər bərk yağlar (*yun.* "stear" – "piy")
19	Nonadesilin	—
20	Araxin	Yer qozunun – araxisin yağı
21	Geneykozan	—
22	Beqen	Beqen yağı (bəzi bitkilərin toxumlarından)
23	Trikozan	—
24	Liqnoserin	Fıstıq ağacının qətranı (*lat.* "lignum" – "ağac")
25	Pentakozan	—
26	Serotin	Arı mumu (от *лат.* "cera" – "mum")
27	Heptakozan	—
28	Montan	Dağ mumu (от *лат.* "mons [montis]" – "dağ")
29	Nanakozan	—
30	Melissin	Arı mumu (*yun.* "melissa" – "şan", "bal")

CÜT, YOXSA TƏK?

Zəncirdə *n* sayda karbon atomu saxlayan doymuş yağ turşularının adlarına nəzər yetirsək, qəribə bir şey alınar: $n > 10$ olan və cüt sayda karbon atomları saxlayan karbon turşuları rast gəlindiyi və ya alındığı mənbələrə uyğun tarixi adlara malikdir. Tək sayda karbon atomları saxlayan turşuların adları (marqarin turşularından başqa) uyğun karbohidrogenlərdə olduğu kimi, yunan və latın dilindəki sayların adından götürülmüşdür; məs., undesilin sadəcə "onbir" deməkdir (*lat.* "undecim" – "onbir").

Təbii yağ turşularının mənbəyi.



Yağ, kapron, marqarin, stearin turşuları.



MARQARİN TURŞUSU – ŞEVRELİN SƏHVİ?

Hamımıza məlum olan marqarin adını yunan sözü olan "marqarin" – mirvaridən götürmüşdür. Bu adı hələ marqarinin alınmasından 50 il əvvəl Mişel Ejen Şevrel fikirləşmişdir. Müxtəlif yağlarla işləyərkən (keçi yağı, suiti yağı və s.) alim yeni kimyəvi birləşmələr – monokarbon turşuları almış və dərhal onlara ad vermişdir. Onlardan bəziləri bu günə kimi qalmamış, bəziləri isə məsələn olein, stearin, hamı tərəfindən qəbul edilmişdir.

İşin lap əvvəlində Şevrel donuz yağından turşu almış və ona marqarin (çox ehtimal ki, kürə şəklində alınmış maddə ona mirvarini xatırladırdı) adı vermişdir. Alimin nüfuzu o qədər böyük idi ki, yarım əsr onun tədqiqatlarının nəticələrini heç kim şübhə altına almadı. Marqarin turşusuna təbiətdə ən çox yayılmış yağ turşusu kimi baxdılar. Onun formulu $C_{16}H_{33}COOH$ kimi qəbul olunmuşdur. Lakin 1857-ci ildə laboratoriyada bu tərkibdə turşu sintez edilmiş və o, Şevrelin "marqarin turşusundan" fərqlənirdi. Ona maraq bir neçə on illiklər ərzində itmişdir: süni yolla kiçik miqdarda alınmış turşu kimə lazım idi. Halbuki, təbii yağlardan ona bənzər turşuları tonlarla almaq olardı.

Şevrelin səhvinin səbəbi XX əsrin ortalarında aydın oldu. Sən demə, o palmitin ($C_{15}H_{31}COOH$) və stearin ($C_{17}H_{35}COOH$) turşularının eyni miqdarlarından ibarət qarışıq alıbmış. Bu qarışığın bəlası onda idi ki, onu hətta təkrar kristallaşma yolu ilə belə tərkib hissələrinə ayırmaq olmur: hər dəfə eyni tərkibli və sabit ərimə temperaturlarına malik kristallar çökür. Belə qarışıqlara evtektik qarışıqlar (*yun.* "evtektos" – "asan əriyən") deyilir. Əgər bunlar nəzərə alınmasa, onda kimyəvi analizin nəticələrinə görə maddənin orta molekul formulu – $C_{16}H_{33}COOH$ olacaqdır. Vəziyyət aydınlaşdıqdan sonra kimya məlumat kitablarında "Təbiətdə marqarin turşusu tapılmamışdır" yazmağa başladılar. Lakin əhvalat bununla bitmədi. 1947-ci ildə bir qrup Amerika kimyaçılarının nəşri meydana çıxdı. Orada qeyd olunurdu ki, bərbərxanalardan yığılmış 45 kq tükdən qaynayan efir vasitəsilə 200 qrama yaxın müxtəlif yağ turşularından ibarət qarışıq alınmışdır. Onun mükəmməl ayrılması zamanı 17 karbon atomu saxlayan turşu alınmışdır. Bu turşu qarışığın 6%-ni təşkil edirdi.

1954-cü ildə marqarin turşusunu qoyun piyindən aldılar. Onun orada miqdarı 1,2% olsa da, ən başlıcası o idi ki, o, mövcud idi. Sonrakı ildə tək sayda karbon atomları saxlayan yağ turşularını köpək balığının qara ciyərindən, sonra Kanada qoyununun piyindən və nəhayət, süd yağından alırlar. Deməli, kərə yağda və marqarin yağında az da olsa marqarin turşusu var.

Göründüyü kimi, marqarində marqarin turşusunun olması sualına cavab tapmaq üçün kimyaçılar çox uzun və keşməkeşli yol qət etmişlər.



Piter Rubensin çəkdiyi şəkildəki üç xanım qamətlərinə görə müasir dəbdən çox uzaqdırlar.

Bu onunla izah edilir ki, təbii yağlar bəzi istisnaları nəzərə almasaq, cüt sayda karbon atomu saxlayan turşulardan əmələ gəlmişlər. Bu turşuların orqanizmdə sintezinin xüsusiyyətlərilə əlaqədardır. Sintez prosesi qaraciyərdə, bağırsaq divarlarında, sümük iliyində, ağciyər toxumalarında baş verir. Sintez sirkə turşusunun ($n = 2$) törəməsindən başlayır və çevrilmələr nəticəsində hər dəfə ona 2 karbon atomu birləşir. Və nəticədə bir qayda olaraq cüt sayda karbon atomu saxlayan şaxəsiz zəncirlər əmələ gəlir. Lakin çox nadir hallarda yağ turşularının biosintezi propion turşusunun ($n = 3$) törəməsindən başlayır: bu zaman tək sayda karbon atomu saxlayan turşular sintez olunur.



YAĞLAR, ENERJİ VƏ QİDA

Zülallar və karbohidratlarla yanaşı, yağlar insan qidasının əsasını təşkil edir. Onlar ən effektli enerji mənbələridir: orqanizm hüceyrəsində yağların 1 q-nın oksidləşməsi nəticəsində 9,5 kkal (40 kC) enerji ayrılır. Bu zülallardan və karbohidratlardan alınan enerjidən 2 dəfə çoxdur. Müqayisə üçün 1 q benzin yandıqda 42 kC, 1 q daş kömür yandıqda 31 kC, 1 q quru odun yandıqda isə 1,5 kC enerji verir. Odur ki, tam hüquqla, yağı yüksək kalorili "yanacaq" adlandırmaq olar. Hətta insan yatanda belə ona, enerji sərfiyyatını bərpa etmək üçün (əsas mübadilə) hər saatda 350 kC enerji tələb olunur: təxminən 100-vatlıq elektrik lampasının gücü də elə bu qədərdir.

Yağlı yeməkləri hələ qədimdən vardövlət və imkanla bağlayırdılar. Orta əsr məclislərində əsas yemək yağlı ət idi. V.İ.Dalın lüğətinə görə qədim Rusiyada dolu və sağlam insanlara, məhsuldar sahələrə və çöllərə yağlı deyirdilər. Rubensin rəsmlərində gözəlliyi, zənginliyi və var-dövləti tərənnüm edən yağlı fiqurlara rast gəlmək olar. Zaman keçdikcə zövqlər də dəyişir: XXI əsrin astanasında gözəllik və sağlamlıq etalonu yüz illər bundan əvvəl olduğu kimi yağlı deyil, əksinə, qamətli və idmançı bədənləri hesab edilir.

YAĞLAR NECƏ MƏNİMSƏNİLİR

Alimlər uzun müddət yağların orqanizm tərəfindən necə mənimsənildiyini başa düşmürdülər. XX əsrin 60-cı illərində, Amerika firması olan "Procter&Gamble"-in əməkdaşları Fred Matson və Robert Volpenheym müəyyən etdilər ki, yağlar həzm yollarında hidrolizə uğrayırlar. Lakin hidroliz axıra kimi getmir. Triqliserid molekulundakı iki kənar efir rabitələri suyun təsirilə qırıldığı halda mərkəzi rabitə toxunulmaz qalır. Hidroliz artıq mədədə xüsusi ferment – lipazanın təsirilə başlayır. Bu ferment uşaqlarda daha çoxdur. Sonra mədəaltı vəzinin ifraz etdiyi lipaza işə qoşulur. Mədədən yağ dövri olaraq yoğun bağırsağa atılır. Bu proses hidroliz məhsulları – monoqliseridlər və yağ turşuları ilə tənzimlənir. Onlar növbəti yağ porsiyasını buraxmaq və ya bağırsaqlarda həzmin asan getməsinə görə mədədə saxlanmasını təmin etmək üçün mədəyə yeni "siqnal" göndərir. Bu siqnalların necə verilməsi hələ məlum deyil. Yağlı yeməkdən sonra yaranan uzunmüddətli toxluq hissi ("dolu mədə") yağların mədədən bağırsağa gec keçməsilə əlaqədardır.

Lipaza yağlarda həll olmur. Bu səbəbdən hidroliz reaksiyası sulu məhlulla əhatə olunmuş yağ hissələrinin səthində gedir. Qaraciyərin ifraz etdiyi öd və ya öd turşuları toxunma səthini artırmağa kömək edir. Onların iştirakında yağ kiçik damcılara bölünür və lipaza onların öhdəsindən asanlıqla gəlir.

Sonra isə hidroliz məhsulları – monoqliseridlər və yağ turşuları bağırsaq hüceyrələrinin divarlarından qana keçirlər. Divarlar yalnız sulu məhlulları keçirirlər. Ona görə də yağ turşuları və monoqliseridlər, həmçinin öd turşuları xüsusi aqreqatlara – mitsellalar şəklində yığılır ("Bu sehrli kolloidlər" məqaləsinə bax). Onlar bağırsaq hüceyrələrinə daxil olaraq orada triqliseridlər əmələ gətirirlər. Bu triqliseridlər xaricdən zülal ilə örtülmüş kiçik yağ damcıları şəklində birləşirlər. Belə şəkildə onlar qan axını ilə orqanizm boyu daşınırlar.

İNSANA HANSI YAĞDAN VƏ NƏ QƏDƏR LAZIMDIR

Qidada yağların rolu çox vaxt birtərəfli izah edilərək, onun yalnız enerji mənbəyi olduğu göstərilir. Lakin yağlar digər funksiyaları da yerinə yetirir. Yağlar termoizolyator rolunu oynayır, hüceyrə komponentlərinin, o cümlədən membranların tərkibinə daxil olur, bir çox bioloji prosesdə iştirak edən və orqanizm üçün vacib olan xüsusi birləşmələrin – prostaqlandinlərin sintezində istifadə olunur. Yağsız qidaların qəbulu mərkəzi əsəb sisteminin və immunitetin zəifləməsinə səbəb olur.

Yağlar praktiki olaraq bütün qida məhsullarında olur. O, hətta az miqdarda kartofda (0,4%), çörəkdə (1-2%) olur. Süddə əgər o, xüsusi olaraq yağlaşdırılmamışdırsa 2-3%, yavan ətdə isə 33%-ə qədər yağ olur. Bütün bunlara gizli yağ deyilir ki, o da məhsulda ayrı-ayrı kiçik hissəciklər şəklində mövcud olur. Yağlara təmiz halda piylər, kərə və bitki yağı, marqarin də aiddir.

Uzun müddət saxladıqda yağlar xarab olur – qaxsıyır. Havanın, işığın və mikroorqanizmlərin təsiri nəticəsində sərbəst yağ turşuları və onların çevrilmə məhsulları alınır ki, onlar da pis qoxuyur və dadır. Yağların saxlanma müddəti aşağı

NƏ ÜÇÜN DƏVƏLƏR DÖZÜMLÜDÜR

Məlumdur ki, dəvə susuz ay yarım yaşaya bilər. Əvəzində o suyu onun güvəcində olan piy ehtiyatlarının (120 kq qədər ola bilər) oksidləşməsi yolu ilə əldə edir. Əgər hesab etsək ki, piy qliserinin və ən geniş yayılmış stearin turşusunun mürəkkəb efiridir, onda onun tam oksidləşməsi zamanı 133 kq su ayrılar: $2S_{57}N_{110}O_6 + 163O_2 = 114SO_2 + 110N_2O$! Bu zaman dəvələr çoxlu enerji əldə etdiyindən çox dözümlü olur. Yeri gəlmişkən, su içməyə məhdudiyyət qoymaqla insan artıq piydən azad ola bilir. Çünki bu zaman orqanizm suya olan ehtiyacını bədəndə olan piyin oksidləşməsi hesabına bərpa edir.

ŞİRİN YAĞLIDAN NƏ İLƏ YAXŞIDIR

Fizioloqlar müəyyən etmişlər ki, adi yükləmədən 10 dəfə çox yüklənən, fiziki işlə məşğul olan insan yağ pəhrizi saxlayırsa, artıq saat yarımdan sonra gücdən düşür. Karbohidrat pəhrizini gözləyən insan isə belə yüklənməyə 3-4 saat tab gətirə bilir. Sən demə, enerjinin yağlardan alınması çox uzun prosesdir. Bu yağların az reaksiya qabiliyyətli olması ilə əlaqədardır. Karbohidratlar yağlara nisbətən az enerji versələr də, onlar bunu tez edirlər. Ona görə də, hər hansı ağır fiziki işlə məşğul olmazdan əvvəl yağlı deyil, şirin qida ilə qidalanmaq lazımdır.

ŞOKOLAD

Şokoladın əsas tərkib hissəsini kakao paxlalarından alınmış yağ təşkil edir. Bu ağacın meyvələri Avropaya Amerikadan Xristofor Kolumb tərəfindən gətirilmişdir. Asteklər onları xüsusi "çokoatl" ("acı su") içkisinin hazırlanmasında istifadə edirdilər. "Şokolad" sözü də elə buradan yaranmışdır.

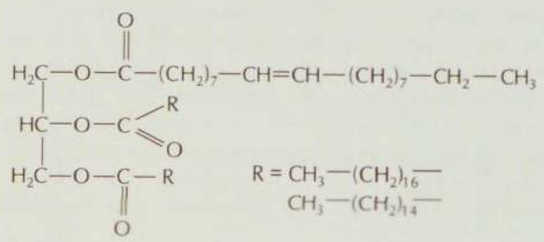
Bu gün kakao plantasiyalarına nəinki Amerikada, həmçinin Afrika və Asiyada da rast gəlmək olar. Meyvələrin emalı texnologiyası isə çox çətindir. Əvvəlcə gündə qurudulmuş kakao – paxlaları xüsusi maşınlarla və ya ayaq dabanları ilə qabıqdan çıxarılır (Atlantik okeanı xalqlarında bu proseduraya "kakao rəqsi" deyirlər). Dəyirmanlarda kakao-paxlaları üyüdülür, sonra isə sıxılaraq ondan kakao-yağı ayrılır. Orta hesabla kakao-paxlaları 53-57%-ə qədər yağ saxlayır. Preslənmədən sonra qalan qalıq 20%-ə qədər yağ saxlayır. Ondan kakao-tozu düzəldilir. Alınmış kakao yağını təmizləyir və şokolad istehsalında istifadə edirlər.

Əksər bitki yağları otaq temperaturunda maye haldadır. Kakao-yağı isə normal şəraitdə bərkdir. Onun digər bir xüsusiyyəti də vardır. Bir qayda olaraq yağlar müəyyən ərimə temperaturuna malik olmurlar: qızdırıldıqda onlar yumşalırlar. Kakao-yağı isə istisnalıq təşkil edir: o təxminən 34°C-də kiçik temperatur intervalında əriyir. Hamı bilir ki, yaxşı "şokolad əldə deyil, ağızda əriyir". Həqiqətən də ərimə temperaturuna kimi qızdırıldıqda, o kövrəkliyini itirmir, ağıza düşən kimi isə asanlıqla əriyir.

Kakao-yağının kiçik temperatur intervalında əriməsi onunla bağlıdır ki, onun tərkibinə oxşar maddələrin- olein $C_{17}H_{33}COOH$, stearin $C_{17}H_{35}COOH$ və palmitin $C_{15}H_{31}COOH$ turşularının qliseridləri daxildir.

Şokolad istehsalı sadə texnoloji prosedur deyil. Belə ki, kakao yağını əmələ gətirən maddələrin molekulları bərkimə zamanı altı müxtəlif üsulla qablaşa bilərlər.

Yalnız onların müəyyən qablaşması zamanı kifayət qədər möhkəm kristal quruluş əmələ gəlir və yağ





34°C-də əriyir, lazımi quruluşlu kakao-yağını almaq üçün şirniyyatçılar aşağıdakı kimi edirlər: ərimiş şokoladı tədricən kristallaşmanın başlamasına kimi soyudub, sonra yenidən 34°C-dən bir az aşağı temperatura qədər qızdırırlar. Əmələ gəlmiş kütlənin davamlılığının artırılması məqsədilə ona *emulqatorlar* – adətən *lesitin* (*fosfolipidlər* sinfinə aid olan maddəni – qliserinin karbon turşuları və ortofosfat turşusu ilə əmələ gətirdiyi efirləri) qatırlar.

Çox vaxt şokolad plitələrini uzun müddət saxladıqda, onlar ovulur və ya boz rəngli kifə bənzər təbəqə ilə örtülür. Lakin bu o demək deyil ki, şokolad yararsızdır: onun kimyəvi tərkibi dəyişmir. Sadəcə kakao yağı başqa modifikasiyaya keçmişdir (və ya şəkər kristalları üzə çıxmışdır).

Adətən şokoladın tərkibində kakao olur ki, o da ona tünd rəng verir. Ancaq ağ şokoladda kakao olmur. Südlü şokoladın inqrediyentləri arasında quru süd və qaymaq olur. Ucuz şokolad sortlarının hazırlanması zamanı kakao yağının kristallaşmasının lazımi temperatur rejimi gözlənilmir və o, müxtəlif modifikasiyalar qarışığı şəklində bərkiyir. Belə şokoladın ovulmaması üçün ona çoxlu miqdarda emulqator qatırlar. Bəzən şirniyyat sənayesində kakao yağının yerinə daha ucuz bərk yağlardan – kokos və palma yağından istifadə edirlər. Ancaq bu yolla alınmış məhsulları şokolad adlandırmaq olmaz.

temperaturda və konservantların – çox vaxt xörək duzunun iştirakında artır.

Dünyada hər il on milyonlarla ton yağ istehsal olunur. Onların üçdə ikisi qidaya gedir, qalan hissəsi texniki məqsədlər üçün istifadə edilir.

Düzgün qidalanma zamanı insanın istifadə etdiyi yağların üçdə biri maye bitki yağları olmalıdır. Onların tərkibində ikiqat rabitəsi olan doymamış karbon turşuları olur. Onlardan ən geniş yayılmışı olein turşusudur (*lat.* "oleum" – "yağ") $CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$. Ən vacibləri tərkibində bir neçə ikiqat rabitələr olan polidoymamış turşulardır: iki ikiqat rabitəli linol turşusu $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$, üç ikiqat rabitəli linolen turşusu $CH_3–(CH_2–CH=CH)_3–(CH_2)_7–COOH$ və dörd ikiqat rabitəli araxidon turşusudur $CH_3–(CH_2)_3–(CH_2–CH=CH)_4–(CH_2)_3–COOH$. Məhz, onlar daha çox bioloji aktivliyə malikdir. Orqanizm bu turşuları sintez edə bilmədiyindən onları hazır vəziyyətdə qida vasitəsilə əldə etməlidir (vitaminlər kimi). Aminturşular kimi polidoymamış yağ turşuları "əvəz oluna bilinməyən" adlandırılmışdır.

Yağlarda digər xeyirli komponentlər də var. Belə ki, bitki yağları, xüsusilə də günəbaxan yağı tokoferolla (E vitamini) zəngindir. Onlarda həmçinin β-sitosterin də var. Bu birləşmə xolesterinlə antaqonizm təşkil edir. Qeyd edək ki, xolesterin qan damarlarının daxili divarlarında yığılaraq ateroskleroz xəstəliyinə səbəb olur. Kərə yağında, xüsusilə də "yay" südündən alınmışında, narıncı-sarı rəngli β-karotin (A vitamininin sələfi hesab edilir) olur. Bu səbəbdən təmiz (qarışığı olmayan) bitki yağları rəngsiz, kərə yağı isə sarı rəngdə alınır. Təmizlənməmiş bitki yağlarında xeyirli maddələrdən – fosfolipidlərdən ibarət çöküntü əmələ gəlir.

Son zamanlar süni yağların sintez metodları işlənib hazırlanmışdır. Bu metodlarda yağ turşularının qalıqları qliserinlə deyil, bir neçə hidroksil qrupu saxlayan birləşmələrlə (məs., adi şəkər) birləşmişdir. Sən demə, lipaza süni yağları parçalaya bilmədiyi üçün onlar bağırsaq hüceyrələrinə daxil ola bilmir və həzm olmur. Bunun üçün isə təbiət başqa bir ferment yaratmamışdır, çünki o buna oxşar hadisə ilə rastlaşmamışdır. Tərkibində 6-8 yağ turşusu qalıqları olan süni yağ diyetik məhsulun – olestranın əsasını təşkil edir. Onun hazırlanmasında bitki yağlarından alınmış olein turşusundan istifadə edilir. Dadına görə o, "əsl" yağdan heç də fərqlənmir və uğurla bişirmə və qızartmada istifadə oluna bilər.

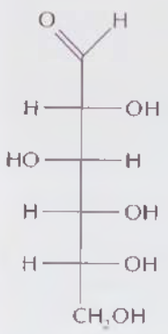
ŞİRİN MADDƏLƏR. KARBOHİDRATLAR

Üzvi birləşmələrin sonsuz aləmində demək olar ki, karbon və sudan ibarət, yəni ümumi formulları $C_n(H_2O)_m$ olan birləşmələr mövcuddur. Onlar elə belə də adlanırlar – karbohidratlar.

Sadə karbohidratlar (monosaxaridlər) kimyəvi baxımdan hidroksil və karbonil qrupları saxlayan (aldehidospirtlər, ketospirtlər) üzvi birləşmələrdir.

Sadə karbohidratlardan daha mürəkkəb molekullar – disaxaridlər (iki monosaxarid həlqəsindən ibarətdir) və polisaxaridlər (onların molekullarında belə həlqələr daha çoxdur) əmələ gəlir. Disaxaridlərin və polisaxaridlərin tərkibini artıq $C_n(H_2O)_m$ formulu ilə vermək olmaz, lakin adəti olaraq onları da karbohidratlara aid edilir. Onların çoxu şirin dada malik olduqları üçün onlara həm də *şəkərlər* deyilir.

Əksər şəkərlərin adı *-oza* şəkilçisi ilə bitir.



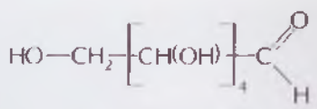
D-qlükoza.

MONOSAXARİDLƏR

Hər bir monosaxarid molekulu bir neçə hidroksil qrupu və bir karbonil qrupu saxlayır. Əksər monosaxaridlər suda çox yaxşı həll olan rəngsiz kristallik maddələrdir. Əksər monosaxaridləri məhluldan kristallar şəklində ayırmaq olmur, çünki onlar müxtəlif izomer formalardan ibarət özlü məhlullar (*siroplar*) əmələ gətirir.

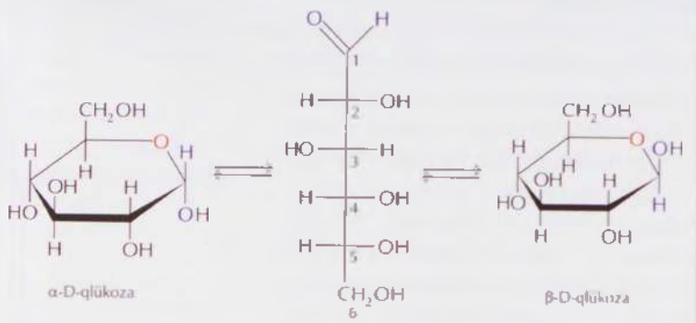
Ən məşhur monosaxarid – üzüm şəkəri və ya qlükozadır $C_6H_{12}O_6$ (*yun.* "qlikis" – "şirin"). Qlükoza aldehidospirtlər sinfinə – hidroksil və aldehid qrupları saxlayan birləşmələrə aiddir. Qlükoza molekulunda beş hidroksil qrupu və bir aldehid qrupu vardır. Aldehid qrupunun olmasını "gümüş güzgü" reaksiyası ilə isbat etmək olar.

Qlükozanın formulu qısa şəkildə aşağıdakı kimi göstərilir:



XVI əsrdə qamışdan şəkərin hazırlanması. Qədim qravüra.





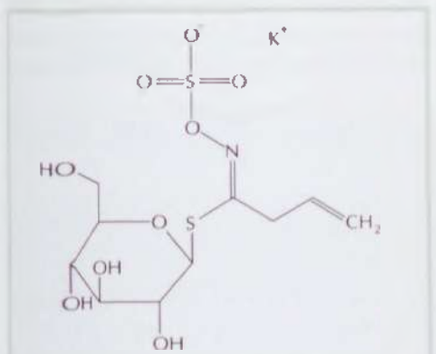
Bu yazılış qlükozadan başqa həm də onun izomerlərini də (allozanı, altrozanı, mannozanı, qulozanı, qalaktozanı, talozanı) nəzərdə tutur. Bu izomerlər birbirlərindən müxtəlif karbon atomlarına birləşmiş OH-qruplarının və hidrogen atomlarının fəzadakı vəziyyətinə görə fərqlənir. Fəzada qrupların vəziyyətini nəzərə alsaq, onda formulu düzgün olaraq aşağıdakı çərçivədə göstərilmiş sxemdəki kimi olacaq.

Qlükoza (həmçinin onun istənilən yeddi izomerindən biri) bir-birinin güzgü əksi olan iki optiki izomer şəklində – *D*- və *L*- formalarda mövcud ola bilər ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsinə bax). Təbiətdə yalnız *L*-formada olan aminturşulardan fərqli olaraq təbii birləşmələrdə qlükozanın yalnız *D*-izomerinə rast gəlinmişdir.

Qlükozanı tədqiq edən alimlər, xüsusilə də Emil German Fişer belə bir nəticəyə gəlmişdilər ki, qlükozanın təbiətdə olan əksər molekulları aldehidospirt formasında deyil, *yarımasetal* formasında olur. Yarımasetallar molekulun aldehid qrupu ilə hidroksil qrupunun (qlükozada beşinci hidroksil qrupunun) qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn tsiklik törəmələrdir.

D- (və ya *L*-) qlükozanın yarımasetalları iki izomer formada mövcud ola bilər. Bu izomerlər əvəzedicilərin qarşılıqlı vəziyyətlərinə görə fərqlənir, məs., α-*D*-qlükoza və β-*D*-qlükoza (onlara anomerlər də deyilir). Tədqiqatlar göstərir ki, kristal halda *D*-qlükoza molekulları yalnız asetallar şəklindədir, məhlulda isə 0,024% maddə molekulu aldehidospirt formasında mövcud olur (belə məhlulda yarımasetalların 36%-i α-formada 64%-i isə β-formada mövcud olur). Maraqlıdır ki, *D*-qlükozanın suda məhlulundan həmişə α-izomerin kristalları, isti sirkə turşusu məhlulundan isə β-izomerin kristalları ayrılır.

Yarımasetal molekulunda adətən formullarda sağ küncdə göstərilən karbon atomuna birləşmiş hidroksil qrupu xüsusi xassələrə malikdir: o, sanki elə bil "gizlənmiş" aldehid qrupudur və asanlıqla reaksiyalara daxil olur. Misal üçün o, digər karbohidrat molekulu (bu yolla disaxaridlər və polisaxaridlər əmələ gəlir) və aminqrupu və ya heterotsiklik birləşmənin qalığı ilə əvəz oluna bilər (karbohidratların bu törəmələrinə *qlükozidlər*



Xardal və qıtığotu toxumlarında olan siniqrin qlükozidinin quruluşu. O, *D*-qlükoza fraqmentindən, xardal və qıtığotuna xarakterik yandırıcı dad verən kükürdüzvi birləşmənin kalium duzundan ibarətdir.

KARBOHİDRATLARIN KƏŞF TARİXİ

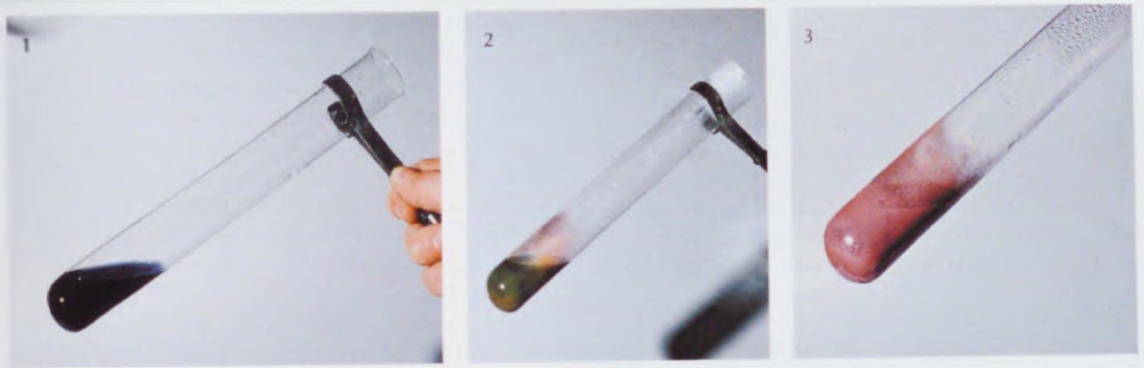
Saxaroza (çuğundur şəkəri) Qədim Şərqdə çox yaxşı məlum idi. Onu şəkər qamışının şirəsindən ayırıb qatılaşdırır və süd ilə şəffaflaşdırıb, sonra isə əhəng suyu ilə yuyurdular. Qatışıqlar əmələ gələn köpüklə bir yerdə ayrılırdı. Şəkər siropları qəliblərə tökülüb kristallaşdırılaraq böyük qənd parçaları – kəllə qənd alınırdı.

Şəkər çuğundurunun vətəni Hindistan hesab edilir ("şəkər" şozü də "hindistanlıdır", "saxar" yarımadada yaşayan xalqlardan birinin dilində "toz" demək idi, sonradan "şəkər tozu" da meydana gəldi). Hindistandan bu bitki Misirə və İrana, oradan isə Venesiya vasitəsilə bütün Avropa dövlətlərinə gətirildi. Uzun müddət o, çox baha idi və zinət əşyasına bərabər tutulurdu. Şəkərin asan əldə oluna bilən mənbələrinin axtarışı ilə alman kimyaçısı Andreas Siqizmund Marqqraf məşğul olmuşdur. 1747-ci ildə işıq üzü görmüş traktatda o şəkərin çuğundurdan alınma təcrübələrini təsvir edirdi. XVIII əsrin sonlarında daha çox şəkər saxlayan şəkər çuğunduru sortları yaradıldı. 1796-1802-ci illərdə Marqqrafın tələbəsi Frans Karl Axard (1753-1821) şəkərin çuğundurdan alınması üsulunu işləyib hazırlayır və bununla da gətirilən qamışdan deyil, yerli xammaldan şəkərin istehsalının əsasını qoyur. Tədricən bahalı ədvadan şəkər hamı üçün əldə oluna bilən ucuz qida məhsuluna çevrilir.

Fruktoza ilk dəfə 1792-ci ildə rus kimyaçısı Toviy Yeqoroviç Lovis tərəfindən "bal suyundan" alınmışdır, qlükoza isə 1802-ci ildə kəşf edilmişdir. 1811-ci ildə rus kimyaçısı Konstantin Siqizmundoviç Kirxhof nişastanın hidrolizini həyata keçirdikdən sonra polisaxaridlər kimyası inkişaf əldə etdi.



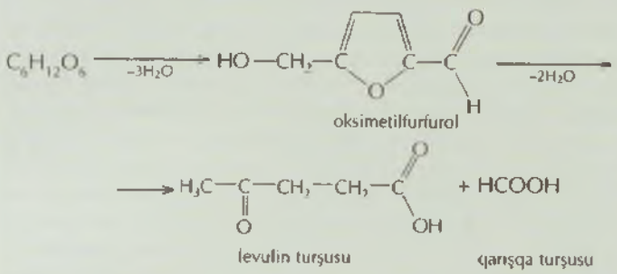
Şəkər çuğunduru və A.S.Marqqraf, F.K.Axard və 1857-ci ildə Berlindəki şəkər institutunun yaradıcılarından biri alman kimyaçısı Karl Benxard Vilhelm Şeyblerin (1827-1899, markada onun familiyasında mətbəə xətası var) siluetləri.



Qələvi mühitdə mis(II) duzları qlükoza ilə rəngli komplekslər əmələ gəlir (1). Bu kompleksləri qızdırdıqda parçalanırlar: qlükoza misi sarı rəngli CuOH mis(I) hidroksidə qədər reduksiya edir, o isə sonra qırmızı Cu_2O oksidə (2-3) çevrilir.

KARAMEL

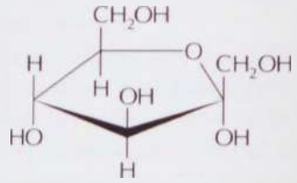
Şəkəri ərimə temperaturundan yuxarı temperatura kimi (190°C-yə qədər) qızdırdıqda, o tədricən parçalanır. Bu zaman su və karamel əmələ gəlir. Karamel soyudulduqda bərkiyən sarı-qonur rəngli amorf özlü kütlədir. Karamelləşmə prosesi zamanı saxaroza molekullarının bir hissəsi qlükoza və fruktozaya parçalanır ki, onlar da öz növbəsində sonrakı parçalanmaya məruz qalır:



Molekulların qalan hissəsi isə kondensasiya reaksiyalarına daxil olaraq rəngli maddələr (məs., qəhvəyi rəngli karamelen $C_{36}H_{50}O_{25}$) əmələ gətirir. Bəzən bu maddələr şəkərin bəzi sortlarına əlavə edilir.

deyilir). Qlükoza təbiətdə geniş yayılmışdır. O çoxlu miqdarda yetişmiş meyvələrdə və giləmeyvələrdə, həmçinin balda olur. Birləşmiş şəkildə o, disaxaridin-saxarozanın və polisaxaridlərin-nişasta və sellülozanın tərkibində olur.

Fruktoza (meyvə şəkəri) qlükozanın izomeridir. Qlükozadan fərqli olaraq fruktoza *ketospirtlərə* – keton və hidroksil qrupları saxlayan birləşmələrə aiddir. Qlükoza kimi o, da tsiklik yarımasetallar əmələ gətirir, lakin onlar əsasən beşüzvlü həlqələrdən ibarət olurlar:



ƏN ŞİRİN KİMDİR...

Şirin maddələr içərisində ən məşhuru – adi yeməli şəkərdir (saxaroza). Dünya istehsalında şəkərin üçdə ikisi qamışdan, deməli, təxminən üçdə ikisi isə şəkər çuğundurundan alınır. Qəndləşdirilmiş (99,9%) saxaroza sənayedə istehsal olunan ən tonnajlı təmiz üzvi maddədir. Şəkər qamışının illik məhsulu 1 mlrd tondur. Bu, digər kənd təsərrüfatı məhsullarından daha çoxdur.

Saxaroza məlum olan çoxlu sayda şirin maddələrin müqayisəsində standart kimi istifadə edilir. Adətən belə edirlər: məlum qatılıqlı şirin məhlul hazırlanır, sonra şirin dad hiss olunmayana qədər onu su ilə durulaşdırırlar.

Lakin bir insan bu sınaqlar üçün kifayət etmir, çünki dad hissiyyatı hamıda eyni cür inkişaf etməmişdir. Bu səbəbdən ekspert komissiyasının üzvlərinin göstəricilərini ümumiləşdirməklə ortaq nəticəyə gəlinir. Peşəkar dequstator saxarozanın suda olmasını artıq onun qatılığı 10 mmol/l və ya 0,35 q/l olanda hiss edir. Maraqlıdır ki, arılar bu baxımdan insandan 1000 dəfə geri qalır: 1 litr məhlulda 20 q şəkər olduqda belə onlar belə məhlulu şirin hesab etmirlər.

Bu maraqlı fakt onunla izah olunur ki, arılar daimi çiçək nektarları ilə qidalanır ki, onların da tərkibində 40-70% qədər şəkər olur. Və arı azqidalı məhsullarla başını qatmır.

Fruktoza təbii şəkərlərdən ən şirinidir. O, saxarozadan 1,7 dəfə şirin olduğu halda qlükoza adi şəkərdən 1,3 dəfə az şirindir. Əgər kimyəvi yolla saxaroza molekulunda hidroksil qruplarının üçünü xlor atomları ilə əvəz etsək, saxarozadan 2000 dəfə şirin maddə alınar.

Digər geniş yayılmış disaxarid-süd şəkəri və ya laktoza südün tərkibində olur (4-5%). Laktoza saxarozadan 3 dəfə az şirindir. Diyetik qidada sorbit $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$ (*lat.* "sorbus aucuparia" – "quşarmudu") və ksilit $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$ (*yun.* "ksilon" – "ağac") geniş yayılmışdır. Qlükozanın sorbitə reduksiyası sənaye miqyasında C vitamininin sintezi zamanı baş verir. Sorbitin "saxaroza vahidlərində" şirinliyi 0,5, ksilitinki isə 4 dəfə çoxdur. Saxarozaya nisbətən onların şirin dadı uzun müddət hiss edilir, eyni zamanda onlar dili "soyudurlar". Kimyəvi nöqteyi-nəzərdən bunların heç biri şəkər deyil, qliserin kimi çoxatomlu spirtlərdir. Buna görə də sorbitin və ksilitin mənimsənilməsi üçün insulin tələb olunmur. Onları şəkərli diabet xəstəliyinə düçar olmuş insanlar istifadə edə bilərlər. Qeyd edək ki, bu tip insanlar qlükozanı mənimsəyə bilmirlər. Onları həmçinin qidanın şirinləşdirilməsində istifadə edirlər. Bu maddələr azkalorili olduqlarından arıqlamaq istəyənlər onları qəbul edə bilərlər.

Qələvi mühitdə onun molekulları qlükozaya izomerləşir. Ona görə də fruktozanın suda məhlulları mis(II) hidroksidi və gümüş oksidini ("gümüş güzgü" reaksiyası) reduksiya edirlər.

Fruktoza şəkərlərin ən şirinidir. O balda (40%), bitki nektarlarında, bəzi bitkilərin hüceyrə şirələrində olur.

DİSAXARİDLƏR

Saxaroza (çuğundur və ya qamış şəkəri) $C_{12}H_{22}O_{11}$ bir-biri ilə birləşmiş (yarımasetallar şəklində) α-qlükoza və β-fruktoza qalıqlarından ibarət disaxariddir. Lakin onlardan fərqli olaraq saxaroza məhlulu gümüş oksidini və mis(II) hidroksidi reduksiya etmir. Turş mühitdə saxaroza hidroliz edir – su vasitəsilə qlükoza və fruktozaya parçalanır. Sadə bir misala baxaq: şirin çaya limon parçası atsaq, o daha da şirin və eyni zamanda turş olur. Bu ona görə baş verir ki, limon turşusu iştirakında saxarozanın qlükoza və fruktozaya parçalanması sürətlənir.

Saxarozanı mis kuporosunun qələvi məhluluna daxil etdikdə parlaq-göy rəngli mis saxarat alınır. Bu birləşmədə metal atomları karbohidratın hidroksil qrupları ilə birləşir.

Saxarozanın izomeri olan maltoza (səməni şəkəri) iki qlükoza qalığından ibarətdir. Bu disasarid nişastanın fermentativ hidrolizi nəticəsində əmələ gəlir.

MEYVƏLƏR NECƏ YETİŞİR

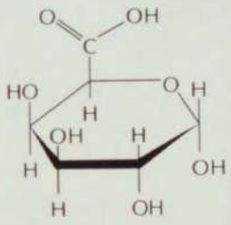


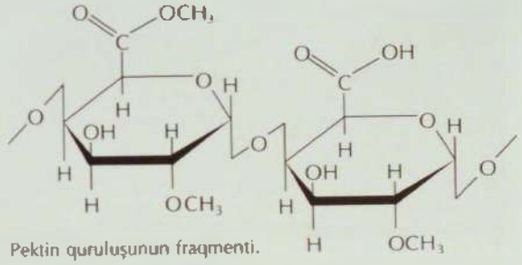
Yaxşı məlumdur ki, yetişməmiş almalar, armud, albuxara və digər meyvələr bərk və turşdurlar. Yetişdikcə onlar yumşalır və şirinləşir. Bu nədən belə olur?

Meyvəyə turş dadı onun tərkibində olan üzvi turşular – alma, çaxır və limon turşuları verir. Yetişdikcə bu maddələrin meyvələrdə qatılığı azalır: onlar tənəffüs prosesi nəticəsində karbon qazına kimi oksidləşir və bitkinin yaşaması üçün enerjinin ayrılmasına sərf olunur. Meyvələr ona görə şirinləşir ki, yetişmə zamanı nişastanın parçalanması (hidrolizi) nəticəsində meyvədə qlükozanın qatılığı artır.

Meyvələrin hüceyrələrində qalakturon turşusunun (qalaktozanın törəməsi) və ya onun efirlərinin qalıqlarından təşkil olunmuş yüksək molekullu birləşmələr – pektin maddələri vardır.

Meyvə yetişdikcə (həm də saxlanma zamanı) fermentlərin təsiri ilə qalakturon turşusunun ayrı-ayrı molekulları arasındakı rabitələr qırılır, pektin maddələri həll olan formaya keçir və meyvə daha sulu və yumşaq olur. Oxşar proseslər tərəvəz və meyvələrin qaynadılması zamanı da müşahidə edilir.


Qalakturon turşusu.

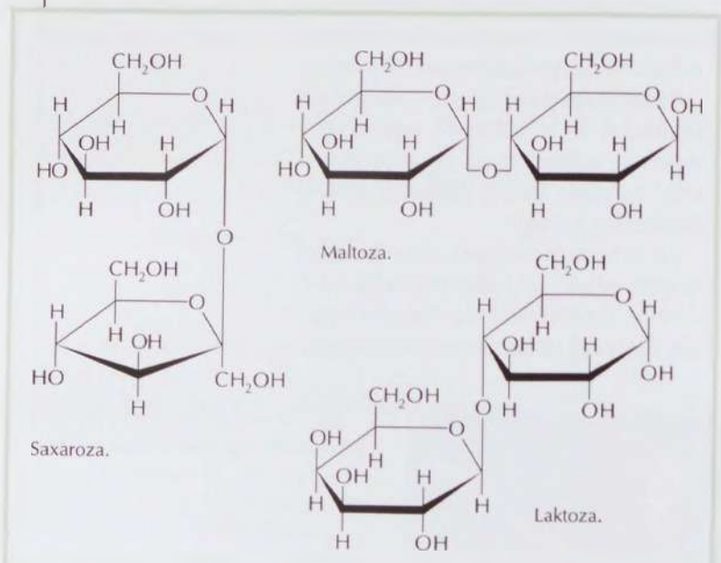

Pektin quruluşunun fraqmenti.

Pektin maddələr karbohidratlar iştirakında qaynadıldıqda (məs., mürəbbə, cem və marmelad hazırlayan zaman) həlməşik məhlullar (qellər) əmələ gətirirlər. Bu zaman pektin maddələr meyvələrdən məhlula keçir və sonra tədricən qatılaşır. Alınmış qeldə pektin molekulları üçölçülü fəza toru əmələ gətirir. Onun boşluqlarını isə içərisində həll olmuş maddələr olan (şəkər, mineral duzlar) su doldurur. Qənnadı sənayesində cemlərin hazırlanmasında almadan və limon qabığından alınmış pektinlərdən istifadə edilir.

Yetişmiş meyvənin rəngi yetişməmişinkindən daha parlaqdır. Bu onunla əlaqədardır ki, yetişmə prosesi zamanı boyaların (karotinlərin, antosianların) sintezinə cavabdeh olan bəzi fermentlərin aktivlikləri artır.

Bir çox məməlilərin südündə saxarozanın digər izomeri olan laktoza (süd şəkəri) disaxaridi olur.

Şirinliyinə görə laktoza saxarozadan üç dəfə geri qalır.



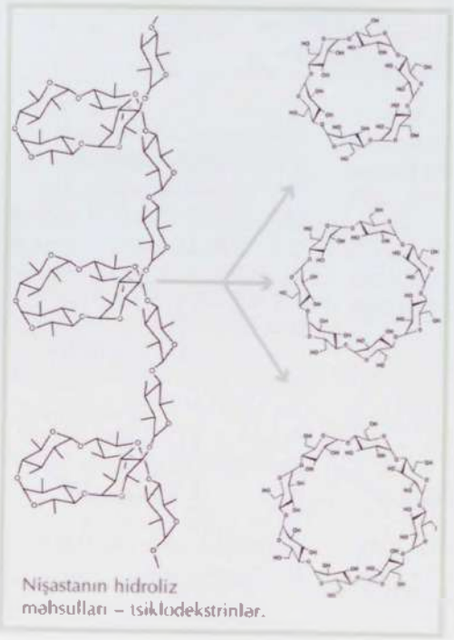
Saxaroza.

Maltoza.

Laktoza.

NİŞASTANIN HİDROLİZ SXEMİ

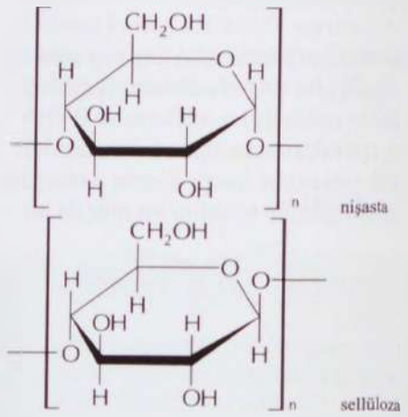
$(C_6H_{10}O_5)_n$
nişasta
↓ H_2O
$(C_6H_{10}O_5)_x$
dekstrinlər
↓ H_2O
$C_{12}H_{22}O_{11}$
maltoza
↓ H_2O
$C_6H_{12}O_6$ qlükoza



Nişastanın hidroliz məhsulları – tsiklodekstrinlər.

POLİSAXARİDLƏR

Sellüloza və nişasta makromolekulları $(C_6H_{10}O_5)_n$ bir-birilə birləşmiş qlükoza qalıqlarından ibarətdir və zəncirin təşkil olunduğu monomerlərin quruluşu ilə fərqlənir. Nişasta α-qlükoza qalıqlarından, sellüloza isə β-qlükoza qalıqlarından təşkil olunmuşdur.



Nişasta bitkilərdə qlükozadan əmələ gəlir. Bu asanlıqla yenidən qlükozaya çevrilə bilən bitkilərin sanki energetik ehtiyatıdır. Nişasta taxıl bitkilərinin toxumlarında və kartofun köklərində ölçüləri 2-180 mkm olan dənələr şəklində toplanmışdır. Tərkibinə görə bu maddə bircins deyil: o, 20% amilozadan (1000-6000 α-qlükoza qalıqlarından ibarət zəncir) və 80% amilopektindən (6000 α-qlükoza qalığından təşkil olunmuş şaxəli polimer) ibarətdir. Amilozada makromolekullar spiral şəklində qurulmuş, amilopektində isə kürə formalıdır. Nişasta soyuq suda həll olmur, lakin isti suda şişərək özlü kolloid məhlul – nişasta kleysteri əmələ gətirir.

Quruluşca nişastaya oxşayan, lakin daha şaxəli quruluşa malik polimer – qlikogen adlanır. O heyvan orqanizmlərində və xüsusilə insanın qara ciyərində 10%-ə qədər olur. Qlikogen qaynar suda

QAMIŞ, YOXSA ÇUĞUNDUR ŞƏKƏRİ

Çaya və ya qəhvəyə saldığımız qənd şəkər çuğundurundan alınmışdır. Lakin o, digər bitkilərin şirələrindən də alına bilərdi. Bir çox ölkələrdə bu məhsul şəkər qamışından alınır. Kimyəvi cəhətdən bunlar eyni maddələr olsa da, onların bəzi fərqləri vardır. Bu fərqləri nümunədə karbon izotoplarının nisbətini təyin etməyə imkan verən həssas cihazların köməyilə aşkar etmək olar. Təbiətdə karbona iki davamlı izotop – ^{12}C və ^{13}C şəklində rast gəlinir. Bu izotopların miqdarları uyğun olaraq 98,892 və 1,108%-dir.

İzotopların kütlələri arasındakı fərq kifayət qədər böyükdür (8%) və bu canlı orqanizmlərdə baş verən bəzi kimyəvi reaksiyaların sürətlərinə təsir edir. Məsələn, fotosintez zamanı bitkilər havadan karbon qazını udarkən karbonun daha yüngül ^{12}C izotopuna üstünlük verirlər. Buna görə də bütün canlı orqanizmlərin və onların parçalanma məhsullarında (kömür, torf, neft) karbonunun ağır ^{13}C izotopunun miqdarı bir qədər az, dəniz mənşəli karbon qazında və karbonatlarda (balıqqulağındakı əhəngdaşı) bir qədər çoxdur.

Bütün bunların qamış və çuğundur şəkərinə nə aidiyyatı vardır? Qamış və çuğundur öz saxarozlarının sintezində havanın karbon qazını və torpağın suyunu istifadə edir. Karbon qazının və suyun mürəkkəb üzvi maddələrə bu cür çevrilməsi bütün yaşıl bitkilərdə gedir və fotosintez adlanır. Bu prosesi hələ keçən əsrdə rus fizioloqu K.A.Timiryazev (1843-1920) öyrənmişdir. Lakin son vaxtlarda alimlər müəyyən etmişlər ki, bu proses iki yolla gedə bilər. Onlardan birində reaksiyada üç karbon atomu saxlayan aralıq birləşmə – fosfoqliserin turşusu $CH_2(OPO_3H_2)$–$CH(OH)$–$COOH$ iştirak edir. Bu birləşmənin sonrakı çevrilmələri (onların hamısı bioloji katalizatorlar – fermentlərin iştirakı ilə baş verir) altı karbon atomu saxlayan fruktozanı verir. Fruktozanın bir hissəsi qlükozaya izomerləşir. O ki, qaldı fruktoza və qlükozadan saxarozanı almaq – fermentlər sistemi üçün bu çox asan məsələdir. Bu sintezin yolu bütün üzvi kimya və biokimya dərsliklərində verilir və C_3-mexanizm (aralıq birləşmədə-fotoqliserin turşusunda karbon atomlarının sayına müvafiq olaraq) adlanır.

1966-cı ildə müəyyən edilmişdir ki, daha bir mexanizm də mövcuddur. Bu mexanizmdə aralıq birləşmə dörd karbon atomu saxlayan turşəngsirkə turşusudur HOOC–CO–CH_2–$COOH$ (C_4-mexanizm). Sən demə, bu və ya digər mexanizmə üstünlük vermələrinə görə bitkilər iki sinfə bölünür: şəkər çuğunduru C_3-bitkilərə, şəkər qamışı, qarğıdalı və digər bitkilər C_4-tipə aiddir. Axırıncılar hətta gecə vaxtı, günəş işığı olmadan belə karbon qazını udaraq onu üzvi turşulara çevirə bilir. Səhər artıq bu turşular günəş işığının təsiri ilə karbohidratların sonrakı sintezinə sərf olunur. Bu xüsusiyyət şəkər qamışına həm gündüz, həm də gecə havadan karbon qazını udmağa imkan verir və fotosintez prosesi çox məhsuldar gedir. Ona görə də qarğıdalı və şəkər çuğunduru çox tez inkişaf edir.

Müəyyən edilmişdir ki, C_3-mexanizmində C_4-mexanizmilə müqayisədə ^{12}C izotopuna daha çox üstünlük verilir. Nəticədə C_3- və C_4- bitkilərdə karbon izotoplarının miqdarları müxtəlif olur. Belə ki, əgər qənd parçasını yandırıb əmələ gəlmiş karbon qazında ^{12}C və ^{13}C izotoplarının nisbətini müəyyən edə bilsək, bu qəndin hansı bitkidən alınmasını təyin etmək olar.



Kliment Arkadiyeviç Timiryazevin anadan olmasının 150 illiyinə həsr olunmuş sikkədə alimin şəkli və onun fotosintezdən təcrübəsi verilmişdir.



Şəkər qamışı yığımı.



Şəkər çuğundurunun boşaldılması.

yaxşı həll olur və kleyster əmələ gətirmir. Qida çatışmadıqda orqanizm qlikogeni qlükozaya qədər parçalayaraq ondan istifadə edir.

Nişastanın hidrolizi zamanı ayrı-ayrı qlükoza fraqmentləri arasındakı rabitələr tədricən qırılır: əvvəl nişasta monomolekulunun qəlpələri olan dekstrinlər, sonra maltoza disaxaridi və sonda isə qlükoza əmələ gəlir.

Sellüloza makromolekulları və ya sellüloz liflərdə (*lat.* "cellula" – "hüceyrə") bir-birilə molekullar arası zəif qarşılıqlı təsir vasitəsilə (hidrogen rabitəsi) birləşən 2000-3000 β-qlükoza qalıqlarından ibarətdir. Sellüloza bitki hüceyrələrinin divarlarının əsas tərkib hissəsidir. O, oduncaqda bəzi meyvələrin qabığında (məs., günəbaxan tumlarında) olur. Təmiz halda sellüloza suda həll olmayan və kleyster əmələ gətirə bilməyən ağ tozdur. Praktiki olaraq pambıq, tənzif və qovaq ağacının tükü təmiz sellülozdur.

Sellüloza nişastaya nisbətən çətin hidrolizə uğrayır. Onun hidrolizini turş mühitdə aparırlar. Bu zaman ilk olaraq sellobioza disaxaridi, sonra isə qlükoza əmələ gəlir.

Təmizlənmiş sellüloza əsasında şəffaf plyonka-sellofan (sellofan polietilen plyonkalardan fərqli olaraq əllə toxunanda yağlı kimi hiss olunmur və büküləndə xışıltılı səs verir) və süni lif viskoz (*lat.* "viscosus" – "sürüşkən") alınır.

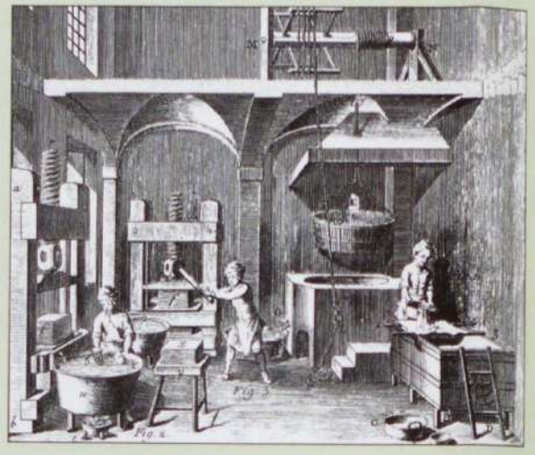
KAĞIZ

Kağız (*fars.* "bombaka" – "pambıq") öz aralarında incə şəkildə hörülmüş sellüloza liflərindən ibarət materiallardır. Ayrı-ayrı liflər bir-birilə hidroksil qrupları arasında yaranan hidrogen rabitələri hesabına birləşmişlər.

Kağız e.ə. II əsrdə Çində ixtira edilmişdir. Onu pambıq və bambuk liflərindən alırdılar. B.e. VIII əsrində kağızın hazırlanması sirri ərəblərə, IX əsrdə isə bizanslılara məlum oldu.

Orta əsrlərdə kağızı hazırlamaq üçün pambıqdan, çətənə lifindən, həmçinin köhnə cır-cındırdan – pambıq və kətan parçalardan istifadə edirdilər. Xüsusi dəyirmanlarda onlar toz halına salınır və qatı bircins kütlə alınana qədər suda qarışdırılırdı. Yalnız XVIII əsrdə aşkar edildi ki, kağızın hazırlanmasında ən yaxşı xammal oduncaq ola bilər. Oduncağı sellüloza emal edən ilk zavodlar XIX əsrdə meydana gəldi.

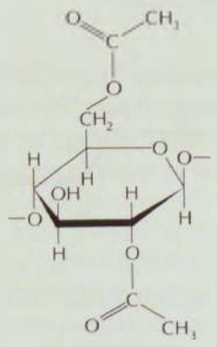
Bu gün oduncaqdan alınmış sellüloz kağızın istehsalında əsas xammal hesab olunur. Quru oduncaqda 40%-ə qədər sellüloz, təxminən 20% karbohidratlar (fruktoza, qalaktoza, mannoza və digər şəkər molekullarından ibarət polimerlər – hemisellülozlar şəklində), 20-30% liqnin (müxtəlif fenolspirt qalıqlarından ibarət polimer), həmçinin aşılayıcı maddələr, efir yağları və mineral duzlar (kalium, natrium və maqnezium) olur. Sellülozun ayrılmasının bir neçə metodu var. İynəyarpaqlı ağacların oduncağını emal edərkən odun kəpəklərini kükürd qazı və natrium hidrosulfitdən ibarət məhlulda – tortada qaynadırlar. Bu metod sulfit metodu adlanır. Bu əməliyyat xüsusi avtoklavlarda 0,5 MPa təzyiq altında 10-12 saat ərzində aparılır. Bu zaman sellüloz ilə birlikdə olan maddələr (ilk növbədə liqnin və hemisellüloz) məhlula keçir, sellüloz isə təmiz halda çökür. Liqninin kükürd qazı ilə reaksiya məhsullarını – liqnosulfoturşuların duzlarını saxlayan tortadan isə aşılayıcı maddələr, vanilin, texniki etil spirti və hətta qida mayası alınır.



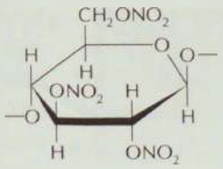
Kağız istehsalı. D.Didronun "Ensiklopediya"sından qravüra.

SELLÜLOZUN MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİ

Hidroksil qrupları saxlayan digər maddələr kimi, sellüloz üzvi və qeyri-üzvi turşularla efirləşmə reaksiyalarına daxil olaraq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir. Bu zaman birləşmənin ayrı-ayrı fraqmentləri arasında rabitələr qırılmır və mürəkkəb efir qrupu –COOR– saxlayan polimer əmələ gəlir. Sellülozun sirkə turşusu və onun törəmələrilə (məs., sirkə anhidridi ilə) qarşılıqlı təsirindən hər bir halqəsində bir, iki və ya üç hidroksil qrupları efir qalıqları ilə əvəz olunmuş sellülozun asetatları əmələ gəlir. Sellülozun asetatları sintetik liflərin (asetat liflərinin) alınmasında istifadə olunur.



Sellüloza diasetatı.



Sellüloza trinitratı.

Sellülozun tüstülənən nitrat və qatı sulfat turşusundan ibarət qarışıq ilə nitrollaşdırdıqda trinitrosellüloz əmələ gəlir. Bu birləşmə tüstüsüz barıtın (piroksilinin) hazırlanmasında istifadə edilir. Dinitrosellüloz sellüloid plastmasının əsas tərkib hissəsidir. Bu plastmasdan sintetik şüşənin bəzi növləri alınır.

Sellülozu xüsusi barabanlarda liflərinin ölçüləri 0,5-2,5 mm olan hissəciklərə kimi xırdalanır. Belə liflər suya düşdükdə asanlıqla şişir və bircins kağız kütləsi – sellülozun suda asılqanını əmələ gətirir. Kağıza lazımi keyfiyyətləri vermək üçün (rəng, işıqkeçirməzlik, hamarlıq, sıxlıq, möhkəmlik, məsaməlik) sellüloz kütləsinə doldurucular – gil, talk, təbaşir, barium sulfat və ya titan oksidi, müxtəlif piqmentlər, sellüloz liflərini əlavə olaraq bir-birlərilə bağlayan yapışqan maddələr daxil edirlər. Yapışdırmada adətən kanifoldan alınan qatran yapışqanından istifadə edirlər. Belə yapışqanın tərkibinə abietin turşusunun ($C_{19}H_{29}COOH$) və onunla tərkibinə görə oxşar olan turşuların duzları – rezinatlar daxildir. Yapışqana alüminium-kalium zəyiləri əlavə etdikdə, alüminium rezinatdan ibarət çöküntü əmələ gəlir ki, o da sellüloz liflərini bükərək onlara davamlılıq və sukeçirməzlik xassələri verir.

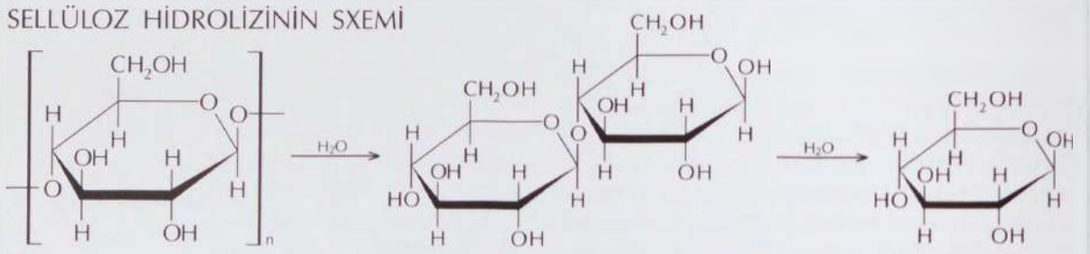
Xüsusi deşiklərdən kağız kütləsi daimi hərəkət edən torun üzərinə salınır, sonra isə dəfələrlə sıxılaraq qurudulur. Kağıza parlaqlıq və hamarlıq vermək üçün onu azacıq isladır, sonra isə metal və elastik vallar arasından keçirirlər (bu prosesə kağızın kalandrləşməsi deyilir). Sonra xüsusi qayçılarla kağız vərəqlər şəklində kəsilir.

Sulfit metodu ilə oduncaqdan alınmış sellüloz makromolekulları 600-1000 ($C_6H_{10}O_5$)-nın ayrı-ayrı halqalarından ibarətdir. Zaman keçdikcə (hidrogen ionlarının təsiri nəticəsində) bəzi halqələr arasında rabitələr qırılır. Bu zaman kağızın səthi turşuyur, özü isə kövrəkləşir və əvvəlki rəngini itirir. Çap nəşrlərinin saxlanması ciddi elmi problemdir. Bu problemin sadə həlli saralmış vərəqləri hidrokarbonat (məs., $Ca(HCO_3)_2$) məhlulları ilə işləməkdən ibarətdir. Bu yolla onların turşuluğu azaldılır və sonrakı dağılmanın qarşısı alınır. Amerika alimləri daha aktiv maddə – sink dietil $Zn(C_2H_5)_2$ istifadə etməyi tövsiyə edirlər. Lakin ondan istifadə etdikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır. O, havada və ya su iştirakında asanlıqla alışır.



Sellüloz kağız kombinatı. Sellülozun qaynadılması.

SELLÜLOZ HİDROLİZİNİN SXEMİ



Orqanizmə düşdükdə, disaxaridlər (məs., saxaroza, laktoza) xüsusi fermentlərin təsiri nəticəsində qlükoza və fruktoza əmələ gətirməklə hidrolizə uğrayır. Belə çevrilməni asanlıqla öz ağzımızda apara bilərik. Əgər çörəyin içini uzun müddət ağızda çeynəsək, amilaza fermentinin təsirilə çörəkdə olan nişasta qlükozaya kimi hidroliz edir. Bu zaman ağızda şirin dad əmələ gəlir.

Sellüloz qlükoza molekullarından təşkil olunsa da insan üçün heç bir qida əhəmiyyətinə malik deyil. Məsələ ondadır ki, bizim orqanizmdə (çeynəyən heyvanlarınkından fərqli olaraq) sellüloz molekullarını qlükozaya kimi parçalaya bilən fermentlər əmələ gəlmir.

1 q qlükozanın oksidləşməsi zamanı 16 kC enerji ayrılır. 1 q saxarozanın oksidləşməsi zamanı da eyni miqdarda enerji ayrılır. İnsanın şəkərə gündəlik tələbatı 500 q-dır. Lakin bu ehtiyat əsasən çörəyin, kartofun və makaron məmulatlarının tərkibində olan nişastanın hesabına yığılır. Düzgün qidalanmada saxarozanın gündəlik dozası 75 q-ı (yeməyin hazırlanmasına sərf olunan şəkər daxil olmaqla 12–14 standart qənd parçası) keçməməlidir.



Şəkər sulfat turşusunun təsirindən asanlıqla kömürləşir. Karbon qazının ayrılması nəticəsində qara köpük əmələ gəlir.







XEYİRLİ VƏ LƏZZƏTLİ. VİTAMİNLƏR

Hələ XIX əsrdə alimlər aşkar etmişdilər ki, əsəb sisteminin zədələnməsilə müşahidə edilən beri-beri xəstəliyi qidada hansısa maddənin çatışmazlığı ucbatından baş verir. 1912-ci ildə polşalı tədqiqatçı Kazimej Funk (1884–1967) düyü kəpəyindən bu maddəni almış və onu *vitamin* (*lat.* "vita" – "həyat") adlandırmışdır.

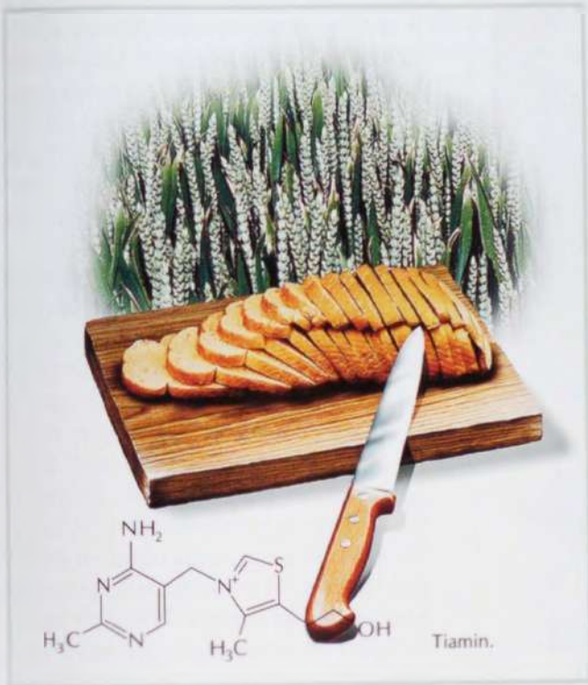
Bu gün bu ad böyükdən kiçiyə kimi hamıya məlumdur. Orqanizmin normal fəaliyyət göstərməsi üçün az miqdarda tələb olunan bu maddələr belə adlanır. Orqanizm vitaminləri sintez edə bilmir və ya az sintez edir və bu səbəbdən də, orqanizm bunları qida ilə birlikdə qəbul etməlidir.

İnsana bir gündə bir neçə milliqram vitamin tələb olunur. Əgər qidanın əsas komponentləri – zülallar, yağlar və karbohidratlar orqanizmə enerji mənbəyi və "tikinti materialı" kimi lazımdırsa, ("Həyat və enerji" məqaləsinə bax) vitaminlərin işi isə başqadır. Onlar o siçandır ki, onun köməyi olmadan ev sahibi kökü yerindən çıxara bilməmişdi. Məsələ ondadır ki, hüceyrədə həyat əhəmiyyətli proseslər vitaminlərin iştirakı ilə baş verir: çox vaxt fermentlərin normal işləməsi üçün onlarla birgə işləyən – qeyri-zülali təbiətli köməkçi – molekullar tələb olunur. Alimlər bu molekullara *kofaktorlar* (*lat.* "co(n)" – "birlikdə" və "facto" – "edirəm") adlandırmışlar. Üzvi birləşmələr olan kofaktorlara *kofermentlər* deyilir. Onların bəziləri fermentlərlə çox möhkəm birləşir. Belə kofermentlərə *prostetik qruplar* (*yun.* "prostetikos" – "əlavə olunan") deyilir.

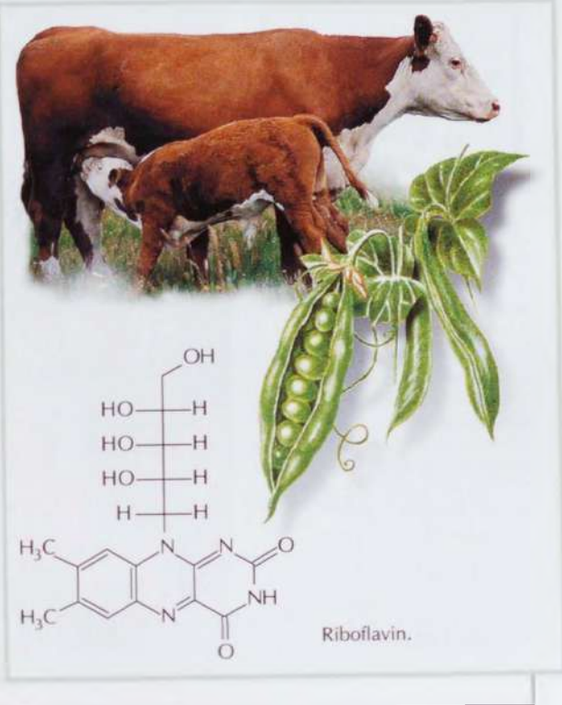
Müəyyən olunmuşdur ki, əksər vitaminlər orqanizmdə olan müxtəlif kofer-



Polşa biokimyaçısı Kazimej Funk avitaminozların qabaqcadan müəyyən olunması və müalicəsi üsullarını işləyib hazırladı (termini də o təklif etmişdir).

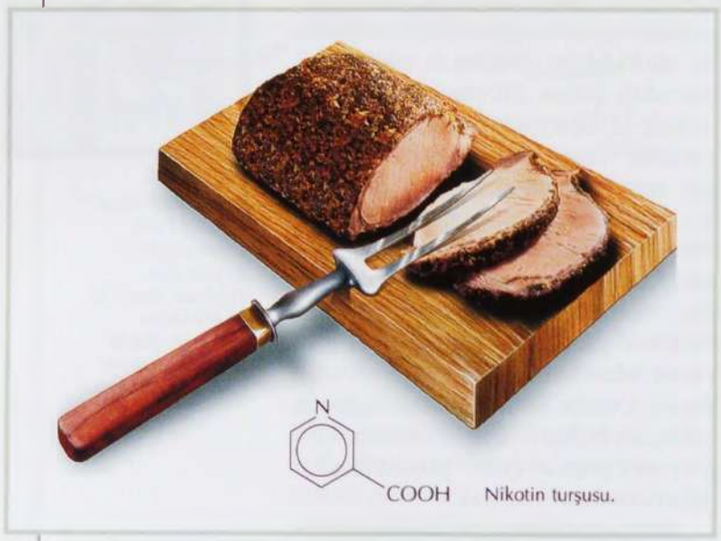


Tiamin.



Riboflavin.

mentlərin sələfləridir. Hüceyrə bu kofaktorları yalnız hazır "yarımfabrikatlardan" – vitaminlərdən sintez edə bilər. Misal üçün, Funk düyü kəpəyindən aldığı maddəni vitamin B_1 və ya tiamin adlandırmışdır. Bu mürəkkəb üzvi maddə insan və heyvan orqanizmlərinə xaricdən düşə bilər. Tiaminlə iki fosfat qrupu birləşir və mühüm kofaktor – tiaminpirofosfat alınır.



Nikotin turşusu.

Tiaminpirofosfat orqanizmdə baş verən bir çox fermentativ reaksiyalarda iştirak edir. Onun hüceyrədə iştirakı Krebs tsiklinin normal gedişini təmin edir. Bu tsikl zamanı orqanizm "qida molekullarından" enerji əldə edir ("Həyat və enerji" məqaləsinə bax). Buna görə də, təəccüblü deyil ki, orqanizmdə B_1 vitamini çatışmadıqda ağır beri-beri xəstəliyi yaranır.

Orqanizmdə baş verən bir çox oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında, məs., tənəffüs zamanı, elektronların akkumulyatoru olan FAD və ya flavinadenindinukleotid ("Həyat və enerji" məqaləsinə bax) iştirak edir. FAD bir çox fermentlərin kofaktoru rolunda çıxış edir və onlarla möhkəm birləşərək prostetik qrup kimi fəaliyyət göstərir.

FAD-i sintez etmək üçün orqanizmə riboflavin və ya B_2 vitamini kimi adlanan üzvi birləşmə lazımdır. Onun əsas mənbələri – paxla, maya, ət və süddür. Bir gündə insana B_1 vitamini kimi 2 mq B_2 vitamini lazımdır. Riboflavinin çatışmazlığı dərinin zədələnməsinə və görmənin pozulmasına səbəb olur.

Digər elektron akkumulyatorlarının – NAD (nikotinamidadenindinukleotid) və NADF (nikotinamidadenindinukleotidfosfat) kofermentlərin sələfi PP və ya nikotin turşusudur. İnsana bir gündə 15-20 mq PP vitamini tələb olunur. Nikotin turşusu isə əsasən ətdə olur. Əgər orqanizm bu vitaminə olan ehtiyacını ödəyə bilmirsə, pellaqra xəstəliyi yaranır. Bu xəstəlik nəticəsində dəri və selikli qişalar zədələnir, həmçinin psixoloji narahatçılıqlar yaranır. Nikotin turşusu öz adını piridinin digər törəməsi olan nikotindən götürmüşdür. Vitamin PP-dən fərqli olaraq nikotin çox zəhərlidir və onun 100-200 mq ölümcüldür.



Bu marka Kral Kimya İnstitutunun 100 illiyi və C vitamininin tətbiqinə görə ingilis kimyaçısı Uolter Norman Xeyorsun (1883-1950) Nobel mükafatı almasının 20 illiyinə həsr olunmuşdur. Askorbin turşusunun stilə uyğun formulu və sitrus meyvəsinin bir dilimi təsvir olunmuşdur.



Askorbin turşusu.

Daha bir vitamin – askorbin turşusu və ya vitamin C müstəqil olaraq orqanizmdə bir çox fermentativ reaksiyalarda iştirak edir. O, heyvanların birləşdirici toxumalarının zülalı – kollaqenin sintezi üçün lazımdır ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsinə bax). Bitkilər və bir çox heyvanlar askorbin turşusunu özləri sintez edə bilirlər. İnsan və dəniz donuzu isə təkamül nəticəsində bu qabiliyyətdən məhrum olmuşlar. Odur ki, hamı hər gün qida ilə birlikdə 50-100 mq

QLÜKOZADAN ALINMIŞ "ASKORBİNKA"

Vitaminlərin kəşfi, onların quruluşlarının təyini və bioloji funksiyalarının müəyyən edilməsi XIX əsrin sonuna və XX əsrin birinci yarısına təsadüf edir. İlk dəfə alınan və öyrənilən vitaminlərdən biri C vitaminidir (askorbin turşusudur). Lakin baxmayaraq ki, bu birləşmənin həm qrafik formulu, həm də kimyəvi xassələri alimlərə artıq məlum idi, 30-cu illərə kimi onu sitrus meyvələrinin qalıqlarından alırdılar. Ona görə də askorbin turşusu defisit idi və çox baha idi.

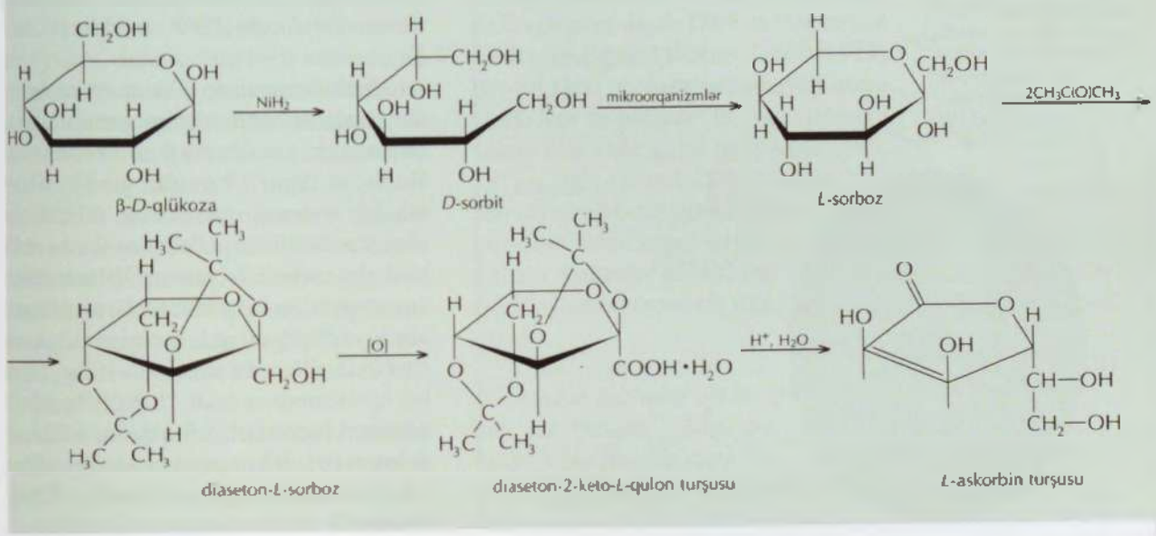
C vitamininin "ataları" ingilis kimyaçıları Edmund Lenqli Xerst (1898-1975) və Vilyam N.Xeuors (1883-1950) hesab olunurlar. Onlar bu vitamini sərbəst halda ayırmış və qrafik formulunu 2,3-dehidro L-qulon turşusunun γ-laktonu kimi təyin etmişlər.

Birgə tədqiqatlarını davam etdirərək Xerst və Xeuors askorbin turşusunun sintez üsullarını araşdırırdılar. Sən demə, o, karbohidratların uzaq qohumudur və onlardan alına bilinər. Bircə qalırdı ki, C vitaminini sintez etmək üçün lazımi karbohidrat tapılsın. Bu karbohidrat qlükoza oldu. Məsələ ondadır ki, qlükoza və askorbin turşusu molekulları eyni sayda karbon və oksigen atomlarına malikdir, qrafik formullarının analizi isə onların qohum quruluşlara malik olduğunu üzə çıxardı.

Üzvi-kimyaçıların yeddi illik elmi axtarışlarının nəticəsində 1933-cü ildə askorbin turşusunun qlükozadan sintez üsulu işlənib hazırlandı: sintez mərhələlərinin ardıcıllığı şəkildə göstərilmişdir.

Bu beşmərhələli sintezdə askorbin turşusunun yekun çıxımı 50%-dir.

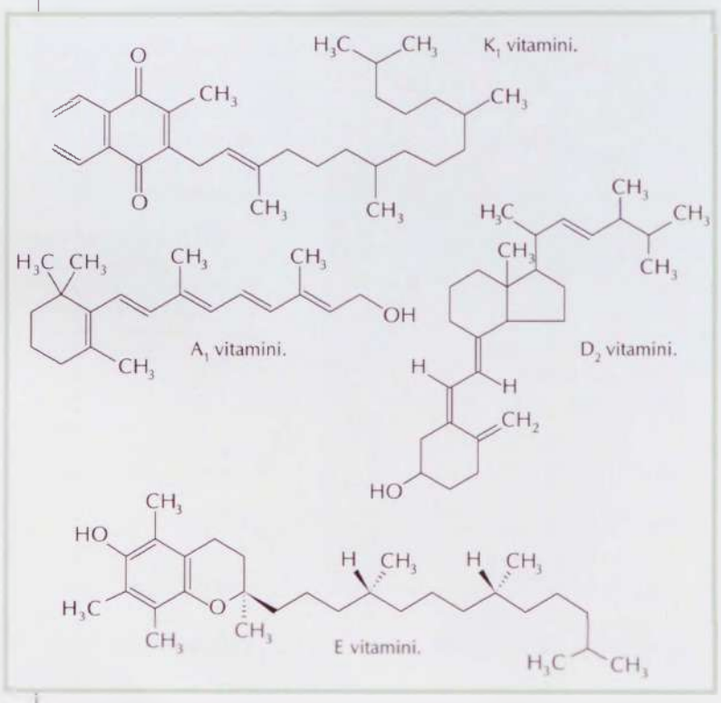
Karbohidratlara və C vitaminə dair tədqiqatlarına görə Vilyam N.Xeyors 1937-ci ildə kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Demək olar ki, ingilis alimləri ilə eyni vaxtda, lakin onlardan xəbərsiz C vitamininin sintez üsulunu isveçrəli kimyaçı Tadeuş Reyxşteyn (1897-1992) də işləyib hazırlamışdır. Əczaçılıq institutunun rektoru və Bazel şəhərinin dərman zavodları ilə sıx əlaqələri olduğundan o, qısa vaxtda öz metodunu istehsala daxil etdirdi. Hal-hazırda praktik olaraq askorbin turşusunun hamısı ucuz xammal – qlükozadan alınır.





C vitamini qəbul etməlidir. İnsanda C vitamininin çatışmazlığı sinqa xəstəliyinə səbəb olur. Bu xəstəlik zamanı insanın damağı zəifləyir və onda qanaxmalar olur, çünki askorbin turşusu olmadan birləşdirici toxumanın lifləri əmələ gəlmir. Bu xəstəliyə, adətən tərəvəz və meyvələr qəbul etməkdən məhrum olan dənizçilər düçar olurlar.

Bütün bu vitaminlər (tiamin, riboflavin, nikotin və askorbin turşuları), həmçinin digərləri suda yaxşı həll olunduğundan onlara *sudahəllolan* vitaminlər deyilir. Elə vitaminlər də mövcuddur ki, onlar ancaq üzvi həlledicilərdə həll olur. Onlara *yağdahəllolanlar* deyilir. Onlara A, D, E və K vitaminləri aiddir. A vitamini orqanizmdə görməyə, K vitamini qanın laxtalanmasına, D vitamini – Ca^{2+} ionlarının daşınmasına xidmət edir, E vitamini isə lipid membranlarını qoruyur. Adətən yağda həll olan vitaminlər sudahəllolan vitaminlərdən az tələb olunur – gündə 1 mq. Lakin bu və ya digər yağda həllolan vitaminin orqanizmdə çatışmazlığı ağır fəsadlara səbəb ola bilər. Məs., D vitaminin çatışmazlığı raxitə, A vitaminin isə "toyuq korluğuna" (zəif işıqda görmə qabiliyyətinin pozulması) və infeksion xəstəliyə qarşı müqavimətin aşağı düşməsinə səbəb olur.



Öz quruluşu ilə vitaminlərə bənzər bəzi maddələr fermentdə kofaktorun yerini tuta bilər. Bu zaman onlar özlərini "saman üstündə oturmuş it" kimi aparırlar, çünki özləri fermentativ reaksiyalarda iştirak etmir və həqiqi kofaktoru bu reaksiyada iştirak etməyə qoymur. Bundan başqa, təbiətdə elə kimyəvi birləşmələr var ki, onlar vitaminləri birləşdirə və ya dağıda bilirlər. Bu "zərərli" maddələri alimlər *antivitaminlər* adlandırmışlar. Məs., insan orqanizmi çox nadir hallarda biosintezdə iştirak edən H vitamini (və ya biotin) çatışmazlığı ilə üzləşir. Çünki onların bağırsaqlarında bu vitamini lazımi miqdarda sintez edə bilən bakteriyalar yaşayır. Lakin uzun müddət çiy yumurta ilə qidalananda bu vitaminin çatışmazlığı yaranır. Çiy yumurtada biotini möhkəm birləşdirə bilən avidin zülalı mövcuddur. Nəticədə insanın dərisi qabıqlanır və tükləri tökülür.

Alimlərə təxminən 20 vitamin məlumdur. Onların hər hansının çatışmaması orqanizmin narahatçılığına səbəb olur. Bu və ya digər vitaminin güclü çatışmazlığı zamanı *avitaminoz* müşahidə olunur və beri-beri, pellaqra, sinqa və raxit kimi ağır xəstəliklər yaranır. Vitaminlərin az çatışmazlığı isə sadəcə olaraq ümumi süstlüyə, yorğunluğa, qıcıqlanmaya və iştahın itirilməsinə səbəb ola bilər. Belə hal *hipovitaminoz* (*yun.* "hip" – "aşağı") adlanır. Vitaminlərin artıq qəbul edilməsi də orqanizm üçün arzuolunmaz fəsadlara – *hipervitaminoza* (*yun.* "hiper" – "üst", "yuxarı") səbəb olur.

FERMENTLƏR ÇOX BACARIQLIDIR

Uşaqlıqda hamını mayalı xəmirdəki metamorfozlar təəccübləndirdi. Qəhvəyi rəngli kütləni – mayanı süd ilə durulaşdırıb, şəkərlə "yedizdirib", unla qarışdırıb dəsmalla örtərək isti yerə yerləşdirirlər... Qulaq asırsan: elə bil qabarcıqlar partlayır. Xəmir şişərək ləyəndən çıxır.

İnsanın istifadə etdiyi qıcqırma demək olar ki, odunun yandırılması ilə "yaşıddır". Və təsadüfi deyil ki, o ağıllı adamları cəlb etmişdir. Bizim $(ulu)_n$ nənələrimiz kiçik yaşlı $(ulu)_{n-1}$ babalarımızı xəmir çəlləyinin yanından qovmağa başı qarışanda, ailə başçıları üzüm doşabının (arpa şirəsi, kətil və s.) çaxıra (pivə, həyat eliksiri) necə çevrilməsi ətrafında baş sındırırdılar. Və savadı olanlar düşüncələrini kağıza köçürürdülər.

Məşhur Avropa əlkimyaçısı Vasiliy Valentinin (XV əsr) traktatında qıcqırma hansısa ruhun fəaliyyətinin nəticəsi kimi təsvir edilirdi. Bu ruh arpa şirəsini "daxili hərarət və hərəkət halına" gətirirdi. Bu ruh fermentum (*lat.* "acıtma") adlandırıldı. Holland təbiətşünası Yan Baptist Van Helmont XVII əsrdə "ferment" anlayışını daha geniş şərh etmişdir: o fermentləri canlı orqanizmlərdə kimyəvi reaksiyalara səbəb olan hansısa təsir mənbələri hesab edirdi. Bu artıq müasir tərifə çox yaxındır. XVII əsrin sonlarında və XVIII əsrin başlanğıcında fransız filosofu Rene Dekartın davamçıları – kartezianların elmi işlərində artıq fermentlərin "maddiləşməsi" baş verir. Artıq fermentlər ruhlar deyil, "bir cisimdən digərinə hərəkət ötürən hissəciklər" hesab edilirdi.

1789-cu ildə A.L.Lavuazye məhsulların vəsfi və miqdarı tərkibi baxımından spirtli qıcqırmasını öyrənməyə başladı. Bu proses fermentativ olsa da, Lavuazye orada ferment tapmadı, heç axtarmadı da. 1812-ci ildə Peterburq akademiki Konstantin Siqizmundoviç (Qotlib Siqizmund Konstantin) Kirxhof (1764-1833) arpa şirəsində nişastanı şəkərə çevirən maddənin olmasını göstərdi və ilk fermenti məhlul şəklində aldı.

1835-ci ildə Y.Y.Bertselius digər maddələrin iştirakı tələb olunan qıcqırmanı, şəkərləşməsini, hidrogenin və üzvi maddələrin platin üzərində öz-özünə yanmasını, ammonyakın metallar üzərində parçalanmasını katalitik reaksiyalar sinfi altında birləşdirdi. Kataliz – kimyəvi reaksiyanın sürətinin bu reaksiyada sərf olunmayan maddələrin təsirilə dəyişməsidir ("Sehrli kataliz" məqaləsinə bax).

Bertseliusdan sonra XIX əsrin əksər alimləri qıcqırmaya fermentlərin – bioloji katalizatorların səbəb olduğu kimyəvi reaksiyaların məcmusu kimi yanaşdılar. Görkəmli fransız təbiətşünası Lui Paster onlara qarşı çıxdı. O iddia edirdi ki, qıcqırmaya yalnız canlı mikroorqanizmlər səbəb olur və heç bir katalizatorla əlaqədar deyil. 1897-ci ildə alman kimyaçısı Eduard Buxner (1860-1917) heç bir canlı hüceyrə saxlamayan maya şirəsi aldı və göstərdi ki, o qıcqırmaya səbəb olur (heç kimə məlum deyil ki, 1872-ci ildə rus tədqiqatçı Mariya Mixaylovna Manasseina da bunu etmişdir, lakin onun işi diqqətdən kənarda qaldı). Bu isə bütün mübahisələrə son qoydu.

Təklif olunmuşdur ki, fermentlər *enzimlər* adlansın (*yun.* "enzim" – "mayalarda"). Bu gün "ferment" və "enzim" sözləri sinonim hesab edilir.



Mayalanmış xəmir fermentativ proseslərin hesabına acıyır.

...Canlı bitkilərdə və heyvanlarda toxumalar və mayelər arasında çoxlu sayda müxtəlif maddələrin alınması ilə nəticələnən minlərlə kimyəvi reaksiya baş verir.

Y.Y.Bertselius. 1835-ci il.



Nobel mükafatı laureatı alman kimyaçısı Eduard Buxner könüllü olaraq mayor rütbəsində cəbhəyə getmiş və 1917-ci il avqustun 13-də Ruminiyadakı döyüşlərdə həlak olmuşdur.

TƏKCƏ MAYALARDA DEYİL

Fermentlərin fəaliyyətilə hər addımda rastlaşırıq. Kəsilmiş alma havada ona görə qaralır ki, polifenoloksidaza fermenti meyvənin hüceyrələrində olan benzol nüvəsilə birləşmiş hidroksil qruplarına malik üzvi birləşmələrin – polifenolların oksidləşməsini sürətləndirir. Yaraya hidrogen peroksid H_2O_2 tökdükdə, o qanda olan katalaza fermentinin təsirilə "qaynayaraq" suya və oksigenə parçalanır. Katalaza orqanizmə hüceyrə tənəffüsü zamanı əmələ gələn hidrogen peroksidi parçalamaq üçün lazımdır.

Həzm şirələrində onlarla ferment var: yağları qliserinə və yağ turşularına parçalayan lipazalar; zülalları parçalayan proteazalar və s. Bir sıra fermentlər qida həzm yollarından keçdikcə mürəkkəb molekulları kiçik hissələrə bölür, digərləri bu "kərpicləri" "anbara" yığır, yerdə qalanlar isə onlardan orqanizm üçün lazım olan maddələr hazırlayır.

Fosfatazalar adlanan fermentlər çox mühüm rol oynayırlar: onlar ortofosfat turşusunun mürəkkəb efirlərinin hidrolizinə (su ilə parçalanmasına) cavabdehdir. Bu fermentlərin köməyilə orqanizm karbohidratlarda yığılmış enerjidən istifadə edir.

Bizim heç ağlımıza da gəlmir ki, canlı təbiət fermentativ katalizin hesabına mövcud ola bilər. Elektrik boşalmaları və şüalanmalar mürəkkəb üzvi maddələrin, o cümlədən polimerlərin metan, ammonyak, karbon qazı və sudan ibarət qarışığından sintezinə səbəb ola bilər, lakin onlara həyat verə bilməzlər.

Bu gün 3 mindən artıq ferment məlumdur. Hələ nə qədər məlum olmayanı var. Əksər fermentlərin, adlarından göründüyü kimi, "aza" sonluğu vardır. Alimlər belə məsləhət görmüşlər. Əvvəldə isə fermentin təsir etdiyi maddənin adı durur. Bəzi "köhnə" fermentlər bu baxımdan istisna təşkil edir. Onlar bu adlandırmanın yaranmasından əvvəl kəşf edilmişdir.

FERMENTLƏRİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Paster qıcqırmanı adi katalizlə eyniləşdirməyə qarşı təsadüfən çıxmırdı. Məsələ ondadır ki, fermentlər bioloji olmayan katalizatorlardan əsaslı surətdə fərqlənir.

Birincisi, onlar canlı varlıqlar kimi temperatura çox həssasdır. Sənaye katalizatorlarının temperatur rejimi 200–500°C intervalında yerləşdiyi halda, bəzi fermentlərin molekulları artıq 40°C-də zədələnir. 70°C-də əksər fermentlər katalitik xassələrini tamamilə itirir.

İkincisi, fermentlər mühitin turşuluğuna qarşı çox həssasdır. Hər bir ferment pH-ın kiçik intervalında işləyir. Mədə şirəsindəki pepsin fermenti pH=2–3 intervalında işləyir. Turş mühit mədə şirəsinin əsas komponentini təşkil edən xlorid turşusu hesabına yaranır. Hüceyrədaxili fermentlər üçün pH-ın optimal qiyməti təxminən 7-dir. Bu neytral mühitdir və qanın hesabına yaradılır. Sağlam insanın qanında pH orta qiymət olan 7,4-dən 0,2-dən artıq olmayaraq fərqlənə bilər. Qanda pH < 7 və ya pH > 7,8 olduqda fermentlərin fəaliyyətində pozğunluqlar baş verdiyi üçün ölüm baş verir.

Üçüncüsü, fermentlər yüksək katalitik aktivliyə malikdir: onlar reaksiyaları 10^{14}-10^{15} (milyon milyard) dəfə sürətləndirir (bir çox fermentativ reaksiyalar isə fermentlərin iştirakı olmadan baş vermir). Adi katalizatorların imkanları isə bunlarla müqayisədə çox azdır. Məs., 1 mol alkoqoldehidrogenaza fermenti otaq temperaturunda saniyədə 720 mol etil spirtini sirkə aldehidinə çevirir. Mis katalizatorunun 1 molu isə 200°C-də saniyədə 0,1–1 mol spirti oksidləşdirir. Düzdür, 1 mol mis 64 q, 1 mol alkoqoldehidrogenaza isə 84 kq-dır. Lakin reaksiya kiloqramlar arasında deyil, hissəciklər arasında baş verir.

Və nəhayət, fermentlər qeyri-adi aktivliklərilə yanaşı, seçiciliyinə görə də səciyyələnir. Bu haqda alman fiziki və kimyaçısı Qustav Tamman (1861–1938) çox yaxşı yazmışdır: "Fermentlər turşular kimi hidrolitik reaksiyaları sürətləndirir. Lakin birincilərin təsiri ikincilərin təsirindən fərqlənir... Turşular hidrolitik reaksiyaların hamısını, fermentlər isə bəzilərini sürətləndirir. Əgər hər hansı bir turşu müəyyən bir hidrolizi sürətləndirirsə, digər turşular da bu reaksiyanı sürətləndirəcək. Müəyyən bir fermentin təsirini digər ferment edə bilmir".

Çox vaxt ferment müəyyən bir maddəyə və ya rabitəyə təsir göstərir. Hətta *optik izomerləri* tanıya bilən fermentlər də mövcuddur. Təbii fermentlər yalnız təbii zülalların tərkibində olan *L*-aminturşularına təsir edir. Onların "əkiz bacıları" – izomer *D*-aminturşuları isə bu təsirdən kənar qalır ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsinə bax). Adi kimyəvi reaksiyalarda optik izomerlər özlərini praktik olaraq eyni şəkildə aparır. Bu səbəbdən onları kimyəvi yolla fərqləndirmək və qarışıq şəklində deyil, əksinə, təmiz yolla almaq mümkün deyil. Bu "əkizlərin" ayrılması üsullarından biri uyğun fermentin istifadəsidir.

pH-mühitin hidrogen göstəricisidir. O, hidrogen ionlarının H^+ qatılığı ilə $pH = -lg[H^+]$ kimi asılıdır. Neytral mühitdə 25°C temperaturda hidrogen ionlarının qatılığı 10^{-7} mol/l təşkil edir. Bu zaman PH = 7 olur. Əgər hidrogen ionlarının qatılığı 10^{-7} mol/l-dən çox olarsa, pH < 7 olur. Bu halda mühit turş olur. Əksinə olduqda isə, mühit qələvi olur.

ŞABALIDDAN ASETON



İsrailin ilk prezidenti Xaim Azriel Veysman (1874-1952) cavanlığında Mançester universitetində biokimyanı tədris etmişdir. O, Birinci Dünya müharibəsinin əvvəllərində silahlı qüvvələr nazirliyinin sifarişi ilə qarğıdalı pulpasından asetonun fermentativ alınma üsulunu işləyib hazırladı. Aseton hərbi sənayedə partlayıcı maddələrin istehsalı üçün lazım idi və Veysman üsulu ilə ildə 20 min tondan çox aseton alınırdı. Karbohidrogen xammalı çatışmadığına görə aseton istehsalı üçün britaniyalı şagirdlərin bütün ölkə boyu topladıqları at şabalıdından da istifadə olunurdu.

FERMENT NECƏ TƏŞKİL OLUNMUŞDUR

Fermentlərin qeyri-adi xassələri nə ilə bağlıdır? Aydındır ki, bunun səbəbi sirli fermentum ruhunun özbaşınalığı deyil. Maddənin xassələri onun quruluşu ilə izah olunur.

Hələ XVIII-XIX əsrlərdə, bəzi alimlər fermentin əsasında zülal durduğu fikrini irəli sürmüşlər. Lakin bu fikirlər elmi ictimaiyyət tərəfindən qəbul olunmadı. XX əsrin 20-ci illərində görkəmli alman kimyaçısı Rixard Martin Vilştetter (1872-1942) fermentlərin kimyəvi təbiətinin araşdırılması ilə məşğul olmağa başladı. Lakin o fermentləri az miqdarda ayırdığı üçün onların nə zülallara, nə də digər üzvü maddələr sinfinə aid olması nəticəsinə gəldi. 1926-cı ildə Amerika biokimyaçısı Ceyms Batçeller Samner (1887-1955) ureaza fermentini zülal kristalları şəklində ayırmağa nail oldu. Lakin onu təcrübəni kifayət qədər təmiz aparmamasında təqsirləndirdilər. Yalnız 30-cu illərdə Samnerin həmvətəni Con Xauard Nortropun (1891-1987) pepsin və tripsin fermentlərini zülal kristalları şəklində almasından sonra, fermentlərin zülal təbiəti hamı tərəfindən qəbul olundu, 50-ci illərdə isə deyilənlər rentgenquruluş analizilə bir daha təsdiq edildi.

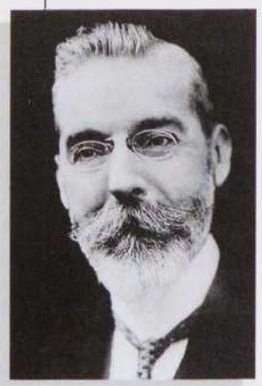
Zülalın quruluşu kifayət qədər mürəkkəbdir. Məlum olduğu kimi, o dörd quruluş səviyyəsinə ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" məqaləsinə bax) malik ola bilər. Ən yüksək dördüncü quruluş o vaxt yaranır ki, zülal bir neçə öz aralarında birləşən subvahidlərdən – zəncirdən ibarət olsun. Belə ki, atın qaraciyərindəki alkoqoldehidrogenaza dimerdir (2 subvahiddən ibarətdir), mayalarda olan alkoqoldehidrogenaza isə tetramerdir (4 subvahiddən ibarətdir). Bağırsaq çöpü fermentlərindən biri isə 12 subvahiddən ibarət konqlomeratdır.



Rixard Martin Vilştetter.



Tripsin.



Qabriel Emil Bertran.

Zülalın hər hansı bir quruluşunun pozulması denaturasiyaya səbəb olur, onun quruluşu isə zəif qarşılıqlı təsirlər hesabına yaranır. Mühitin turşuluğunun dəyişməsi ion rabitələrini, reduksiya isə disulfid körpülərini qıra bilər. Temperatur artdıqda isə yumaqlar açılmağa, spiral isə sökülməyə başlayır və nəticədə ferment öz aktivliyini itirir.

Lakin ferment təkcə zülal deyil. Bəzən fermentlərdə zülali təbiətə malik olmayan üzvi qalığa və metal ionuna rast gəlmək olar. Özü də əsasən bu qrup katalitik aktivliyə cavabdeh olur. Fermentin qeyri-zülali hissəsi koferment adlanır. Bu adı fransız biokimyaçısı Qabriel Emil Bertran (1867-1962) təklif etmişdir. O, 1897-ci ildə oksidləşdirici lakkaza fermentinin külündə manqan aşkar etdikdən sonra bəzi fermentlərin tərkibinə metal ionlarının daxil olması qənaətinə gəlmişdir.

Orqanizm fermentləri təşkil etmək üçün müstəqil şəkildə zülallar sintez edir. Bəzi hallarda isə o özünü kofermentlərlə də təmin edə bilər. Bu kofermentlərin çoxunu isə orqanizm "hazır" vəziyyətdə vitaminlər şəklində qəbul edir ("Xeyirli və ləzzətli. Vitaminlər" məqaləsinə bax). Vitaminlər çox vacibdir, çünki onlarsız fermentlər "iş qabiliyyətli" olmur. Belə ki, B_2 və PP vitaminləri bir sıra oksidləşmə-reduksiya prosesləri kofermentlərinin tərkibinə daxildir. B_6 vitamini isə azot mübadiləsi fermentlərinin tərkibinə daxil olur.

Bu fikri aydınlaşdırmaq üçün mən açar və kilid şəklindən istifadə etdim.

E.G.Fişer



Ferment və substrat bir-birlərinə açar kilidə düşən kimi düşür.

Orqanizmlərə eyni zamanda metal ionları da gərəkdir. 70 kq çəkiyə malik insana 4,1 q dəmir, 2,3 q sink, 0,2 q mis, həmçinin kobalt, manqan, molibden, kalsium, maqnezium lazımdır. Dəmirin kompleks birləşmələri katalazanın, peroksidazanın (üzvi molekulların hidrogen peroksidlə oksidləşməsini sürətləndirən fermentlər) və digər fermentlərin tərkibinə daxildir. Alkoqoldehidrogenaza və karboanhidraza fermentlərinin işləməsi üçün sink lazımdır. Molibden azot birləşmələrini reduksiya edən fermentlərin tərkibinə daxildir.

FERMENT NECƏ İŞLƏYİR

XIX əsrdə müxtəlif fermentlərin kəşf edildiyi və onların xassələrinin təsvir edildiyi bir vaxtda, alimlər fermentlərin necə işləməsini düşünməməyə bilməzdilər. Görəsən onlar nəyə görə reaksiyaları sürətləndirmək və seçicilik qabiliyyətlərinə malikdirlər?

1894-cü ildə alman kimyaçısı Emil German Fişer fermentlərin öyrənilməsinə yönəlmiş işlərə başladı. Sonda o bu nəticəyə gəldi ki, fermentlə *substrat* (reaksiyaya girən maddəni belə adlandırırlar) açar və kilidin konfiqurasiya uyğunluğuna bənzər konfiqurasiya uyğunluğuna malik olmalıdır. Bu aydın təsvir fermentlərin fəaliyyətinin xüsusiyyətlərini çox yaxşı izah edir: doğrudan da hər kilidə yalnız bir açar düşür. "Açarın" və ya "kilidin" nə olmasının əhəmiyyəti yoxdur. Əsas odur ki, ferment və substratın quruluşlarındakı "çuxurlar" və "çıxıntılar" bir-birinə düşür. "Kilidə salınmış açar", yəni fermentlə birləşmiş substrat *aralıq ferment-substrat kompleksi* adlanır.

Fişerin təklif etdiyi sxem yüz ildən çoxdur ki, köhnəlmir. Lakin təəssüflər olsun ki, o hər şeyi izah edə bilmir. Əgər "açar" kiliddə rahat qala bilirsə, nəyə görə o, başqa bir şeyə çevrilir? Axı bu

zaman konfiqurasiyaların uyğunluğu pozulur. Bunu izah etmək üçün Fişer modelinin müxtəlif dəqiqləşmələri təklif olundu.

1925-ci ildə İsveç biokimyaçısı Hans Karl Avqust Simon fon Eyler (1873-1964) "qabarmanın nəzəriyyəsi" adlanan substratın deformasiya nəzəriyyəsini irəli sürdü. Eyler güman edirdi ki, ferment və substrat arasında konfiqurasiya uyğunluğu tam deyil: fermentə birləşmək üçün substrat "dartılmalıdır". Başqa sözlə, "açar" dəmir deyil, rezindəndir, o, "kiliddən" uyğun formanı ala bilər. Substrat molekulunun dartılması zamanı rabitə zəifləyir və onun qırılması asanlaşır.

Bu sxemə rabitənin qırılması ilə gedən reaksiyalar (məs., adenozintrifosfatdan ortofosfat turşusu qalığının qopması) cavab verir. Lakin bir şey qaranlıq qalır ki, rabitələri qırmayan, əksinə, yeni rabitələr əmələ gətirən, məs., DNT-nin ikiləşməsi zamanı fermentlər necə işləyirlər.

İki substrat molekulu arasında kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi məsələsinə alimlər başqa tərəfdən yanaşdılar. Belə rabitənin yaranması üçün substratlar bir-birlərinə yaxın, özü də lazımi vəziyyətdə olmalıdır. Burada da "açar və kilid" mexanizmi işləyir, lakin bir "kilid" – ferment üçün eyni zamanda iki "açar" – substrat tələb olunur. Bəs sonra? Sonra isə "qabarmanın nəzəriyyəsinin" əksinə olan bir şey baş verir. Fermentin üzərində "oturmuş" substratlar onun fəza quruluşunu dəyişir. Yüklərin yenidən paylanması və həndəsi faktorların təsiri nəticəsində elastiki zülal molekulu reagentləri bir-birlərinə yaxınlaşdırır, katalitik qruplar isə öz işlərini görmüş olur.

Həqiqətdə mütləq sərt molekul yoxdur: öz formalarını həm substratlar, həm də ferment dəyişir. Bu zaman kataliz üçün aralıq ferment-substrat kompleksinin əlverişli konformasiyası, yəni bu kompleksi təşkil edən molekul hissələrinin müəyyən qarşılıqlı vəziyyəti yaranır.

FERMENTLƏR HARADAN ALINIR

Əksər hallarda olduğu kimi, fermentlər insanlar tərəfindən onlar haqqında ilk təsəvvürlərin yaranmasından çox əvvəl istifadə olunmağa başlanmışdır. Əlbəttə, o vaxt, fermentlərin alınması barədə heç söhbət gedə bilməzdi. Alkoqol almaq və ya xəmiri acıtmaq üçün mayalardan, südün kəsmiyə çevrilməsində isə qursaq parçasından (ot yeyənlərin mədəsindəki şöbə) istifadə edirdilər. Başqa sözlə, ferment mənbələrindən istifadə edirdilər.



Hans Karl Avqust Simon fon Eyler.

Bitki və heyvan toxumaları, həmçinin canlı mikroorqanizmlərdən indi də istifadə olunur, lakin bəzi hallarda təmiz ferment almaq məsləhətdir. Belə ki, müasir yuyucu tozların gözəl yuma qabiliyyətinin olmasına yağları, zülalları və digər çirkləri parçalaya bilən fermentləri əlavə etməklə nail olurlar. Axı yuyucu toza orqanizmdən ayrılmış və xırdalanmış toxumanı əlavə etməzlər.

Əksər fermentləri mikroorqanizmlərdən alırlar. Bu ən asan əldə olunan və tükənməyən mənbədir. Bakteriyalar sürətlə çoxalaraq biokütləni çoxaldırlar. Fermentlərin sintezini bakteriyalarla qida mühitini dəyişdirməklə asan tənzimləmək olar. Gen mühəndisliyinin metodları ilə lazımi fermentin çıxımının hüceyrə zülalının ümumi kütləsinin 50%-ni təşkil etməsinə nail olmaq olar.

Mikrob fermentlərinin ilk sənaye istehsalı 1890-cı ildə təşkil olunmuşdur. Lakin XX əsrin 60-cı illərinə qədər bu sahə çox zəif inkişaf etmişdir. Yalnız gen mühəndisliyinin və yeni alınma metodlarının meydana gəlməsi və fermentlərə tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq böyük miqyaslı istehsala təkan verildi.

Bu gün 1 kq məhsulu emal edilən fermentin qiyməti 0,1-5 sent civarındadır. Fermentin özü isə çox az tələb olunur; məs., 25 kq bişmiş yumurta zülalını



Yeni molekulun bir neçə ilkin molekuldan əmələ gəlməsini idarə edən ferment substratları öz səthində toplayır və onun formasını elə dəyişir ki, ilkin molekullar qarşılıqlı təsirdə olmağa başlayır.

Adi qida məhsullarının hazırlanması zamanı fermentativ proseslərdən istifadə olunur.



məhlula keçirib, aminturşulara parçalamaq üçün 1 q pepsin tələb olunur (və bu aktiv fermentlər sırasına aid olmayan bir fermentdir). Əlbəttə ki, siz 1 kq ferment almaq istəsəniz, çoxlu pul sərf etməli olacaqsınız.

FERMENTİ NECƏ DAHA YAXŞI ETMƏK OLAR

Artıq ferment preparatı məhlul şəklində alınıb. O işə başlamağa hazırdır. Lakin bir sual meydana çıxır: reaksiya gedəcək, bəs sonra? Fermenti məhsullardan necə ayırmaq olar?

Sənayedə katalitik prosesləri bərk katalizatorlar üzərində aparmağa üstünlük verirlər. Bu zaman ayrılma problemi aradan qalxır. Eksperiment üçün fermenti bərk daşıyıcıya bərkitmək qərarına gəldilər. Belə birləşdirmə üsullarından biri adsorbsiyadır. Adsorbsiya – maddənin bərk cisim səthi tərəfindən heç bir kimyəvi dəyişikliyə uğramadan birləşməsidir. 1916-cı ildə ilk dəfə müəyyən edilmişdir ki, saxarozanı daha kiçik sadə karbohidratlara (qlükozaya və fruktozaya) parçalayan invertaza fermenti kömür və ya alüminium hidroksid üzərində adsorbsiyası zamanı katalitik aktivliyini saxlayır. 1939-cu ildə isə heyvan dərilərini emal etmək üçün odun kəpəkləri üzərində adsorbsiya edilmiş proteaz fermentinin tətbiqinə dair ilk patent alınmışdır.

60-70-ci illərdə isə fermentlərin *immobilizasiyası* (*lat.* "immobilis" – "dayanıqlı") daşıyıcı üzərinə bərkidilməsi belə adlanırdı – sahəsində tədqiqatlar geniş vüsət aldı. İmmobilizasiyanın imkanları hələ də tükənməmişdir. Yeni daşıyıcılar, onlara fermentlərin bərkidilməsi metodları aşkar edilir.

İmmobilizasiya metodlarını fiziki (fermentlə daşıyan arasında kimyəvi rabitə əmələ gəlmir) və kimyəvi (kimyəvi rabitə əmələ gəlir) olmaqla iki yerə ayırmaq olar. Fiziki metodlardan ən sadəsi və qədimi həllolmayan daşıyıcılar üzərində adsorbsiyadır. Bu zaman ferment hidrogen, hidrofob, elektrostatik qarşılıqlı təsirlə vaxtında daşıyıcının səthinə sanki yapışır. Kimyəvi rabitə olmadığından "yapışma" çox vaxt möhkəm olmur.

Bu çatışmazlığa malik olmayan fiziki metodları fermentin "həbs olunması" kimi təsvir etmək olar. Ferment "barmaqlıqlara" salınır. O, oradan çıxa bilmir, əvəzində "paylar" alır. Substratın böyük olmayan molekulları "barmaqların" kiçik aralarından keçərək, ferment tərəfindən emal olunur və məhsullar eyni asanlıqla bayıra çıxır.

Fermentləri, misal üçün, gelin üzərinə "oturtmaq" olar (*lat.* "gelare" – "bərkimək"). Dispers sistemlərin, yəni həlledicidə paylanmış maddə molekullarının deyil, bir çox molekullardan ibarət çox kiçik hissəciklərin əmələ gətirdiyi "həqiqi olmayan" məhlulların növlərindən biri gel adlanır. Geldə bu hissəciklər kovalent, hidrogen və ya hər hansı bir rabitənin köməyilə fəza quruluşunu – toru əmələ gətirir ki, bunun hesabına da mühit həlməşik şəkilli olur. Məhlulda gelin əmələ gəlməsi zamanı ferment molekulları torun həlqələri tərəfindən tutub saxlanılır. Tor "dustağın" "barmaqlıqları" kimi çıxış edir.

Boşluqlu liflərə (naylon, polistirol və s. polimerlərin sapları) isə *lifi* darmaqla fermenti daxil edirlər. Sap mikroməsaməli səthə malik olduğundan dar-



tılma zamanı məsamələr genişlənir və ferment içəriyə daxil olur. Dartılmamış vəziyyətdə isə məsamələr fermentlər üçün dar olur, lakin substratları və məhsulları yaxşı keçirirlər.

İmmobilizasiyanın kimyəvi üsullarını parçaya muncuqların tikilməsi ilə eyniləşdirmək olar. Ferment zülalını bərk polimerə (məs., sellüloza və ya poliaminostirola) aktiv mərkəzdən uzaqlaşmış sahədə kimyəvi rabitə ilə – "sapla" birləşdirirlər. Fermentləri nəinki daşıyıcının səthi ilə, həm də bir-birləri ilə "tikirlər". Nəticədə quruluşca böyük, bərk hissəcik - şələnli konqlomerat əmələ gəlir.

Deməli, praktik istifadə zamanı immobilizə olunmuş fermentlər həllolanlardan daha əlverişlidir, çünki onlar reaksiya məhsulları ilə qarışmır. Bu immobilizə olunmuş fermentlərin yeganə üstünlüyü deyil. Tədqiqatlar göstərir ki, bərk daşıyıcı üzərinə bərkidilmiş ferment denaturasiyaya qarşı daha davamlıdır. Bu fermentin zülal zənciri məhdud hərəkətli olduğundan onu "çevirmək" və bununla da katalitik aktiv quruluşu dağıtmaq o qədər də asan iş deyil. Fermentlərin subvahidlərə parçalanması və bir-birlərilə reaksiyaya girməsi də çətinləşir. Bundan başqa, daşıyıcı fermentə təsir edir və bəzən də onun katalitik aktivliyini artıra bilir. Fermentin örtüklərə (gel, kapsul, liflər və s.) daxil edilməsilə bağlı olan immobilizasiya metodları isə substratların ölçülərinə görə "dərmək" yolu ilə seçiciliyin artmasına imkan verir.



◄◄ Adsorbsiya zamanı ferment bərk daşıyıcıya milçək yapışqana yapışan kimi yapışır.

◄ Geldə "həbsdə" saxlanılan ferment "bağlama" substrat molekulu alır.

İŞƏ QOŞULMUŞLAR

Bu gün baha olmayan, çoxlu növ ferment sənayenin 25 sahəsində, xüsusən də yüngül və yeyinti sənayelərində tətbiq olunur.

Xəmiri həcmli etmək üçün köpdürücü – karbon qazı lazımdır. O, mayaların maltoza karbohidratına təsiri nəticəsində alınır. Bəs maltoza haradan alınır? O isə



Fermentin immobilizasiyası muncuqla vurulan naxışa bənzəyir.





İmmobilizə olunmuş fermentləri ilk istifadə edən Oles Mixayloviç Poltorak – *solda* (1925-ci ildə anadan olub) və İlya Vasilyeviç Berezin (1923-1987).



Qida sənayesi fermentlərsiz ötüşə bilməz.

nişastadan unda olan amilazanın təsiri ilə alınır. Adətən unda olan amilaza kifayət etmədiyindən onu əlavə edirlər. Un yapışqanına təsir edən proteazanı isə xəmir karbon qazını saxlayan konsistensiya vermək üçün istifadə edirlər. Axı bu qaz xəmirdən keçərək uçub getsə, xəmirin köpü yatacaq.

Alkoqollu içkilərin istehsalı mayalarda olan fermentlərsiz mümkün deyil. Müxtəlif ferment komplekslərinə malik olması mayaları müxtəlif pivə sortlarının istehsalında tətbiq etməyə imkan verir. İçkinin bulanması üçün ona proteazalar (Panin, pepsin) əlavə edirlər. Proteazalar zülali çöküntüləri parçalayırlar.

Süd məhsullarının istehsalını da fermentlərsiz təsəvvür etmək olmaz. Qatığı südturşusu bakteriyalarının fermentlərinin köməyilə alırlar. Bu bakteriyalar süd şəkəri olan laktozanı süd turşusuna çevirir. Kefir istehsal etmək üçün isə süd turşusu bakteriyaları və mayalardan ibarət qarışıq götürülür. Bu halda süddə olan laktozanın bir qismi süd turşusuna, bir hissəsi isə spirtə çevrilir. Eyni zamanda zülalların qismən hidrolizi də baş verir. Bu səbəbdən kefir suda nisbətən orqanizm tərəfindən yaxşı mənimsənilir.

Pendirin alınması isə südün proteazalarla çürüdülməsinə əsaslanır. Süddə olan kazein zülalı onların təsirilə çökür.

Yüngül sənayedə proteazalar dəri məmulatlarının emal edilməsində istifadə edilir.

Son vaxtlar proteazaları yuyucu tozlara da əlavə edirlər. Belə tozlar zülalları hidroliz etdiyindən qan, sous, şokolad ləkələrinin təmizlənməsi üçün istifadə edilə bilər. Yağlı ləkələri təmizləmək üçün isə lipazalardan istifadə edilir. Sellüloz əlavə olunmuş tozlardan isə parçanın səthində olan qırılmış lifləri və tiftikləri yumaq üçün istifadə olunur. Əgər ferment kompleksləri saxlayan "ağıllı" tozlardan istifadə edilirsə, yumanı müla-

yım temperaturda aparmaq məsləhətdir: axı, fermentlər yüksək temperaturlara tab gətirmir. Tibdə proteazaları trombların sovrulmasında və yaraların sağalmasında istifadə edirlər. Tampon və bintlər üzərinə immobilizasiya olunmuş fermentlər daha effektiv təsirə malikdir. Fermentlər həmçinin süni böyrəklərdə və süni qara ciyərdə də "işləyirlər".

Bir çox xəstəliklər fermentlərin aktivliyinin pozulması ilə əlaqədardır: əgər onların miqdarı kifayət qədər deyilsə, orqanizmə ferment preparatı vurulur. Əksinə, orqanizmdə fermentlərin aktivliyi yüksəkdirsə, orqanizmə fermentlərin fəaliyyətini zəiflədən *ingibitor* adlanan dərmanlar vurulur. Məs., kaptopril qan təzyiqinin aşağı salınması üçün istifadə edilir. Hamıya məlum olan penisillin antibiotiki isə bakteriyaların hüceyrə divarlarının sintezinə cavabdeh olan fermentin ingibitorudur. Bu antibiotikin təsirindən bakteriyalar böyümə və çoxalma qabiliyyətini itirir.

Fermentlərin köməyilə müxtəlif kliniki analizlər də aparılır. Xəstə orqanizmin fizioloji mayesində müəyyən maddələr vardır. Bu maddə isə müəyyən fermentin substratı ola bilər və ya onun aktivliyini zəiflədə bilər. Deməli, bu fermenti xəstəliyin müəyyən edilməsində



Nobel mükafatı laureatı şotlandiyalı mikrobioloq və biokimyaçı Aleksandr Fleminq (1881-1955) 1928-ci ildə kifdən antibakterial təsirə malik maddəni – ilk penisillin antibiotikini kəşf etdi.

istifadə etmək olar. Belə ki, fermentin aktivliyinin dəyişməsinə görə məxməräyi, malyariyanı, hepatit B-ni və digər xəstəlikləri aşkar etmək olar. Qlükozooksidaza (qlükozanı oksidləşdirən ferment) sidikdə və ya qanda şəkərin analizi üçün istifadə edilir. Sürücülərin qanında alkoqolun təyini üçün xüsusi preparatlar buraxılmışdır. Bu preparatların tərkibinə alkoqoldehidrogenaza daxildir.

Burada insan tərəfindən fermentlərin tətbiq olunması sahəsinin az hissəsi göstərilir. Perspektivdə isə daha genişdir. Enerji böhranının yaxınlaşması ilə əlaqədar olaraq hazırda kimyəvi enerjini elektrik enerjisinə çevirən fermentlər üzərində tədqiqatlar aparılır. Bu məqsədlə oksidləşmə reduksiya reaksiyalarını həyata keçirən fermentlər, naqillərə və yarımkeçirici materiallara birləşdirilir.

Bu sevindirici perspektivlərə kədərli notlar gətirən maneələrin hamısının bir kökü var: biz yalnız təbiətin öz ehtiyacları üçün yaratdıqlarından istifadə etməyə məhkumuq. Axı, niyə konkret məqsədlər üçün lazımi ferment yarada bilməyək.

TƏBİƏT KİMİ

Bir çox fermentlərin aktiv qruplarında üzvi maddə ilə kompleks birləşən metal ionları vardır. 1945-ci ildən başlayaraq sovet alimləri müxtəlif ətrafa malik metal ionlarının katalitik təsirini öyrənməyə başlayırlar. Katalazada olan Fe^{3+} ionu zülalı ətrafa malik olmadan belə, adi dəmir duzu şəklində hidrogen peroksidi suda məhlulda parçalaya bilər. Lakin sərbəst dəmir ionlarının katalitik aktivliyi fermentin uyğun aktivliyindən milyard dəfələrlə azdır. H_2O_2-ni Cu^{2+} ionları da parçalayır. Lakin mis ionları ammonyakla kompleks əmələ gətirərsə, onun aktivliyi milyon dəfə artır. Əgər ammonyak əvəzinə üzvi aminlər götürsək, hidrogen peroksidin parçalanması daha sürətlə baş verəcək.

Bir qayda olaraq metalla kompleks şəkildə birləşmiş molekul nə qədər mürəkkəbdirsə, alınmış kompleksin aktivliyi bir o qədər yüksəkdir. Deməli, bəzi fermentlərin aktiv qrupları misalında metal ionları və üzvü molekuldan – kompleks əmələgətiricidən ibarət katalizatorlar modelləşdirmək olar.

Özlərinin nadir xassələrinə görə fermentlər aktiv qrupların daşıyıcı ilə birləşmə əmələ gətirməsinə borcludur. Daşıyıcı kimi təkcə zülal götürmək vacib deyil. Birinci addımda lazımi aktiv qrupu asan əyilə bilən və çökək səthlərə və ya boşluqlara yerləşdirmək olar. Bublik formasında olan tsiklodekstrinlər və ya müəyyən şəraitdə tac formasını alan kraun-efirləri deyilənlərə misal ola bilər. Benzol həlqələri saxlayan bəzi həlqələr kasa, dibçək, sous qabı, güldan formasında olan boşluqlar əmələ gətirir. Hətta silindrik və yumurtaşəkilli boşluqlar da almaq olar. Belə maddələr kavitandlar (*lat.* "cavitas" – "dərinlik", "boşluq") adlanır.

Zülalları da sintez etmək olar. İlk süni zülal – insulin XX əsrin 50-ci illərində alınmışdır. 70-ci illərin əvvəlində isə akademik Yuri Anatolyeviç Ovçinnikovun (1934-1988) rəhbərliyi altında bir sıra alimlər transaminaza fermentinin zülalını sintez etmişlər.

Orqanizmdə fermentlərin sintezinə DNT nəzarət edir. DNT zəncirinin lazımi ardıcıllığını yaradıb onu bakteriya hüceyrələrinə daxil etmək olar. Onda bakteriyalar verilmiş proqrama uyğun ferment sintez edəcəklər.

Bəs fermentlərin formalaşdığı təkamülün özünü təkrar etsək nə olar? Özü də şəraiti elə seçək ki, təbii seçmə nəticəsində təbiətə deyil, sənayeyə lazım olan fermentlərin sintezilə nəticələnsin. Fantastik arzudur, elə deyilmi? Hələlik arzudur, lakin elmə əsaslanır.

Laboratoriyada birinci enzim sintez olunduğu gün deyə bilərik ki, elm çoxdan axtardığı açarı qazandı. Bu canlı təbiət kimyasının açarıdır.

Akademik A.E.Arbuzov. 1930-cu il.



Yuri Anatolyeviç Ovçinnikov.

HƏYAT VƏ ENERJİ

SÜD PAKETİNDƏ YAZILANLAR



Adi süd paketinin üzərində istehsalçının adından, saxlama müddəti və şəraitindən başqa, ilk baxışdan alıcıya lazım olmayan məlumatlar da yazılır:

"100 q məhsulda olan
yağ – 2,5 q
zülal – 2,9 q
karbohidrat – 3,9 q
Energetik dəyəri – 53 kkal".

Əslində isə bunlar çox vacib məlumatlardır. Çünki, insan orqanizminin digər canlı orqanizmlər kimi əsas xassəsi xaricdən enerji əldə etmək və onu toplamaqdan ibarətdir.

Enerji (*yun.* "enerqeya" – "fəaliyyət") elə bir ehtiyatdır ki, onun hesabına bədən iş görə bilir. İş isə nə qədər istəsən. Birincisi, orqanizm inkişaf edir və bunun üçün onda toxumaların böyüməsi və yenilərinin əmələ gəlməsi üçün kimyəvi maddələr sintez olunur. İkincisi, zəruri maddələr toxumalara və əksinə daşınır. Bəzi orqanizmlər isə enerjini digər yolla sərf edir. Belə ki, işıldaquşlar işıq saçır, elektrik anqvillərində (moralan sürfəsi) isə elektrik boşalmaları baş verir.

Qızıl mala, mal isə qızıla dəyişildiyi kimi, hər şey oda, od isə hər şeyə dəyişilir.

Heraklit

METABOLİZM NƏDİR

Hüceyrə topladığı enerjinin böyük hissəsini orqanizmin inkişafı üçün zəruri olan kimyəvi birləşmələrin sintezinə sərf edir. Alimlər bu reaksiyaları katabolik reaksiyalara əks olaraq *anabolik* (*yun.* "anabole" – "yüksəliş") reaksiyalar adlandırmışlar. Buna görə də əzələlərin böyüməsini stimullaşdıran dərmanları anaboliklər adlandırırlar. Onları ağır cərrahiyə əməliyyatları keçirmiş və zədə almış insanlar qəbul edirlər. Katabolik və anabolik reaksiyalar birlikdə *metabolik* reaksiyalar (*yun.* "metabole" – "dəyişiklik") adlanırlar.

Enerji bir-birinə çevrilə bilən müxtəlif formalar şəklində mövcuddur. Hidroelektrostansiyalarda mexaniki enerji elektrik enerjisinə çevrilir. Təbii qazın yanması zamanı karbohidrogenlərdə mövcud olan kimyəvi rabitə enerjiləri istilik enerjisinə çevrilir. Canlı orqanizmlər isə enerjinin yalnız iki formasından – işıq enerjisi və kimyəvi rabitələrin enerjisindən istifadə edə bilir.

ENERJİ TƏCHİZATININ ƏSAS STANSİYASI

Təkamül prosesi canlı orqanizmlər üçün daimi və güclü enerji mənbəyinin seçilməsindən də yan keçməmişdir. Bizim əsas "Enerji təchizatı stansiyası" Günəşdir. Baxmayaraq ki, astronomlar Günəşi cüllüt ulduz adlandırırlar, Yer Günəşdən $2 \cdot 10^{17}$ Vt (C/san) enerji alır. Bu güc yerdə həyatın bütün rəngarəngliyini təmin etmək üçün kifayətdir.

Yaşıl bitkilər, göy-yaşıl yosunlar, həmçinin bəzi bakteriyalar günəş enerjisini çox yaxşı mənimsəyirlər. Buna görə onları *fototroflar* (*yun.* "fotos" – "işıq" və "trofe" – "qida") adlandırırlar ki, bunun da hərfi mənası "işıqla qidalananlar" deməkdir. Yerdə qalan digər orqanizmlər, həmçinin insan günəş enerjisini birbaşa mənimsəyə bilmir. Bu orqanizmlərin enerji mənbəyi kimyəvi enerji olduğundan onları *xemetroflar* adlandırırlar. Lakin mahiyyət etibarilə onlar da günəş enerjisilə qidalanır və burada heç bir ziddiyyət yoxdur. Belə ki, fototroflar günəş enerjisini kimyəvi enerjiyə çevirməklə, müxtəlif üzvi maddələr sintez edirlər.

"QİDALANMAQ – ENERJİ ƏLDƏ ETMƏK" DEMƏKDİR

Canlı hüceyrədə fasiləsiz proses baş verir: hüceyrəyə bir sıra maddələr daxil olur, digərləri isə xaric olur. Onlar qida hesabına zəruri birləşmələr əldə edirlər. Orqanizmə qida ilə daxil olan maddələr polimerlərdən – zülallardan, yağlardan və karbohidratlardan ibarətdir. Onlar çoxlu sayda müxtəlif çevrilmələrə məruz qalaraq CO_2 və su kimi kiçik molekullara parçalanırlar. Canlı orqanizmlərdə parçalanma reaksiyalarına *katabolik* (*yun.* "katabole" – "dağılma") reaksiyalar nəzarət edən çoxlu sayda fermentlər fəaliyyət göstərir.

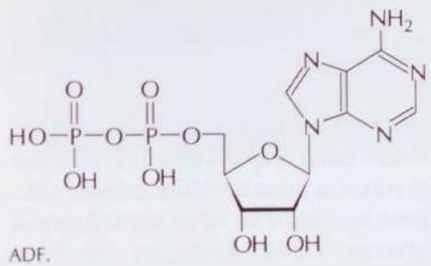
Hüceyrədə zülalların, yağların və karbohidratların parçalanması zamanı kimyəvi rabitələrdə cəmləşən enerji ayrılır. Bu enerjini istifadə etmək üçün hüceyrə onu əvvəlcə toplamalıdır. Bunun üçün hər hansı bir akkumulyator vacibdir ki, bu da istənilən canlı orqanizmdə mövcuddur. Bu funksiyanı xüsusi maddə – adenozintrifosfat turşusu (ATF) yerinə yetirir.

ENERJİNİN ƏSAS AKKUMULYATORU

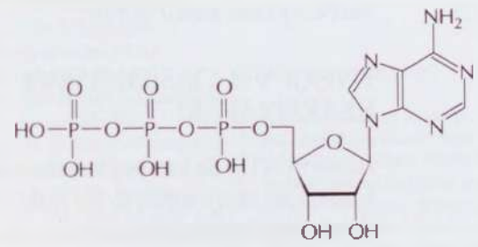
Adenozintrifosfat turşusunu ilk dəfə 1929-cu ildə əzələ toxumasından ayırmışlar. XX əsrin 40-cı illərində isə sübut olunmuşdur ki, ATF hüceyrədə enerji daşıyıcısı rolunu oynayır. ATF-in sirri onun fosfat qruplarındadır. Bu qruplar bir-birilə efir rabitələri adlanan və çox davamsız olan oksigen atomları vasitəsilə birləşmişlər. Belə rabitənin qırılması, yəni hidroliz zamanı çoxlu miqdarda enerji ayrılır.

Misal üçün $ATF+H_2O \rightarrow ADF+HPO_4^{2-}$ reaksiyasında ATF-dən fosfat qruplarından biri ayrılır və nəticədə ADF – adenozindifosfat turşusu əmələ gəlir. Neytral mühitdə (pH=7) 37°C temperaturda 1 mol ATF-in ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ molekul) məruz qaldığı çevrilmələr nəticəsində 30,6 kC (7,3 kkal) sərbəst enerji ayrılır. Bu enerji 10 m hündürlüyə saniyədə 5 litr su vuran nasosun 1 dəqiqə işləməsi üçün kifayət edərdi!

Qəbul olunmuşdur ki, ATF molekulundakı iki fosfat qruplarını birləşdirən rabitələr yüksək enerjilidir. Alimlərin fikrincə, ATF-dəki efir rabitəsinin davamsız olması bir-birinə yaxın olan çoxlu sayda mənfi yüklərin mövcudluğu ilə əlaqədardır. Doğrudan da OH-qruplarının hər biri hidrogen ionlarını itirdikdən sonra mənfi yüklənirlər. Kulon qanununa görə isə eyni adlı yüklər bir-birini yaxın məsafədə daha böyük qüvvə ilə dəf



ADF.



ATF molekulunda üç blok ayırmaq olar. Bunlar riboza, azot əsası-adenin və üç fosfat qruplarıdır. Molekulun mərkəzində həm adeninlə, həm də fosfat qrupları ilə birləşən riboza yerləşir. Ribozanın adeninlə birləşməsi adenozin adlanır. Adenozin və üç fosfat qrupları birləşməyə "adenozintrifosfat" adı verir. Turşu kimi isə bu birləşmə üç fosfat qrupunda cəmləşən dörd OH-qruplarının hesabına adlandırılır. Bu OH-qrupları asanlıqla hidrogen ionunu itirir. Hüceyrə üçün xarakterik pH ≈ 7 qiymətində (fizioloji qiymət) hidroksil qruplarından üçü H^+ ionlarını tamamilə, dördüncüsü isə 75% itirir.
Bu o deməkdir ki, hər yüz ATF molekulundan 75-i hidrogen ionlarından məhrum olmuş, 25-i isə məhrum olmamışdır.

İŞILDAQUŞLAR NECƏ İŞIQ SAÇIR

Bəzi orqanizmlər ATF-in enerjisini işıq ayrılması üçün istifadə edirlər. Belə orqanizmlərin hüceyrələrində baş verən reaksiyalar nəticəsində kimyəvi enerji işıq enerjisinə çevrilir. Bu ən çox həşəratlarda baş verir. Misal üçün, işıldaquşlar cütləşmə dövründə işıq saçır. Bundan başqa, elə balıqlar var ki, öz qurbanlarını işıq vasitəsilə özlərinə cəlb edirlər.

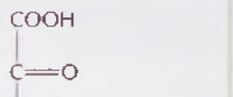
Canlı orqanizmlərin işıq saçması biolüminisensiya (*yun.* "bios" – "həyat" və *lat.* "lumen" – "işıq") adlanır. Bu xassəyə cavabdehliyi lüsiferaza (*lat.* "lux" – "işıq" və "fero" – "daşıyıram") fermenti daşıyır.



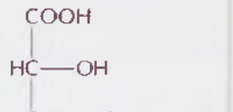
edirlər. ATF-də də məhz elə bu baş verir. Lakin fosfat qruplarından biri ATF-dən qopduqdan sonra bir-birini itələyən yüklərin sayı azalır və bu da termodinamiki əlverişli haldır. Məhz bu səbəbdən ATF-in hidrolizi nəticəsində çoxlu miqdarda sərbəst enerji ayrılır.

ENERJİ VƏ OKSİDLƏŞMƏ REAKSİYALARI

Hüceyrə ATF-də katabolik reaksiyaların köməyi ilə enerji toplayır. Bu reaksiyalar əsasən oksidləşmə reaksiyalarıdır. Hüceyrəyə düşən qida molekulları elektronlarını xüsusi maddələrə verir və onlar da öz növbəsində oksidləşirlər. Elektronların növbəli ötürülməsi, sözsüz ki, mövcuddur, lakin sonsuz deyil. Bir çox orqanizmlərdə, o cümlədən insan orqanizmində elektronlar sonda oksigen molekuluna qismət olur. Oksigen bizim orqanizmə havadan ağciyərlər vasitəsilə daxil olur.



Piroüzüm turşusu.



Süd turşusu.

Tənəffüsün mahiyyəti də elə oksigenlə üzvi molekulların oksidləşməsindən ibarətdir. Tənəffüs nəticəsində kimyəvi enerji ATF molekulunda toplanır. Oksigeni enerji əldə etmək üçün istifadə edən canlı varlıqlara *aeroblar* (*yun.* "aer" – "hava") deyilir.

Bəzi orqanizmlər, misal üçün, mayalar oksigensiz də keçinə bilər. Elələri də var ki, oksigen onlar üçün zəhərlidir. Onlara *anaeroblar* deyilir. Onlara bakteriya və ibtidai onurğasızların bəzi növləri aiddir. Oksigendən gizlənmək üçün onlar torpağın və su hövzələrinin dərin qatlarında, həmçinin dəniz palçığında yaşayırlar. Buna baxmayaraq, anaeroblar enerji əldə edirlər. Oksigen iştirakı olmadan enerjinin əldə edilməsinə *qıcqırma* deyilir. Bu halda elektronlar oksigenə deyil, üzvi maddə molekuluna qismət olur. Əksər alimlər belə qənaətə gəlirlər ki, Yer üzündə həyat hələ atmosferdə oksigen olmayan dövrdə meydana gəlmişdir. Buna əsasən demək olar ki, qıcqırma tənəffüsdən əvvəl yaranmışdır. Bu tarixən orqanizmlərin enerji əldə etmək üçün istifadə etdiyi ilk üsuldur.

"ŞİRİNİN PARÇALANMASI"

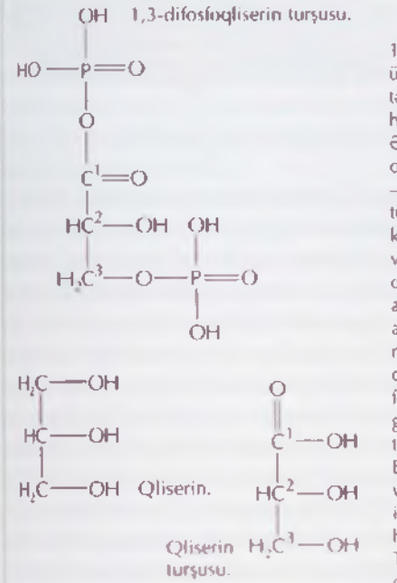
Əksər orqanizmlər üçün əsas qida maddələri zülallar, yağlar və karbohidratlardır. Əksər hüceyrələr ilk növbədə enerji almaq üçün hüceyrənin əsas tikinti materiallarından biri olan qlükozadan istifadə edirlər. Orqanizmdə qlükozanın məruz qaldığı qeyri-adi çevrilmələr nəticəsində çoxlu miqdarda enerji ayrılır və ATF sintez olunur.

Qlükozanın oksidləşməsinin birinci mərhələsi *qlikoliz* (*yun.* "qlikis" – "şirin" və "lizis" – "parçalanma") adlanır. Qlikoliz nəticəsində bir molekul qlükoza 2 molekul piroüzüm turşusuna, piroüzüm turşusu isə sonradan 2 molekul süd turşusuna parçalanır. Bütün bunlar onlarla

müxtəlif fermentin iştirak etdiyi çoxlu sayda kimyəvi çevrilmələr nəticəsində baş verir.

Qlikolizin müxtəlif mərhələlərində davamsız rabitələrə, yəni yüksək enerjili rabitələrə malik iki birləşmə əmələ gəlir. Birinci birləşmə 1,3-difosfatqliserin turşusudur. Bu birləşmədə fosfat və karboksil qrupları arasında yaranmış davamsız rabitə mövcuddur. Bu rabitənin su ilə qırılması, yəni adı çəkilən turşunun 1 molunun hidrolizi nəticəsində 49,5 kC (11,8 kkal) sərbəst enerji ayrılır ki, bu da ADF-dən və fosfatdan 1 mol ATF-in əmələ gəlməsi üçün tam kifayət edir. Lakin bunun üçün 30,6 kC enerji, yəni 1 mol ATF-in hidrolizi nəticəsində ayrılan enerji tələb olunur. Başqa sözlə, enerji universal hüceyrə akkumulyatoru rolunu oynayan ATF-ə keçir. Əlbəttə ki, orqanizm 49,5 kC enerjinin hamısını deyil, yalnız 30,6 kC-nu alır. Lakin bu da az deyil.

İkinci birləşmə isə yüksək enerjili rabitəyə malik fosfoenolpiruvatdır. Bu



1,3-difosfoqliserin turşusu. Qliserin. Qliserin turşusu.

1,3-difosfatqliserin turşusunun əsasını üç karbon atomuna malik qliserin təşkil edir. Bu atomlardan hər biri hidroksil qrupları ilə birləşmişdir. Əgər CH_2OH-qruplarından birini oksidləşdirsək, karboksil qrupu –COOH alınar. Belə birləşmə qliserin turşusu adlanır. Bu turşuda bir karboksil qrupu və iki hidroksil qrupu vardır. Karbon atomlarının sayı isə qliserindəki kimi üçdür. Bu karbon atomları karboksil qrupunun karbon atomundan başlayaraq 1,2 və 3 kimi nömrələnir. Karboksil və hidroksil qrupları oksigen atomu vasitəsilə fosfat qrupları ilə efir rabitəsi əmələ gətirə bilərlər. 1,3-difosfatqliserin turşusunda məhz elə bunlar baş verir. Bu molekulda iki fosfat qrupları vardır. Onlardan biri karboksil qrupu ilə digəri isə 3-cü karbon atomundakı hidroksil qrupları ilə birləşmişdir. Turşunun adı da məhz elə bundan götürülmüşdür.

İNSANLA MÜQAYİSƏDƏ İNƏYİN BƏXTİ NİYƏ GƏTİRMİŞDİR

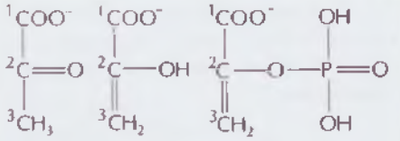
Qlükoza nişasta, qlikogen və sellüloz kimi təbii karbohidratların əsas tikinti bloklarıdır. İnsan orqanizmi nişastanı və qlikogeni qlükozaya qədər parçalaya bilir. Baxmayaraq ki, sellüloz təbiətdə ən geniş yayılmış karbohidratdır, insan orqanizmində onu parçalaya biləcək ferment yoxdur.

Gövşəyən heyvanlarla, məs., inəklə məsələ başqa cürdür. Onların həzm orqanlarında elə bakteriyalar yerləşmişdir ki, onlar sellülozun qlükozaya qədər parçalaya bilən fermentlər istehsal edir. Bu bakteriyalar hesabına gövşəyən heyvanlar sellülozdan enerji əldə edə bilirlər. İki orqanizmin bu cür birgə yaşamasına simbioz (*yun.* "simbiozis" – "birgə həyat") deyilir.





Botanik Dmitri İosifoviç İvanovski (1864-1920) 1893-cü ildə spirt qıcqırmasını tədqiq etmiş və 1892-ci ildə virusları ilk dəfə olaraq təsvir etmişdir.



Piruvat. Enolpiruvat. Fosfoenolpiruvat.

Fosfoenolpiruvat əsasında piroüzüm turşusunun molekulu durur. Fosfoenolpiruvat molekulunda üç karbon atomu vardır. 1 nömrəli karbon atomu karboksil qrupuna, 2 nömrəli karbonil qrupuna, 3 nömrəli isə metil qrupuna aiddir. Molekulun mərkəzində həm metil, həm də karboksil qrupu ilə birləşmiş karbonil qrupu yerləşir. Karboksil qrupu hidrogen ionunu asanlıqla itirə bilir. Nəticədə piruvat adlanan mənfi yüklü ion əmələ gəlir. O, başqa formada da mövcud ola bilər. Belə ki, ikinci və üçüncü karbon atomları arasında ikiqat rabitə əmələ gəlir, karbonil qrupunun əvəzində isə hidroksil qrupu ilə birləşmiş karbon atomu durur. Belə molekul enolpiruvat adlanır. Və nəhayət, hidroksil qrupu ilə birləşmiş birləşmə molekulu mövcud ola bilər ki, bu birləşmənin adı da fosfoenolpiruvatdır.

birləşmədəki, davamsız rabitə fosfat və karboksil qrupları arasında yaranır. İndi isə riyaziyyat ilə məşğul olaq: hər bir qlükoza molekulunda 2 molekul 1,3-difosfatqliserin turşusu, sonra isə iki molekul fosfatenolpiruvat molekulu əmələ gəlir. Alınmış hər bir molekuldan isə bir molekul ATF əmələ gəlir. Lakin bu, ATF-in "təmiz" çıxımı deyildir. Məsələ orasındadır ki, qlikolizin bəzi mərhələlərində hüceyrəyə enerji lazım olur və onu almaq üçün hüceyrə ATF-i parçalamaq məcburiyyətindədir. Bir molekul qlükozanın çevrilməsi üçün iki molekul ATF enerjisi tələb olunur. Belə çıxır ki, qlikoliz nəticəsində ATF-in "təmiz" çıxımı iki molekula bərabərdir.

Bir mol qlükozanın iki mol süd turşusuna çevrilməsi zamanı təxminən 195 kC sərbəst enerji ayrılır. Bu zaman iki mol ATF-də 61,2 kC (30,6 · 2) enerji toplanır. Hüceyrədə fəaliyyət göstərən belə "aqreqatın" faydalı iş əmsalı (FİƏ) təxminən 30%-dir (61,2/195 · 100%). Bu o qədər də az deyil. Misal üçün, benzinlə işləyən daxili yanma mühərrikin FİƏ-si bir qayda olaraq 30%-dən çox deyil.



ELEKTRON DAŞIYICISI

Artıq bildiyimiz kimi, enerjinin ATF-ə keçməsi ilə müşahidə olunan reaksiyalar oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarıdır. Hüceyrədə elə bir xüsusi molekul vardır ki, onun elektronlara olan münasibəti ATF-in enerjiyə olan münasibəti kimidir. Bəzi reaksiyalarda o elektron qəbul edir, digərlərində isə onu verir. Hüceyrənin elektron akkumulyatoru olan bu maddə nikotinamidadenindinukleotidir (NAD).

Qlikoliz zamanı NAD əvvəlcə elektronlar qəbul edərək reduksiya olunur. Sonradan onun reduksiya olunmuş forması NAD · H yenidən oksidləşir. Bir NAD molekulunun NAD · H-a qədər reduksiyası zamanı 1,3-difosfoqliserin turşusunda yüksək enerjili rabitənin əmələ gəlməsi üçün kifayət edən enerji ayrılır (həmin enerji ATF şəklində toplanır). Hər bir qlükoza molekuluna iki molekul NAD · H düşür. NAD · H-in NAD-a qədər əks oksidləşməsi isə qlikolizin son mərhələsində baş verir. Bu reaksiya nəticəsində piroüzüm turşusundan süd turşusu əmələ gəlir.

NAD NƏDİR?

NAD molekulu iki nukleotiddən ibarətdir. Onlardan birincisi, DNT nukleotidlərində olan adenin əsasına malikdir. Digəri isə müsbət yüklə malik nikotinamid birləşməsidir. Məhz, bu birləşmə ilə NAD-ın elektron akkumulyatoru xassəsi müəyyən edilir.

Nikotinamid orqanizmdə baş verən bəzi oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zamanı iki elektron qəbul edə bilər. Şərt olaraq, qəbul etmək olar ki, NAD iki hidrogen atomu ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Hər bir hidrogen atomu bir elektrona malikdir. Hidrogen atomlarından birini nikotinamid tamamilə özünə birləşdirir, digərindən isə elektron alaraq onu sərbəst buraxır. Nəticədə nikotinamid iki elektron alır:

$$NAD^+ + 2N \rightarrow NAD \cdot N + N^+.$$

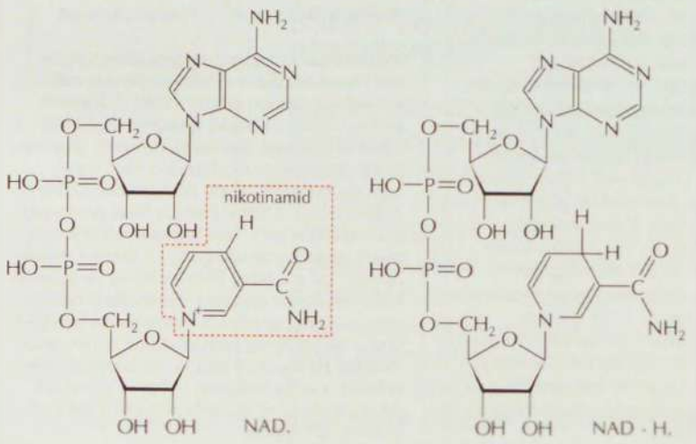
Əslində NAD hidrogen atomunun özü ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Misal üçün, aldehid qrupunun karboksil qrupuna oksidləşməsi aşağıdakı kimi baş verir:

$$—CHO + H_2O + NAD^+ \rightarrow —COOH + N^+ + NAD \cdot H.$$

Bu reaksiyada NAD-a birləşən hidrogen atomu aldehid qrupundan, hidrogen ionu isə sudan qopur.

Digər reaksiyalarda isə əksinə NAD elektron cütündən məhrum olur. Misal üçün, karbonil qrupunun $\geq C=O$ $\geq CHOH$ qrupuna reduksiyası zamanı NAD · H hidrogen atomunu itirir, ətraf mühitdən isə hidrogen ionu udulur:

$$\geq C=O + NAD \cdot H + H^+ \rightarrow \geq CHOH + NAD^+.$$



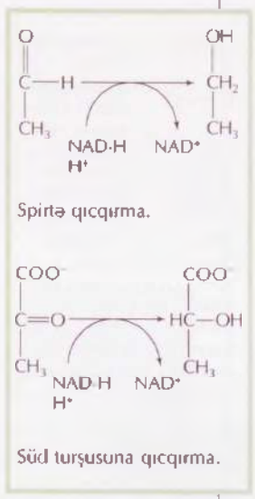
TƏNƏFFÜSÜN QICQIRMADAN ÜSTÜNLÜYÜ NƏDƏDİR

Bir çox anaeroblarda qlükozanın yekun çevrilmə məhsulu süd turşusudur. Məhz bu üzvi molekul sonda elektronları qəbul edir. Buna görə də qlükozadan süd turşusunun alınması süd turşusuna qədər qıcqırma adlanır. Anaerob hüceyrələri bu birləşməni şlak şəklində ətraf mühitə ifraz edirlər. Böyük fiziki gərginliklər zamanı oksigen çatışmadıqda süd turşusu ali orqanizmlərdə də əmələ gələ bilər. Süd turşusu bu hüceyrələrdən qan vasitəsilə kənarlaşmalıdır, əks halda, əzələlərin həddən artıq yorulması baş verir. Sonradan süd turşusu qara ciyərdə yenidən qlükozaya çevrilir.

Bəzi anaerob orqanizmlərdə qlükoza süd turşusuna deyil, etil spirti və karbon qazına çevrilir. Buna spirtə qədər qıcqırma deyilir. Bu iki qıcqırma bir-birindən yalnız axırıncı mərhələlərinə görə fərqlənir. Spirtə qədər qıcqırmanın axırdan əvvəlki mərhələsində piroüzüm turşusu karbon qazı və sirkə turşusuna qədər parçalanır. Sonradan NAD · H-ın NAD-a qədər oksidləşməsi nəticəsində sirkə aldehidi etil spirtinə çevrilir. Bu halda elektronlar spirtə keçir.

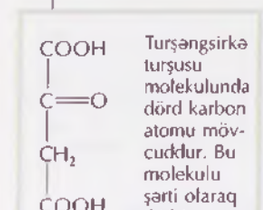
Tərkibində karbohidratlar olan məhsullardan çaxırın alınması proseduru spirtə qədər qıcqırmaya əsaslanır. Bu zaman mikroorqanizmlər enerji toplayır, şərabçılar isə onların həyat fəaliyyətinin tullantı məhsulu olan çaxır əldə edirlər.

Süd turşusuna və ya spirtə qıcqırma zamanı qlükoza molekulunda olan rabitə enerjisindən xeyli az enerji ayrılır. Qlükozanın süd turşusuna parçalanması zamanı hər bir mol ilkin maddəyə hesablanan 195 kC enerji ayrılır. Qlükozanın tam oksidləşməsi zamanı isə – $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ – təxminən 2850 kC enerji ayrılır. Belə çıxır ki, qıcqırma zamanı enerjinin böyük hissəsi süd turşusu və etil spirti molekulundakı rabitələrdə toplanmış olur, yəni heç nədən sərf olunur. Ancaq anaerobları enerjiyə belə israfçı münasibətə görə qınamaq lazım deyil. Axı onlar Yer üzərində yaranan ilk canlı varlıqlardır. Artıq sonradan aerob orqanizmlər meydana gəlmiş və onlar enerjiyə qənaətlə yanaşmışdır. Aeroblarda elektronları sonda oksigen qəbul edir. Bunun sayəsində qlükoza karbon qazı və suya parçalanır və nəticədə aeroblar anaeroblara nisbətən daha çox enerji əldə edə bilir.



Əgər qlükoza oksigenlə dərhal reaksiyaya girsəydi, 2850 kC enerji ayrılardı. Bu isə enerjinin lazımsız israfı deməkdir. Çünki bu halda enerji ATF-də toplanmayaraq ətrafa yayılardı. Məhz, bu səbəbdən, aerob orqanizmlərində bir çox kimyəvi çevrilmələr yolu ilə qlükoza karbon qazına çevrilir. Bu çevrilmələrin məqsədi qlükoza molekulundakı rabitələrdə





Turşəngsirkə turşusu molekulunda dörd karbon atomu mövcuddur. Bu molekulu şərti olaraq iki hissəyə bölmək olar. Onlardan biri sirkə turşusunu (CH_3COOH), digəri isə turşəng turşusunu (HOOC–COOH) xatırladır. Buna görə bu turşu turşəngsirkə turşusu adlanır.

toplanmış enerjini kiçik dozalarla əldə etmək və onu ATF – molekuluna keçirməkdən ibarətdir.

KREBS TSİKLİ. TURŞƏNGSİRKƏ TURŞUSUNUN "ODİSSEYASI"

Həm aeroblarda, həm də anaeroblarda qlükoza qlikoliz reaksiyalarına məruz qalır. Lakin yekun mərhələdə piroüzüm turşusundan süd turşusu və ya spirt əmələ gəlmir. Aerob orqanizmlərdə piroüzüm turşusu ilə qlikolizdəkindən də maraqlı və cəlbedici "macəralar" baş verir. Bu kimyəvi reaksiyaların bəzilərində təkcə piroüzüm turşusunun çevrilmə məhsulları deyil, həm də digər turşu – turşəng turşusunun molekulları da iştirak edir.

Piroüzüm turşusunun karbon qazı və suya parçalanmasından sonra turşəngsirkə turşusu yenidən bərpa olunur. Bu tsiklik çevrilmə 1937-ci ildə ilk dəfə olaraq ingilis biokimyaçısı Hans Adolf Krebs (1900–1981) tərəfindən kəşf edilmiş və onun şərəfinə Krebs tsikli adlandırılmışdır.

Krebs tsiklində koferment A adlanan birləşmə sayəsində enerji ATF-ə keçirilir. Bu zaman koferment A katabolik reaksiyalarda iştirak edən bəzi fermentlərə də kömək edir. Bu birləşmə kifayət qədər mürəkkəb kimyəvi quruluşa malikdir. Onu KoA-SH kimi işarə etmək qəbul olunmuşdur.

Krebs tsiklinin mərhələlərinin birində koferment A-nın karboksil qrupunun qalığı ilə birləşmiş birləşmə əmələ gəlir. Bu rabitə yüksək enerjilidir. Onun dağılması zamanı ayrılan enerji ATF molekulunun sintezinə sərf olunur. Krebs tsiklinin gedişi zamanı orqanizm hər bir qlükoza molekulunda daha 2 ATF molekulu qazanır. Bu zaman 6 molekul karbon qazı əmələ gəlir.

Krebs tsiklində artıq bizə məlum olan elektron akkumulyatoru NAD-da fəaliyyət göstərir. Axı piroüzüm turşusunun karbon qazına parçalanması zamanı karbon atomlarının oksidləşməsi baş verir. Elektronlar və hidrogen atomları isə NAD-a qismət olur. Bir molekul piroüzüm turşusu dörd molekul NAD · H əmələ gətirir. Lakin burada qlikolizdən fərqli olaraq NAD tək fəaliyyət göstərmir. Burada onun elektronu qəbul etməkdə "həmkarı" olan flavinadenindinukleotid (FAD) meydana gəlir. Dörd molekul NAD · H-a əlavə olaraq piroüzüm turşusunun çevrilmələri zamanı 1 molekul FAD-ın reduksiya olunmuş forması olan $FAD \cdot H_2$-i əmələ gəlir.

Qlükoza molekulunun qlikoliz nəticəsində və Krebs tsikli boyunca karbon qazına parçalanması zamanı aerob orqanizmə dörd ATF molekulu (ikisi qlikolizdən və ikisi Krebs tsiklindən), on NAD · H molekuluna (aeroblarda süd turşusu əmələ gəlmədiyindən qlikoliz nəticəsində sintez olunmuş iki NAD · H molekulları sərf olunmur) və iki $FAD \cdot H_2$ molekulu əmələ gəlir. Lakin qlükozanın işi bununla bitmir. Sonradan işə elektronlar və qlükoza molekulunun elektronları girişir ki, onlarda elektron akkumulyatorları olan NAD · H və $FAD \cdot H_2$-də olur.

ESTAFET ÇUBUĞU İLƏ OYUN

Aerob orqanizmlərdə elektronların qəbulu oksigenlə yekunlaşır: məhz sonda ona NAD · H və $FAD \cdot H_2$ elektronları ötürülür. Bu oksigen üçün sərfəlidir, çünki o, güclü oksidləşdiricidir (kimyaçıların dediyi kimi, böyük elektron hərisliyinə malikdir). Həqiqətən də 1 mol NAD · H-ın 0,5 mol oksigenlə qarşılıqlı təsiri zamanı 220 kC (53 kkal) sərbəst enerji ayrılır:

$$NAD \cdot H + H^+ + 0{,}5O_2 \rightarrow NAD^+ + H_2O.$$

Bu enerjini ATF-ə keçirmək üçün onu daha kiçik dozalara "bölmək" lazımdır (30,6 kC-dan bir qədər böyük ki, ATF-in sintezinə kifayət etsin). Orqanizmdə elektronların NAD · H-dan oksigenə daşınmasının bütöv bir zənciri mövcuddur. Bu zəncirdə elektronların daşınması komanda oyunlarındakı estafet çubuqlarının ötürülməsinə bənzəyir. Burada müxtəlif kimyəvi maddələr oyunçular rolunu oynayır. Bu maddələrdən birincisi elektronları NAD · H-da alıb ikincisinə, o da sonrakına ötürülür və beləliklə, proses o vaxta kimi davam edir ki, axırıncısı elektronları oksigenə ötürmüş olsun. Bu zəncirin üç iştirakçısı elektronu onlara birbaşa verən maddələrə nisbətən daha güclü oksidləşdiricilərdir. Bir HAD · H molekulundan üç ATF molekulu alınır. $FAD \cdot H_2$ ilk üç iştirakçıdan sonra yarışa qoşulur. Bu səbəbdən bir $FAD \cdot H_2$ molekulundan orqanizmdə yalnız iki ATF molekulu əmələ gəlir.

Elektronların daşınması zəncirinin başında FAD molekulu saxlayan zülallar yerləşir. Oyun NAD · H molekulunun "estafet çubuğunu" (elektronlar və hidrogen atomları) FAD molekuluna ötürməsilə başlayır:

$$NAD \cdot H + N^+ + FAD \text{ (zülalda)} \rightarrow \rightarrow NAD^+ + FAD \cdot H_2 \text{ (zülalda)}.$$

Bundan sonra $FAD \cdot H_2$ üçün ötürmək növbəsi gəlir. Sonrakı iştirakçı koferment Q adlanır. Bu çox mürəkkəb üzvi molekulu KoQ kimi işarə edirlər. FAD kimi o, da iki hidrogen atomunu elektronları ilə birlikdə qəbul edə bilər:

$$FAD \cdot H_2 \text{ (zülalda)} + KoQ \rightarrow \rightarrow FAD \text{ (zülalda)} + KoQ \cdot H_2.$$

Bu mərhələdə Krebs tsiklində əmələ gəlmiş $FAD \cdot H_2$ molekulları da işə cəlb olunur. Onlar da hidrogen atomlarını elektronlarla birlikdə koferment Q-ya verir.

Digər iştirakçılar +2 və +3 yüklərinə malik dəmir ionları saxlayan xüsusi zülal molekullarıdır. Əgər dəmir atomları iki elektron itirərsə, Fe^{2+}, üç elektron itirdikdə isə Fe^{3+} ionu əmələ gəlir. Bu ionlar arasında elektron mübadiləsi baş verir, yəni Fe^{2+} ionu Fe^{3+} ionuna bir elektron verə bilir:

$$Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}.$$

Məhz bu yolla dəmir ionları saxlayan molekullar arasında "estafet çubuğunun" ötürülməsi baş verir. Onlardan birinin +3 yüklü ionu vardır. Koferment Q hid-

FAD NƏDİR?

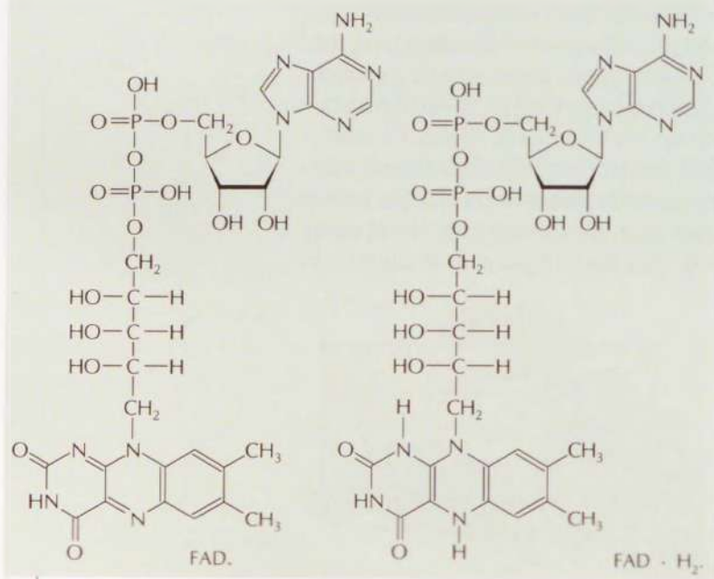
FAD quruluşca NAD-ı (dinukleotid) xatırladır. Lakin onun quruluşu bütövlükdə çox mürəkkəbdir.

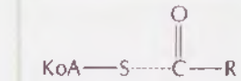
NAD kimi FAD da iki hidrogen atomu ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilir:

$$FAD + 2H \rightarrow FAD \cdot H_2.$$

Öz "həmkarından" fərqli olaraq FAD hidrogen ionlarını da ikinci elektronla birlikdə özünə birləşdirir. NAD və FAD müxtəlif reaksiyalarda iştirak edirlər. Belə ki, FAD öz elektronlarını karbon atomları arasındakı birqat rabitənin ikiqat rabitəyə keçməsi zamanı qazanır.

$$—CH_2—CH_2— + FAD \rightarrow —CH=CH— + FAD \cdot H_2.$$





Krebs tsiklində əmələ gələn yüksək enerjili rabitəyə malik birləşmə.



Nobel mükafatı laureatı Hans Adolf Krebs.

Albert Sent-Dördi vitamin C-nin bioloji oksidləşməsi və kristal şəklində alınması işinə görə Nobel mükafatı almışdır.





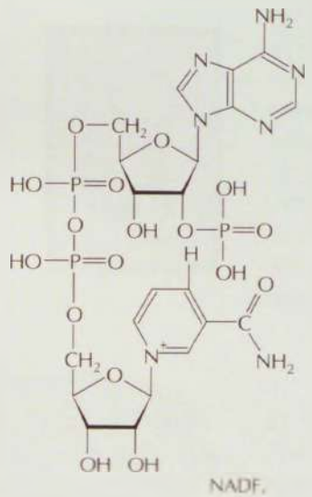
İŞIQ VASİTƏSİLƏ SİNTEZ

Enerji və həyat haqqında söhbət etdikdə Yer üzərində yaşayan əksər orqanizmlərin "energetik qidalandırıcıların" hüceyrələrinin günəş enerjisini udaraq onu kimyəvi rabitələrin enerjisinə çevirməsi fikrindən yan keçmək olmaz. İlk növbədə bu yaşıl bitkilərin hüceyrələridir ki, onlar fotosintez, yəni işıq vasitəsilə sintezetmə qabiliyyətinə malikdir.

Bitkilər karbon qazı və sudan mürəkkəb üzvi molekullar və oksigen istehsal edir. Bu zaman su molekulunun tərkibindəki oksigen atomlarından oksigen molekulları əmələ gəlir. Karbon qazının karbon atomu, həmçinin su molekulunun hidrogen atomu öz elektronları ilə birlikdə üzvi maddə molekulunun tərkibinə daxil olur. Misal üçün, bir qlükoza molekulu və altı oksigen molekulunun sintezinə altı molekul CO_2 və altı molekul H_2O (burada karbon qazına məxsus olan atomlar qırmızı rənglə, suyun tərkibinə daxil olan atomlar isə göy rənglə göstərilmişdir).

$$6CO_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2.$$

Bu tənlikdə ilk baxışdan qeyri-dəqiqliyə yol verilmişdir. Sol tərəfdə 12 su molekulu, sağ tərəfdə isə altı su molekulu göstərilir. Bu o vaxt düz olardı ki, bu reaksiya hüceyrədə bir mərhələdə getmiş olsun. Belə ki, hidrogen atomlarının öz elektronları ilə birlikdə karbon qazına keçməsi uzun vasitəçilər zənciri vasitəsilə həyata keçirilir. Bir qlükoza molekulunun əmələ gəlməsi zamanı hüceyrədə 12 su molekulu parçalanır və altısı da əmələ gəlir. Vasitəçilər zənciri bir növ aeroblardakı "estafet çubuğu"nu xatırladır. Fotosintezdə elektron akkumulyatorları qrupunda daha bir molekul da iştirak edir. NAD üçün bu molekul sadəcə "həmkar" deyil, əksinə, "yaxın qohumdur". Onun adı NADF-dir. "F" hərfi "fosfat" deməkdir. NADF, NAD-dan bir fosfat qrupu ilə fərqlənsə də, eyni bir funksiyanı yerinə yetirir: elektronları ilə birlikdə hidrogen atomlarını və daha bir elektron verə və ya ala bilər. Fotosintezdə onlar NADF-a su molekulunda keçir və nəticədə oksigen ayrılır:



NADF.

$$2NADF^+ + 2N_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NADF \cdot N + 2N^+ + O_2.$$

Bu reaksiya da bir mərhələdə deyil, çoxlu sayda vasitəçilərin iştirakı ilə baş veirir. Oksigen NADF-dan daha qüvvətli oksidləşdiricidir. Oksigen öz elektronlarını NADF-a asanlıqla vermir. ▶ rogen atomlarından qəbul etdiyi iki elektronu iki ədəd belə iona verir. Hidrogen atomları elektronunu itirərək hidrogen ionlarına çevrilirlər:

$$KoQ \cdot H_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow KoQ + 2H^+ + 2Fe^{2+}.$$

Növbəti iştirakçılar da Fe^{3+} ionlarına malikdir. Elektronlar onlara tək-tək ötürülür. Bu Cu^{2+} ionu saxlayan sonuncu iştirakçıya çatana qədər davam edir. Dəmir ionundan bir elektron alaraq Cu^{2+} ionu yükünü dəyişərək Cu^+ ionuna çevrilir:

$$Su^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Su^+ + Fe^{3+}.$$

Estafet çubuğu demək olar ki, sona qədər ötürüldü. Onu yalnız oksigen molekuluna ötürmək qalır. Oksigendən və mis ionlarından başqa burada həmçinin müvəqqəti olaraq oyundan çıxarılmış iki hidrogen ionları da iştirak edir. Nəticədə oksigendən və hidrogen ionlarından su molekulu əmələ gəlir:

$$2Cu^+ + 0{,}5O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Su^{2+} + H_2O.$$

Üç mərhələdə ATF-in sintezi üçün kifayət edən enerji ayrılır. 1 mol NAD · H-ın oksidləşməsi hesabına ATF-də 92 kC (30,6 · 3) enerji toplanır. NAD · H-ın oksigenlə oksidləşməsindən isə cəmi 220 kC enerji ayrılır. Birinci qiyməti ikinciyə bölüb 100-ə vursaq, elektronların daşınması zənciri üçün faydalı iş əmsalı alarıq. O, təxminən 40%-ə bərabərdir.

Elektronların ötürülməsində iştirak edən, tərkibində dəmir ionları olan zülallara *sitoxromlar* (*yun.* "sitos" – "hüceyrə" və "xroma" – "rəng") deyilir. Sitoxrom molekulları görünən işığı udaraq özünəməxsus rəngə malik olur. Onlar hələ XIX əsrdə kəşf olunmuşdur. Lakin onların bioloji rolunu XX əsrin birinci yarısında müəyyən etmək mümkün olmuşdur. Məhz elə o zaman onlar öz adını almışlar.

OTUZ SƏKKİZ ATF

Elektronları oksigen molekuluna ötürməklə qlükozanın hüceyrədə "macəraları" bitmiş hesab edilir. Qlükoza molekulunun parçalanması nəticəsində əmələ gəlmiş hər bir NAD · H molekulundan üç ATF molekulu, hər bir FAD · H_2 molekulundan iki ATF molekulu əmələ gəlir. Əgər nəzərə alsaq ki, qlükozanın karbon qazına parçalanması zamanı daha dörd ATF molekulu sintez edilir, bir qlükoza molekulundan 38 ATF (4+10 · 3+2 · 2) molekulu əmələ gəlir.

Aerob hüceyrə 1 mol qlükozadan 1163 kC (30,6 · 38) enerji toplayır. 1 mol qlükozanın oksigenlə oksidləşməsi zamanı isə 2850 kC enerji ayrılır. Deməli, "aerob maşınının" FİƏ-si 40%-dir (1163:2850 · 100%). Qlikoliz mərhələsilə kifayətlənən "anaerob maşınının" FİƏ-si isə 30%-dir. Bu isə benzinlə işləyən daxili yanma mühərrikinin yuxarı həddidir. FİƏ=40% isə daha qənaətcil dizel mühərrikləri üçün xarakterikdir. Belə demək olar ki, anaeroblarda təbii "benzin mühərrikləri", aeroblarda isə təbii "dizel mühərrikləri" mövcuddur. Lakin anaeroblardan sonra aerobları yaradan təbiətin ən böyük nailiyyəti bundan ibarət deyil. Tənəffüs hesabına orqanizm bir qlükozanın eyni bir miqdarından qıcqırmadakından 20 dəfə çox enerji əldə edir.

YAĞLARIN VƏ ZÜLALLARIN AQİBƏTİ

Qida məhsullarının saxlandığı qabların üzərində karbohidratlardan başqa yağlar və zülalların miqdarları haqqında da məlumatlar yazılır. Yağlar canlı orqanizmlərin əsas ehtiyat yanacaq növüdür (ona "enerji deposu" da deyilir). Bir qayda olaraq, hüceyrə karbohidratlar tükəndikdən sonra yağlardan enerjini əldə etməyə başlayır. Bu qaraciyər, böy-

▶ Əksinə oksigen molekulu asanlıqla elektronları NADF · H-dan ala bilər. Lakin bitkilərdə xüsusi vasitəçi – molekul vardır. Bir halda bu molekul elektronları NADF-a, digər halda isə su molekulunun oksigeni sahəsində yenidən özünə birləşdirir. Nəticədə yenə də iki elektron oksigen molekulundan NADF molekuluna keçir.

Vasitəçi öz halını günəş şüasının sayəsində dəyişə bilər. Alimlər tərəfindən bitki hüceyrələrində elə maddələr kəşf olnmuşdur ki, onlar həm qırmızı, həm də göy-bənövşəyi şüaları da uda bilir. Bu da elə suyun oksigen atomu ilə NADF arasında vasitəçi rolunu oynayır. Onlar yaşıl işığı əks etdirdiyindən bitki yarpaqları yaşıl rəngdə olur. Belə molekullar xlorofillər (*yun.* "xloros" – "yaşıl" və "fillon" – "yarpaq") adlanır.

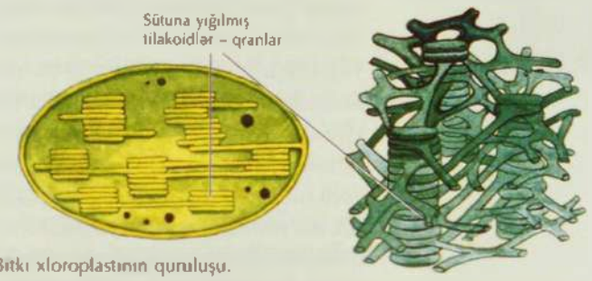
Adi şəraitdə xlorofil elektron verməyə meyilli deyil. Lakin işıq udduqdan sonra "yaşıl" molekul öz halını dəyişir. Vasitəçilər zənciri vasitəsilə elektronlar NADF-a çatır. Elektron itirmiş xlorofil isə qüvvətli oksidləşdiriciyə çevrilərək bir çox birləşmələri oksidləşdirir. Onun "qurbanı" su molekulu olur. Hər bir su molekulu parçalanaraq iki xlorofil molekuluna iki elektron verir. Bu halda iki su molekulundan oksigen molekulu və dörd hidrogen ionu əmələ gəlir:

$$2H_2O \xrightarrow{-4e} 4H^+ + O_2.$$

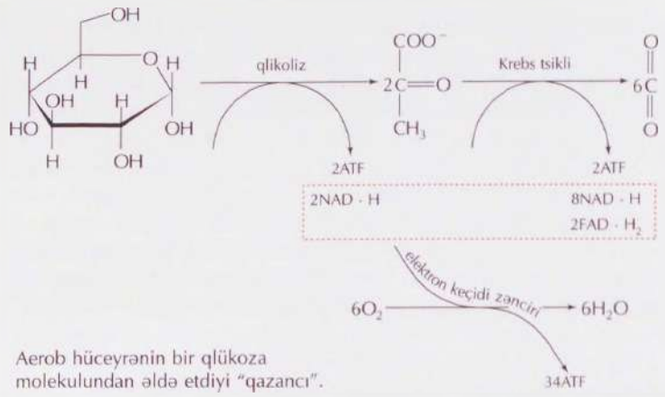
Xlorofill elektron itirir, çünki günəş şüası ona əlavə enerji verir. Vasitəçilər zənciri boyunca hərəkət edən elektron tədricən artıq enerjini ATF-in sintezinə sərf edir. Maraqlıdır ki, bundan sonra elektron birinci xlorofil molekulundan fərqlənən digər xlorofil molekuluna qismət olur. Burada o yenə işıq enerjisi udur. Bu enerji isə elektronu vasitəçilər zənciri vasitəsilə NADF-a ötürməyə sərf edilir.

Fotosintezin birinci mərhələsi bununla bitir. O, işıq mərhələsi adlanır və yalnız günəş işığının iştirakında baş verir. İkinci, qaranlıq mərhələdə ATF-in enerjisi, hidrogen atomları və NADF · H-da olan elektronlar karbon qazını üzvi molekullara çevirmək üçün istifadə edilir. İşıq enerjisi tamamilə kimyəvi rabitələr enerjisinə keçir.

Aeroblarda olduğu kimi, bitki hüceyrələrində də enerji istehsalı ilə məşğul olan "zavodlar" fəaliyyət göstərir. Lakin onlar tənəffüs "zavodlarından fərqlənir". Onların tərkibində "yaşıl" molekullar olduğundan onlara xloroplastlar (*yun.* "plates" – "əmələ gəlmiş") deyilir. Bir sıra alimlərin fikrincə, xloroplastlar ibtidai orqanizmlərin törəmələridir.



Bitki xloroplastının quruluşu.



Aerob hüceyrənin bir qlükoza molekulundan əldə etdiyi "qazancı".



Rusiya bitkilərinin fiziologiyası məktəbinin yaradıcısı istedadlı populyasiyaçı Kliment Arkadyeviç Timiryazev (1843-1920) fotosintez prosesində qırmızı işığın maksimal aktivliyini sübut etmişdir.

rək, ürək və sümük əzələləri hüceyrələrində baş verir. Qış yuxusu zamanı aclıq keçirən heyvanlarda, köçəri quşlarda yağ əsas enerji mənbəyidir.

Triqliserid molekulları (yağların əsası) bir-birilə birləşmiş qliserin və yağ turşuları molekullarından ibarətdir. Yağ turşuları tərkibində karboksil qrupu və cüt sayda (14-22) karbon atomları saxlayan üzvi birləşmələrdir. Yağlar orqanizmdə yağ turşularına və qliserinə parçalanır. Sonradan hüceyrədə onların yolları ayrılır. Qliserindən 1,3-difosfoqliserin turşusu əmələ gəlir ki, o da sonradan qlikolizə cəlb olunur. Yağ turşuları isə oksidləşərək hərəsində 2 karbon atomu olan fraqmentlərə parçalanır. Bu fraqmentlər Krebs tsiklində iştirak edirlər. Burada yağ turşularının qalıqları qliserin qalıqları ilə görüşür və birlikdə karbon qazına çevrilir.

Zülallar orqanizmə ilk növbədə aminturşuların mənbəyi kimi lazımdır. Orqanizmə düşdükdə onlar ayrı-ayrı bloklara parçalanır. Sonradan onlardan hüceyrədə orqanizm üçün lazım olan zülallar sintez edir ("Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar" və "Genlərin ekspressiyası" məqalələrinə bax). Lakin bəzən aminturşular enerji əldə etmək üçün də istifadə olunur. Məs., bu üsul, uzun müddət aclıq keçirmiş, karbohidratları və yağları tükənmiş orqanizmdə baş verir. Aminturşuların bir qismi ikikarbonlu fraqmentlərə parçalanır ki, onlar da Krebs tsiklində sonrakı "emala" məruz qalırlar. Orqanizm digər aminturşuları Krebs tsiklinin aralıq məhsullarına çevirir.

ENERJİ İSTEHSAL EDƏN "ZAVODLAR"

Ali orqanizmlərin hüceyrələrində ATF-in sintezi üzrə xüsusi "zavodlar" işləyir. Burada Krebs tsiklinin reaksiyaları və elektronların "estafet" daşınması baş verir. Təbii xammal buraya artıq hazır vəziyyətdə daşınır. Xammalın ilkin emalı (böyük molekulların ayrı-ayrı bloklara parçalanması və qlikoliz) bu zavodlardan "kənarda" – hüceyrə sitoplazmasında baş verir.

Bu "zavodlar" *mitoxondrilər* (*yun.* "mitos" – "sap", "tel" və "xondrion" – "dənə", "dənəcik") adlanır. Müxtəlif hüceyrələrin mitoxondriləri formaca bir-birindən fərqlənir. Misal üçün, qara ciyər hüceyrələrində onlar topa, böyrək hüceyrələrində silindrə, ali orqanizmlərin birləşdirici toxumalarında isə sapa bənzəyir. Mitoxondrilərin uzunluğu bir qayda olaraq 1,5-10 mkm, eni isə 0,25-1 mkm arasında olur.

Bildiyimiz kimi, layihəçilər zavodu adətən xammal mənbələrinə və məhsula

tələbatın daha çox olduğu yerdə inşa etməyə çalışırlar. Eynilə orqanizmdə də belə olur. Enerji istehsalı üzrə "zavodlar" hüceyrədə ATF-ə daha çox tələbat olan sahələrinə və təbii xammalın olduğu yerə, məs., ehtiyat yanacaqların – yağ hüceyrələrinin yerləşdiyi sahəyə yaxın yerləşirlər. Elə mitoxondrilər də vardır ki, onlar hüceyrədə sərbəst hərəkət edə bilir. Bəzi alimlər ehtimal edirlər ki, mitoxondrilər nə vaxtsa hüceyrəyə nüfuz edib oradan hərəkət edə bilən ibtidai orqanizmlərin övladlarıdır. Bu yolla ibtidai orqanizmlər öz yiyələrinə enerji istehsalında kömək etmişdir. Çox ehtimal ki, ali orqanizmlərin əcdadları bu yolla tənəffüs etməyi öyrənmişdir.

Bir çox molekullar, o cümlədən ATF və ADF mitoxondrilərin örtüyündən sərbəst keçə bilmir. Onları bu zavodlara xüsusi ötürücü – zülal molekulları daşıyır. Kimyəvi quruluşundan asılı olaraq hər bir molekula bir ötürücü cavabdehlik daşıyır. Ötürücü öz "sərnişinini" tanıyan kimi ona "minik icazəsi" verir. Kimyəvi cəhətdən bu o deməkdir ki, molekul ötürücü ilə, biri-birilə qarşılıqlı təsirdə olan molekullar fermentlə birləşən kimi birləşir. Sonradan molekul "zavodun" daxilinə və ya əksinə daşınır.

Mitoxondrilərin örtükləri NAD · H molekulları üçün də keçilməzdir. Sən demə, NAD · H molekulu heç mitoxondrinin içərisinə düşə bilmir. O, elektronları ilə birlikdə hidrogen atomlarını mitoxondri və ətraf mühit arasında hərəkət edən xüsusi üzvi molekula "qayığa" verir, özü isə kənarda qalır. Bu "qayıq" NAD · H-dan elektronları və hidrogen atomlarını alaraq onu oksidləşdirir:

$$NAD \cdot H + H^+ + Qayıq \rightarrow NAD^+ + Qayıq \cdot H_2.$$

Mitoxondrinin özünün NAD və FAD molekulları var. Adi çəkilən "qayıq" mitoxondriyə düşən kimi daşınan yükü onlara çatdırır. Özü də bu üzvi molekulların bəziləri NAD molekulları, digərləri isə FAD ilə işləməyə üstünlük verir:

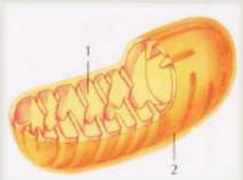
$$NAD^+ + Qayıq\ №1 \cdot H_2 \rightarrow NAD \cdot H + H^+ + Qayıq\ №1,$$

$$FAD + Qayıq\ №2 \cdot H_2 \rightarrow FAD \cdot H_2 + Qayıq\ №2.$$

Energetik "zavodun" daxilində NAD · H və FAD · H_2 elektronların ötürülməsi zəncirinə cəlb olunurlar. Burada sadə arifmetik hesablamalar aparaq. Hüceyrədə bir molekul qlükozadan 10 NAD · H molekulu əmələ gəlir. Bu on molekuldan ikisi qlikolizə cəlb olunur. Qlikoliz isə "zavodun" ərazisindən kənarda baş verir. Deməli, bu iki molekuldan hidrogen atomlarını və elektronları "qayığın" köməyilə mitoxondriyə daşımaq lazımdır. Əgər bu "qayıq" №2-dirsə, onda onlardan 2 FAD · H_2 molekulu alınır. Bir FAD · H_2 molekulu hüceyrəyə bir NAD · H molekuluna nisbətən bir vahid az ATF molekulu verir. Deməli, "Qayıq" №2-nin fəaliyyəti nəticəsində hüceyrə 2 vahid az sayda ATF molekulu əldə edir. Bu halda ATF-in ümumi çıxımı 38 deyil, 36 olacaq.

* * *

Görkəmli Avstriya filosofu və bioloqu, Nobel mükafatı laureatı Konrad Lorends (1903-1989) 1973-cü ildə hansısa cəhətlərinə görə həyatı axının eninə yerləşmiş və daha çox qum toplamağa hazır olan çaydakı qumsalla müqayisə etmişdir. Çay günəş enerjisinin tam həcmi, qum dənəcikləri isə ATF molekulu şəklində toplanan enerjidir. Əlbəttə ki, əsas cərəyan yaranan qumsaldan kənar keçir. Lakin toplanmış qum dənəcikləri də kifayət edir ki, bundan kiçik həyat adası yaradılsın.



Mitoxondrilərin quruluşu.
1 – kristlər;
2 – iki membrandan ibarət örtük.



Konrad Lorends.

İRSİ MƏLUMATLARIN QORUYUCUSU. DNT



DNT-nin ikiqat spiralının müxtəlif cür təsviri – biokimyanın ənənəvi emblemidir.

BİR MADDƏNİN KƏŞFİ TARİXİNDƏN

Bu əhvalat məşhur İsveçrə alimi Yohan Fridrix Mişerin (1844-1895) hüceyrə nüvəsinin öyrənilməsinə yönəlmiş tədqiqatından başladı. 1868-ci ildə o, irin hüceyrələri (leykositlərlə) üzərində təcrübə aparmış və onlardan tərkibində fosfor olan yeni maddə ayırmışdır. Mişer bu maddəni nuklein (*lat.* "nusleus" – "nüvə") adlandırmışdır. Sonradan məlum olmuşdur ki, nukleinin tərkibinə əsas komponent kimi zülal və turşu xassəli naməlum komponent daxildir. Bu komponenti nuklein turşusu adlandırmışlar. Sonradan Mişer nuklein turşusunu bir neçə mənbələrdən ayırmış və öyrənməyə çalışmışdır. Lakin bu maddənin bioloji rolu və kimyəvi quruluşu sonrakı 80 il ərzində öyrənilə bilmədi.

Alimlər nuklein turşusunun funksiyalarının və quruluşunun müəyyən edilməsinə çox çətinliklə addım-addım yaxınlaşırdılar. Onun haqqında nə qədər çox məlumat toplanırdısa, bir o qədər onun xassələri valehedici görünürdü. Birincisi, məlum oldu ki, verilmiş orqanizmdə nuklein turşusunun miqdarı hüceyrə üçün sabit kəmiyyətdir. Eyni zamanda istənilən digər komponentin, məs., zülalların hüceyrədə miqdarı hüceyrənin tipindən asılıdır. İkincisi, hüceyrədə nuklein turşusunun miqdarı yalnız orqanizmin mürəkkəbliyindən asılıdır və bu qiymət bakteriyalardan məməlilərə keçdikdə min dəfələrlə artır. Müqayisə üçün deyək ki, bakteriya hüceyrələrindəki zülalın miqdarı insandakından on dəfələrlə fərqlənir.

Yohan Fridrix Mişer.



Və ən maraqlısı odur ki, nuklein turşusu bir bakteriyadan digərinə keçərək ona müəyyən irsi əlamətləri ötürür. Bioloqlar belə bir təcrübə aparmışlar. Onlar xarici görkəmlə bir-birindən az fərqlənən yoluxucu olan və olmayan bakteriyalar götürmüşlər. Yoluxucu bakteriyaları şərti olaraq kələ-kötür, yoluxucu olmayan bakteriyaları isə hamar adlandırdılar. Kələ-kötür bakteriyaları termiki yolla öldürüb onları diri hamar bakteriyalara əlavə etmişlər. Bu bakteriyalar qarışığını siçanın bədəninə vurduqda o, infeksiyadan tələf olmuşdur. Bu siçanın bədənindən bakteriyalar ayrılmış və məlum olmuşdur ki, infeksiya mənbəyi hamar bakteriyalardır. Bu bakteriyalarda "zərərli" xüsusiyyətlər onların kələ-kötür bakteriyalarla qarşılıqlı təsirindən sonra əmələ gəlmişdir. Deməli, elə bir maddə vardır ki, o orqanizm haqqında informasiya daşıyır və digər orqanizmə düşdükdə onları yeni "sahibə" ötürürlər. İrsi ötürülən xassələr *irsi* və ya *genetik informasiya* (*yun.* "genos" – "nəsil", "mənşə") adlanır.

XX əsrin 40-cı illərində Amerika mikrobioloqu Osvald Eyveri (1877-1955) bakteriyalardan irsi məlumatları daşıyan bu maddəni ayıra bilmişdir. Təcrübələr göstərdi ki, bu maddə elə Mişerin aldığı nuklein turşusundan başqa bir şey deyil. Bu alimlərin ümumi qəbul olunmuş təsəvvürlərinə zidd olan elmi inqilab idi. Belə ki, onların əksəriyyəti hesab edirdi ki, genetik informasiyanı zülal molekulu daşıyır. Nuklein turşusundan fərqli olaraq o vaxtlar zülal haqqında olan informasiya daha çox idi, lakin onun genetik rolunu birbaşa isbat edə biləcək heç bir fakt yox idi. Buna baxmayaraq, köhnə fikirlər qalib gəldi. Hətta Eyverin əminliklə apardığı təcrübələrin nəticələri belə onları canlı orqanizmlər aləmində başlıca funksiyanın nuklein turşusuna məxsus olmadığı fikrindən daşındıra bilmədi. Onlar iddia edirdilər ki, Eyveri bu maddəni hüceyrə nüvəsində olan zülal molekullarından tam təmizləyə bilməmişdir. Onlar deyirdilər ki, əslində irsi informasiyanı Eyverinin səhv hesab etdiyi kimi nuklein turşusu deyil, zülal daşıyır.

Lakin alimlər arasında olan bu mübahisə çox çəkmədi. Sən demə, nuklein turşusunun genetik rolunu onun xassələri çox uğurla izah edə bilir. Birincisi, hər bir hüceyrənin tərkibindəki nuklein turşusunun miqdarı sabitdir və nəticə etibarı ilə orqanizmə dair tam informasiyanı özündə daşıyır. İkincisi, orqanizm nə qədər mürəkkəbdirsə, bir o qədər də çox onun hüceyrələrində informasiya vardır və buna görə də hüceyrədə nuklein turşusunun miqdarı orqanizmin mürəkkəbliyindən asılı olaraq artır.

NUKLEİN TURŞUSU KİMYAÇILARIN ƏLİNDƏ

Nuklein turşusunun genetik rolunun kəşfindən sonra bir çox müxtəlif elm sahələri nümayəndələrinin ona olan marağı artmışdır. Vacib molekulun tədqiqatı ilə kimyaçılar da məşğul olmağa başladılar. Onları nuklein turşusunun kimyəvi təbiəti daha çox maraqlandırırdı. Bu suahn cavabı nuklein turşusunun öz funksiyasını necə yerinə yetirdiyini başa düşmək üçün çox vacib idi.

Hələ XX əsrin 30-cu illərində məlum idi ki, nuklein turşusunun molekulu ölçücə digər məlum molekuldan çox böyükdür. O, kimyəvi rabitələrlə muncuq sapına bənzər uzun zəncir şəklində birləşmiş çoxlu sayda həlqələrdən ibarətdir. Bu molekulu hidroliz yolu ilə, yəni kimyəvi rabitələri su molekulu vasitəsilə ayrı-ayrı "muncuqlara" qırmaqla ayırmaq olar. Nəticədə nuklein turşusunun *nukleotidlər* adlanan ayrı-ayrı fraqmentləri əmələ gəlir. Molekulun quruluşunu müəyyən etmək üçün "muncuqların" – nukleotidlərin quruluşunu sonra isə baxılan molekulda onların arasında mövcud olan rabitənin tipini bilmək lazımdır. Bu mürəkkəb və çətin işə 50-ci illərin əvvəlində son qoyuldu.

Nukleotidlər mürəkkəb quruluşa malikdir. Onlar fosfat turşusunun, karbohidrat molekulunun və üzvi əsas qalıqlarından ibarətdir.

Nuklein turşularının tərkibində karbohidrat qalıqları iki tipdə olur: onların birində digərindən bir hidroksil qrupu azdır. Birinci karbohidrat qalığı dezoksiriboza, ikincisi isə riboza adlanır.

Əsas qalıqları isə beş müxtəlif tipdə olurlar. Onlardan ikisi çox oxşardır və bir-birindən bir metil qrupu ilə fərqlənir. Onlardan birincisində CH_3 qrupu olduğu halda, digərində bu qrup olmur. Metil qrupuna malik qalıq timin, digəri isə urasil adlanır. Digər əsas qalıqları isə adenin, quanin və sitozindir.

Nuklein turşularının iki növü vardır. Onlardan biri dezoksiriboza qalığından və agenin, quanin, sitozin və timin kimi əsas qalıqlarından ibarətdir. Bu turşu karbohidrat qalığının adına uyğun olaraq dezoksiribonuklein turşusu (qısaca DNT) adlanır. Digər nuklein turşusu isə riboza karbohidrat qalığından və adenin, quanin, sitozin və urasil əsas qalıqlarından ibarətdir. Bu turşu isə ribonuklein turşusu (RNT) adlanır. Beləliklə, iki tip turşu





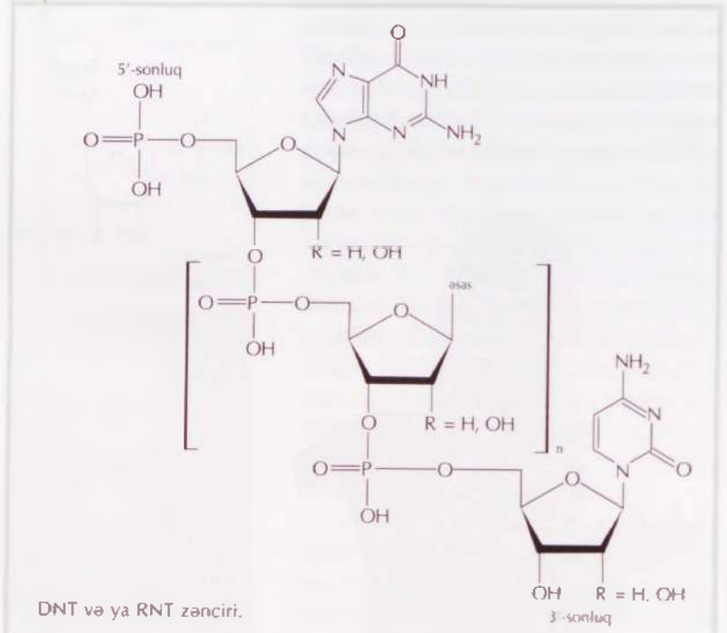
Nuklein turşusu molekulu su və ya ammonyak kimi maddə molekulları ilə müqayisədə, sadəcə, liliputlar ölkəsində Qulliverdir.

onların tərkibinə daxil olan karbohidrat qalığının və əsaslardan birinin quruluşuna görə bir-birindən fərqlənirlər.

DNT və RNT molekullarında nukleotidlər bir-birilə uzun zəncirlə kovalent rabitə ilə birləşmişdir: bir nukleotidin karbohidrat qalığının hidroksil qrupu digər nukleotidin fosfat qrupu ilə birləşir. Beləliklə, DNT və RNT zəncirinin skeleti növbələşən karbohidrat və fosfat qalıqlarından təşkil olunmuşdur. Karbohidrat qalıqlarının karbon atomlarını 1′-5′ rəqəmlərlə işarələmək qəbul olunmuşdur. Buna görə də üçüncü karbon atomuna birləşmiş hidroksil qrupu 3′(üçştrix)-hidroksil qrupu, fosfat turşusunun qalığı ilə birləşmiş beşinci karbon atomunun qrupu isə 5′(beş ştrix)-hidroksil qrupu adlanır. Bir nukleotidin 3′-hidroksil qrupu ilə digər nukleotidin fosfat qrupu arasında yaranan kimyəvi rabitəyə *nukleotidarası rabitə* deyilir. DNT və RNT zəncirində hər bir nukleotid üçün bu rabitələrin sayı ikiyə bərabərdir. Bu rabitələrin birində nukleotidin hidroksil qrupu digərində isə fosfat qrupu iştirak edir. Və yalnız zəncirdəki birinci və axırıncı nukleotid üçün bu rabitələrin sayı birə bərabərdir. Molekulun bir tərəfində (5′-sonluq) sərbəst fosfat qrupu, digər tərəfində isə (3′-sonluq) sərbəst hidroksil qrupu yerləşir. Nukleotidlər ardıcıllığını yazarkən onları tərkiblərindəki əsasda uyğun olaraq bir hərflə işarə edirlər. RNT-də adenin qalığı saxlayan nukleotid A ilə, quanin saxlayan nukleotid – G, sitozin – C, urasil – U. DNT-də isə bu adlara "d" indeksi də əlavə olunur: dA; dG, dC, dT. Lakin çox vaxt bu indekslər yazılmır. Belə ki, nukleotidləri sadəcə latın hərfləri ilə işarə etmək də qəbul olunmuşdur: A, G, C, T, U.

Nukleotidlər ardıcıllığı adətən 5′ → 3′ istiqamətində yazılır. Məs., 5′-GATATCT-3′. Bu o deməkdir ki, sol qıraqdakı G qalığında sərbəst 5′-fosfat qrupu, sağ qıraqdakı T qalığının isə sərbəst 3′-hidroksil qrupu vardır. Qeyd etmək maraqlıdır ki, ACG və GCA müxtəlif birləşmələrdir. Çünki birinci halda A qalığında sərbəst fosfat qrupu, ikinci halda isə sərbəst hidroksil qrupu vardır. G qalığında isə əksinə.

Nuklein turşularının kimyəvi təbiətinin müəyyən edilməsindən sonra alimlər molekuldakı genetik informasiyanın "kimyəvi dilini" başa düşməyə nail oldular. Nuklein turşusunun molekulu çoxlu sayda təkrarlanan üç elementdən – əsas, karbohidrat və fosfat turşusu qalıqlarından təşkil olunmuşdur. Karbohidrat qalığı nuklein turşularında dəyişməzdir: DNT-də riboza, RNT-də isə dezoksiriboza. Fosfat turşusunun qalığı isə hər iki tip turşuda eynidir. Müxtəliflik yalnız əsas qalıqlarda müşahidə edilir. Deməli, genetik məlumatı yazmaq üçün müxtəlif əsaslardan istifadə etmək lazımdır: A, G, C və T(Y). Genetik məlumat əsasların yerləşdiyi ardıcıllıqda kodlaşmışdır.



DNT və ya RNT zənciri.

DNT VƏ RNT: "ƏKİZ BACILAR"

Oxşar kimyəvi quruluşa malik olduqlarına baxmayaraq DNT və RNT hüceyrədə müxtəlif funksiyalar həyata keçirir. Genetik məlumatların qorunması və ötürülməsinə DNT cavabdehdir. RNT isə bu məlumatların oxunmasında vasitəçi kimi çıxış edir. DNT molekulu böyük ölçüyə malik olduğundan və nüvədə sıx yerləşdiyindən ondan məlumatı birbaşa əldə etmək əlverişli deyil. Ən başlıcası isə odur ki, hüceyrəyə heç də bütün informasiya deyil, ayrı-ayrı məlumatların oxunması lazım gəlir. DNT-ni özündə bütün ədəbi əsərləri cəmləşdirən nəhəng kitabxanaya oxşatmaq olar. "Cinayət və cəza"nı ayrıca cild şəklində götürmək əlverişlidir. Onu dünya ədəbiyyatı toplusundan oxumaq lazım deyil. Hüceyrə də bu yolla getmişdir. Bizim misalda ayrıca kitab RNT-dir.

RNT demək olar ki, DNT-nin elə kiçik parçasının sürətidir ki, oradan genetik məlumat əldə etmək olar. DNT və RNT arasındakı fərq yalnız karbohidrat qalıqlarının və bu əsaslardan birinin quruluşlarındadır. Lakin bu kiçik fərq onların xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə birbirindən fərqləndirir. RNT-nin karbohidrat qalığı 2′-hidroksil qrupuna malik olduğundan bu molekul davamlı DNT molekuluna nisbətən asanlıqla hüceyrədə hidrolizə uğrayır. O, bir neçə dəqiqə yaşamağına baxmayaraq genetik məlumatı oxumaq üçün bu vaxt ona kifayət edir. RNT-nin davamsız olması onun çatışmazlığı deyil, əksinə, elə bir qiymətli xassədir ki, onun sayəsində hüceyrədə RNT-nin miqdarını nizamlamaq olur. Genetik məlumat nə qədər əhəmiyyətlidirsə, RNT-sürətlərinin miqdarı da bir o qədər çox olur. Lakin, əgər məlumat hüceyrə üçün əhəmiyyətsizdirsə, RNT dərhal yox olur və hüceyrə lazımsız məlumatın oxunması ilə məşğul olmur.

DNT-nin FƏZA QURULUŞUNUN MÜƏYYƏN EDİLMƏSİ YOLUNDA


Ervin Çarqaff.

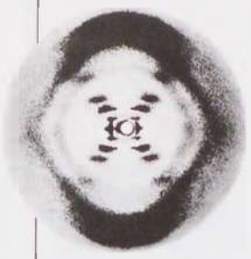
DNT-nin kimyəvi quruluşundan çıxış edərək genetik məlumatın ötürülməsi mexanizmini müəyyən etmək mümkün deyil. Belə mürəkkəb molekulun məqsədəuyğun işləməsi üçün təkcə əlverişli kimyəvi quruluşa malik olması deyil, həmçinin fəza quruluşu da əhəmiyyətlidir. Alimlər başa düşürdülər ki, DNT-nin necə işləməsini bilmək üçün onun fəza quruluşunu müəyyən etmək lazımdır.

Bu quruluşun müəyyən edilməsində Amerika biokimyaçısı Ervin Çarqaffın (1905-2002) apardığı təcrübələri ilk addım hesab etmək olar. O müxtəlif orqanizmlərdə DNT-nin tərkibini və miqdarını öyrənmiş və 40-cı illərdə bir sıra qanunauyğunluqlar müəyyən etmişdir. Birincisi, eyni orqanizmin müxtəlif hüceyrələrində ayrılmış DNT-də A, T, G və C nukleotidlərin faizlə miqdarı (alimlər bunu DNT-nin nukleotid tərkibi adlandırırlar) eynidir. Bu o deməkdir ki, istənilən hüceyrə orqanizm haqqında dolğun informasiyaya malikdir. İkincisi, hər bir bioloji növün özünəməxsus (G+C) : (A+T) nisbəti vardır və bu nisbət həmişə sabitdir. Müxtəlif növlərdə bu nisbət 22-74% arasında dəyişir. Və üçüncüsü, istənilən DNT-də orqanizmin növündən asılı olmayaraq A qalığının sayı T qalıqlarının, G qalıqlarının sayı isə C qalıqlarının sayına bərabər olur. Alimlər belə bir nəticəyə gəlmişlər ki, DNT-də əsaslara cüt-cüt rast gəlinir, yəni əgər A qalığı varsa, onda T qalığı da hökmən olmalıdır və G qalığının varlığı C qalığının mövcudluğunu müəyyən edir.

Həlledici təcrübəni isə ingilis tədqiqatçıları Rozalin Elsi Franklin (1921-1958) və Moris Xyu Frederik Vilkins (1916-2004) aparmışlar. Onlar DNT

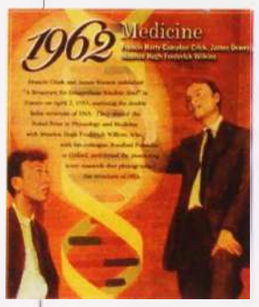


DNT – irsi məlumatların tam külliyyatı, RNT – ayrıca cilddir.



DNT-nin rentgenoqramması.

Frensis Krik (solda) və Ceyms Votson kəşf etdikləri DNT modelinin yanında.



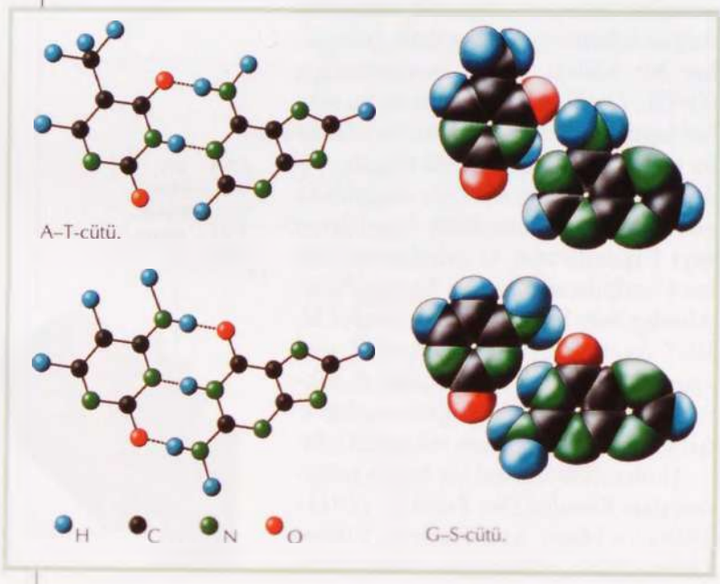
liflərinin rentgenoqrammasını almağa nail olmuşlar. Şəkildə mərkəzdə xaç, həmçinin yuxarı və aşağı hissələrdə isə güclü qaralmış sahələr aydın görünür. Rentgen şüaları kristaldan keçərkən atomlarla görüşdüyündən düzxətli hərəkətdən kənara çıxır (fiziklər deyən kimi, difraksiyaya məruz qalırlar). Şüaların əyilməsi xarakterinə görə atomların tədqiq olunan kristalda vəziyyətlərini (koordinatlarını) təyin etmək olar. DNT molekulunda çoxlu sayda atomlar olduğundan, difraksiya xəritəsi çox mürəkkəbdir.

Rentgenoqrammanın mərkəzindəki xaç ondan xəbər verir ki, DNT spiral şəklində burulmuşdur. İstənilən spiral təkrarlanan quruluşdur. DNT molekulunda hər yeni buruqda atomlar əvvəlki buruqda olan fəza vəzifəsini təkrar edir. Spiralın iki təkrarlanan nöqtələri arasındakı minimal məsafə spiralın dövrü adlanır. DNT spiralının dövrü 3,4 nm-dir.

Beləliklə, Çarqaffın və Vilkinsin təcrübələrindən sonra müəyyən edildi ki, əsaslar DNT-də cütlər yaradır, DNT molekulunun özü isə spiral şəklində burulmuşdur. İndi alimlər qarşısında duran əsas məsələ DNT quruluşunun elə bir modelini təklif etməkdir ki, bu model aparılmış tədqiqatların nəticələrilə uyğunluq təşkil etsin və irsi məlumatların DNT vasitəsi ilə necə ötürüldüyünü izah edə bilsin.

QURULUŞUN SİRRİ TAPILMIŞDIR

1953-cü ildə Amerika biokimyaçısı Ceyms Düi Votson və ingilis biofiziki və genetiki Frensis Harri Kompton Krik axırıncı dəfə alınmış rentgenoqramı tədqiq etmiş və DNT molekulunun fəza modelini yaratmışlar. Bu dahiyanə işlərinə görə Votson (1928-ci ildə anadan olub) və Krik (1916-2004) 1962-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Onların yaratdığı modelə görə DNT molekulu simmetriya oxu ətrafında iki DNT zəncirinin fırlanması nəticəsində alınmış ikiqat spiral formasındadır. Spiral saat əqrəbi istiqamətində burulmuş və zəncirlər müxtəlif istiqamətlərə yönəlmişlər: bir zəncirin 5′-sonluğu ilə digər zəncirin 3′-sonluğu yanaşı yerləşmişdir. Spiralın hər bir buruğuna düz on nukleotid cütü düşür. Molekulun skeletini təşkil edən dezoksiriboza və fosfat turşusunun qalıqları spiralın xaricində yerləşir. Hər iki zəncirin əsas qalıqları isə spiralın daxilində topa şəklində elə yerləşmişlər ki, onların müstəviləri spiralın oxuna perpendikulyar vəziyyətdədir. Hər iki zəncirin qarşı-qarşıya duran əsasları bir-birinə çox yaxınlaşmış və bu səbəbdən onlar arasında qeyri-kovalent qarşılıqlı təsirlər yaranır. Bir əsasın hidrogen atomu digər əsasın oksigen və ya azot atomu ilə elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olur. Kimyaçılar bu tip qarşılıqlı təsirə hidrogen rabitəsi deyirlər.



İkiqat DNT spiralının ölçüləri elədir ki, onun daxilində yalnız ciddi müəyyən olunmuş əsaslar bir-birinə əks vəziyyətdə dura bilərlər. Spiralın daxili dia-

ƏN UZUN MOLEKUL

DNT zəncirləri çox uzun ola bilər. Belə ki, bağırsaq çöpü *Escherichia coli* DNT-si 4 mln nukleotiddən, insan DNT-si isə 5 mlrd nukleotiddən ibarətdir. Bağırsaq çöpü DNT-nin nukleotid ardıcıllığının bir hərfli işarələrlə yazılışı üçün 2200 səhifə, insan DNT-nin nukleotid ardıcıllığı üçün isə 2800000 səhifə və ya 2200 səhifədən ibarət 4300 cildlik kitab lazımdır. Bağırsaq çöpü hüceyrəsindəki DNT-nin xətti uzunluğu 0,014 m və ya 1,4 mm; insanda isə 1,7 m təşkil edir. Böyük uzunluğa malik olmasına baxmayaraq DNT – molekulunun en kəsiyinin diametri 2 nm-dir. Bu o deməkdir ki, əgər biz DNT molekulunun qalınlığını insan tükünün qalınlığı qədər böyütsək və eyni zamanda onun uzunluğunu mütənasib artırsaq onda bu "tükdə" yer kürəsini ekvator boyunca sarımaq olar.

Bəs, onda uzunluğu təxminən 2 m olan DNT bu kiçik yerə necə yerləşir? Əsas məsələ sıx qablaşmadadır: DNT-nin polinukleotid zənciri sap aşığa sarınan kimi, xüsusi zülal molekullarına sarılmışdır. "Bu aşıqlar" isə mürəkkəb quruluş əmələ gətirir. Bir DNT molekulunun burulmasından əmələ gəlmiş belə quruluş *xromosom* (*yun.* "xroma" – "rəng" və "soma" – "bədən"; bu ad onunla bağlıdır ki, mikroskopda xromosomları müşahidə etmək üçün onları xüsusi boyalarla işləyirlər) adlanır. Müxtəlif növ orqanizmlərdə xromosomların sayı bir-birindən fərqlənir. Bağırsaq çöpündə 1 xromosom, insanda isə 46 xromosom vardır. Bu xromosom dəsti bizim orqanizmin hər bir hüceyrəsində mövcuddur. Böyük insan orqanizmində orta hesabla 10^{13} hüceyrə olduğunu nəzərə alsaq, onda bütün DNT-nin uzunluğu $1{,}7 \cdot 10^{13}$ m olar. Bu isə Günəşdən Yerə olan məsafədən ($1{,}5 \cdot 10^{11}$ m) təxminən 100 dəfə çoxdur. Ən maraqlısı odur ki, insan bədənində DNT-nin ümumi kütləsi 0,5 q-dır.



Elektron mikroskop vasitəsilə alınmış insan xromosomunun fotoşəkli.

RNT- molekulu öz qohumundan uzunluğuna görə çox qısadır. Belə ki, ən böyük RNT molekullar bir neçə min nukleotiddən, ən kiçikləri isə yüzə yaxın nukleotiddən ibarətdir. Kimyəvi təbiətlərinə görə yaxın olan DNT və RNT molekullarının ölçülərindəki böyük fərqlər onların hüceyrədə prinsip etibarı ilə müxtəlif funksiyalara malik olmaları ilə əlaqədardır.

XROMOSOM BOYUNCA GƏZİNTİ

İrsi məlumatların ötürülməsi xromosomlarla birbaşa bağlıdır. Bu informasiya çoxlu sayda irsiyyət vahidlərində - *genlərdə* kodlaşmışdır. Bəs onda genlər öz-özlüyündə nədir və öz funksiyalarını necə həyata keçirir? Bu Eyverin təcrübələrindən sonra XX əsrin 40-cı illərində aydın oldu. Əgər DNT irsi məlumatları bir bakteriyadan digərinə ötürə bilirsə, deməli, gen və DNT eyni bir şeydir, başqa sözlə, genlər DNT-molekulunun ayrı-ayrı hissələridir. Xromosom isə, sonradan məlum olduğu kimi, ikizəncirli DNT-nin ən uzun molekuludur.

Bir neçə milyondan bir neçə milyarda qədər nukleofid cütləri saxlayan DNT molekulunda çoxlu sayda genlər vardır. Genlərin ümumi sayını ibtidai orqanizmlər olan bakteriyalarla hesablamaq olar. Bakteriyalarda hüceyrə nüvəsi yoxdur və onlarda olan yeganə xromosom sitoplazmada yerləşir. Hesablanmışdır ki, bağırsaq çöpünün DNT-sindəki 4 mln nukleotid cütü 3000-5000 gen saxlayır. Fərz etsək ki, bağırsaq çöpü 4000 genə malikdir, onda hər bir genə təxminən 1000 nukleotid cütü düşür. Bir nukleotid cütünün molekul kütləsi təxminən 650 olduğundan bağırsaq çöpünün orta geni üçün molekulyar kütlə 650000 olar.

Bakteriyalarla müqayisədə ali orqanizmlərin – eukariotların hüceyrələrində nüvə olduğu üçün DNT-molekullarının sayı daha çoxdur. Məsələn, meyvə yumrusu *Drosophila melanogaster* hüceyrəsində DNT-nin kütləsi bağırsaq çöpü ilə müqayisədə 25 dəfə çoxdur. Məməlilərin hüceyrələrində isə DNT-nin miqdarı bağırsaq çöpü ilə müqayisədə 600 dəfə çoxdur. Eukariotlarda genetik məlumat bir neçə xromosomlar arasında paylanmışdır. Bu xromosomların sayı isə orqanizmin növündən asılıdır.



Bu markada üç Nobel mükafatı laureatlarının – Votson, Krik və Vilkinsin (axırıncı ikisinin ömür tarixlərinə fikir verin) adları ilə yanaşı, DNT-nin rentgenoqramması və molekulun modeli verilmişdir.

metri 1,1 nm, xarici diametri isə 2 nm-dir. Bu boşluğa asanlıqla A–T və Q–S cütləri yerləşə bilir. Bu cütlərdəki əsaslardan biri (A və ya Q) böyükdür, altıbucaqlı və ya beşbucaqlıdan ibarətdir. Digər isə (T və ya S) kiçikdir və yalnız altıbucaqlıdan ibarətdir. Eyni zamanda böyük əsaslardan ibarət olan A–A, Q–Q və ya A–Q cütləri üçün boşluğun ölçüsü kifayət etmir. Əksinə, kiçik əsaslardan təşkil olunmuş T–T, S–S və ya T–S cütləri üçün burada yer kifayət qədərdir. Lakin, onlar burada yerləşsəydi, aralarındakı məsafə çox böyük olardı. Bu isə hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün çətinliklər törədir.

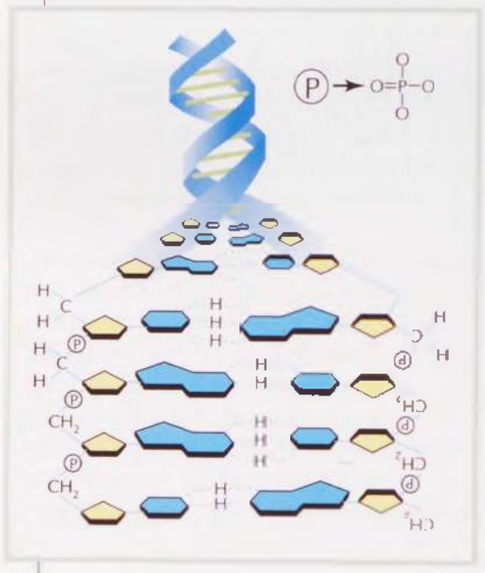
Fəza məhdudiyyətlərindən başqa cütlərin yaranmasına həmçinin hidrogen rabitəsinin mexanizmi də təsir göstərir. Böyük (A və Q) və kiçik (T və S) əsaslarda hidrogen atomları müəyyən olunmuş vəziyyətlərdə dururlar. Adenin sitozinlə bir cütdə birləşə bilmir. Çünki, bu halda bir rabitənin yerində iki hidrogen atomu, digər rabitədə isə heç bir hidrogen atomu olmazdı. Eyniliklə quanin də timinlə cüt əmələ gətirə bilmir. Əksinə, adenin timinlə iki hidrogen rabitəsi, quanin isə sitozinlə üç hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Bu hidrogen rabitələrinin vəziyyəti və aralarındakı məsafə əsaslar arasında güclü qarşılıqlı təsirin olmasını təmin edir. Votson və Krik tərəfindən təklif olunmuş əsaslar cütünün əmələgəlmə sxemi Çarqaffın aldığı nəticələr ilə tam uyğunluq təşkil edir. Bildiyimiz kimi, Çarqaffin apardığı təcrübələrin nəticələrinə görə DNT-də A-nın miqdarı T-yə, Q-nın miqdarı isə S-ə bərabərdir.

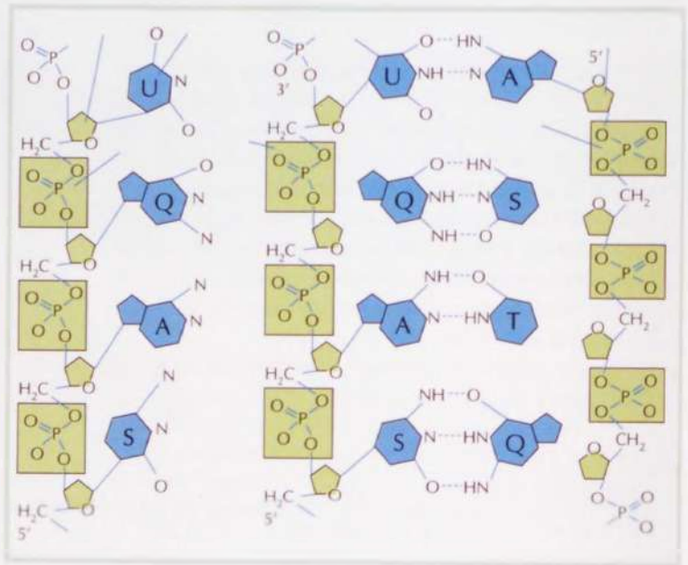
Fərz edək ki, bir zəncirdə müəyyən olunmuş yerdə adenin qalığı və qanunauyğun olaraq ona əks tərəfdə Timin qalığı (və başqa heç nə) durur. Bunu quanin və sitozin haqqında da demək olar. Deməli, əgər bir zəncirin nukleotid ardıcıllığı məlumdursa, digər zəncirin nukleotid ardıcıllığını müəyyən etmək olar. DNT-nin iki nukleotid zənciri bir-birinə *komplementardır*.

Maraqlıdır ki, əksər hüceyrə RNT-ləri birzəncirlidir. Bir qayda olaraq, RNT-də eyni bir zəncirin müxtəlif fraqmentləri arasında yaranmış ikiqat spiralların kiçik sahələrinə rast gəlmək olar.

▸▸ DNT və RNT.

▼ İkiqat DNT spiralının qruluşu.





Genetik məlumat daşıyıcısına olan zəruri tələb hüceyrə bölünməsinin hər bir tsiklində lazımi məlumatı dəqiq sürətini çıxarmaqdan ibarətdir. İki DNT zəncirinin komplementarlığı DNT-nin sadə *replikasiyasına* (*lat.* "replicatio" – "təkrar") gətirib çıxarır. Digər tərəfdən Votson–Krik modeli deməyə əsas verir ki, iki zəncirin yalnız hidrogen rabitələri ilə birləşməsi onların ayrılmasına imkan yaradır. Digər tərəfdən əsaslar yalnız ciddi müəyyən olunmuş cütlər əmələ gətirdiyindən bir zəncir, digər zəncirin qurulması üçün matris (*lat.* "matrix" – "mənbə") rolunu oynayır. DNT-nin bir zənciri "neqativ"dir ki, ondan komplementar zəncir – "pozitiv"i çap etmək olar.

STOP-KADR! REPLİKASİYA GEDİR

Əgər cütləşmiş əsaslar arasındakı hidrogen rabitələrini qırsaq, iki DNT zənciri bir-birindən ayrılar. Buna DNT məhluluna turşu, qələvi və ya üzvi həlledici əlavə etməklə və yaxud qızdırmaqla nail olmaq olar. İkiqat spiralın açılması ani olaraq müəyyən edilmiş temperaturda baş verir və molekulun uzunluğundan, G-C cütlərinin miqdarından (bu cütdə üç hidrogen rabitəsi olduğundan o, iki hidrogen rabitəsinə malik A–T cütündən davamlıdır). Temperatur azaldıqda ayrılmış iki komplementar zəncirləri yenidən ikiqat spiralda birləşir. DNT zəncirlərinin ayrılmasını və birləşməsini ildırım çaxmasına və yox olmasına bənzətmək olar. DNT ildırımının asanlıqla işə düşməsi onun bioloji funksiyalarının yerinə yetirilməsi üçün çox vacibdir.

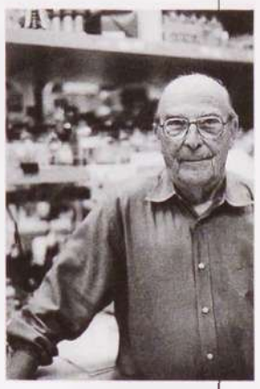
Canlı hüceyrədə DNT ildırımının açılması replikasiya prosesində xüsusi zülalların təsiri ilə baş verir. Spiral ağlagəlməz cavab dəqiqədə 4500 dövr açılır. Bu sürət 110 km/saat sürətlə hərəkət edən avtomobilin mühərrik valının fırlanma sürətindən böyükdür. Təsəvvür etmək çox çətindir ki, bu proses baş verən zaman DNT zənciri dolaşmır. Bu isə onun ölçüləri baxımından o qədər də asan məsələ deyil.

Alınmış birzəncirli sahələr yeni DNT-nin sintezi üçün matris kimi istifadə olunur. Öz-özlüyündə ayrı-ayrı nukleotidlər DNT-də müəyyən ardıcıllıqla düzülmək qabiliyyətinə malik deyil. Deməli, hüceyrədə elə bir sistem mövcuddur ki, bu prosesi nizamlayır. Alimlər üçün aydın olan o idi ki, DNT molekulunun "muncuqlardan – nukleotidlərdən" qurulmasında fermentlər iştirak edir. Bu zülallar müəyyən kimyəvi reaksiyanın sürətini milyon dəfələrlə artırır (katalizator təsiri göstərirlər) ("Fermentlər çox bacarıqlıdır" məqaləsinə bax). 1955-ci ildə Amerika biokimyaçısı Artur Kornberq (1918-ci ildə anadan olmuşdur) və onun həmkarları hüceyrədə DNT zəncirinin qurulmasına cavabdeh olan fermentin axtarışı ilə məşğul olmağa başladılar.

Bir ildən sonra isə onlar bağırsaq çöpü hüceyrəsindən yeni DNT-polimeraza fermentini (bu ferment polimer DNT molekulunu qurduğu üçün belə adlandırılmışdır) ayırmağa nail olmuşlar. Ferment molekulu DNT-nin birzəncirli hissəsinə birləşərək DNT boyunca hərəkət edir və nukleotidləri böyüyən zəncirin 3′-sonluğuna birləşdirir. DNT-polimeraza nukleotidlər arasında kimyəvi rabitəni o vaxt sürətləndirir ki, növbəti nukleotidin əsası matris zəncirinin uyğun əsasına komplementar olsun.

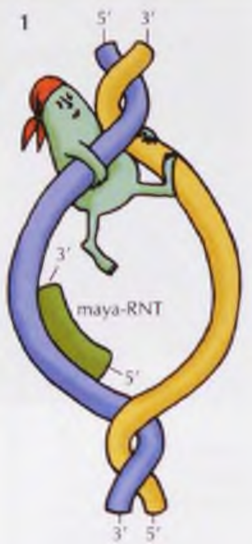
Alimləri DNT-poimerazanın nukleotidləri birləşdirməkdən başqa əks xüsusiyyəti, yəni birləşmiş ən sonuncu nukleotidi ayırmaq qabiliyyəti valeh etdi. Görən bu arzuolunmaz aralıq effektdir, yoxsa mühüm bioloji funksiyadır?

Müəyyən olunduğu kimi, DNT-polimerazanın zəncirin sonundakı nukleo-



Nobel mükafatı laureatı Artur Kornberq.



1


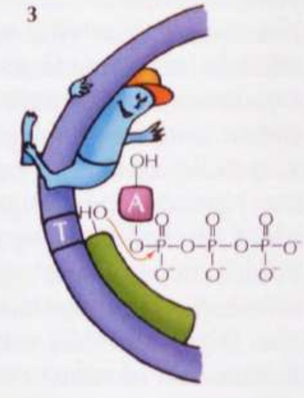
1. DNT-nin ikiqat spiralının açılmasının şərti işarəsi müəyyən olunmuş nukleotid ardıcıllığıdır. DNT-nin bu hissəsində birgə işləyən zülallar kollektivi çalışır. Onların bir qismi spiralı açır, digərləri isə açılmış DNT zəncirlərinin yenidən hörülməsinin qarşısını alır. Bu birzəncirli sahələr yeni DNT-nin sintezi üçün qəlib rolunu oynayır.

İkiqat spiralın açılmasından alınmış birzəncirli qəlibləri yeni aqibət gözləyir. 3′-sonluqdan 5′-sonluq istiqamətində spiraldan açılmış zəncir daha sadə yolla gedir. Zəncirin açılması baş verən sahədə xüsusi ferment kiçik RNT nuklotidləri ardıcıllığına malik və DNT ilə ikiqat spiralda birləşən xüsusi maya RNT-si sintez edir. Yəqin ki, maya nukleotidlərinin hamısı DNT-nin qəlib zənciri ilə cütləşmişdir.

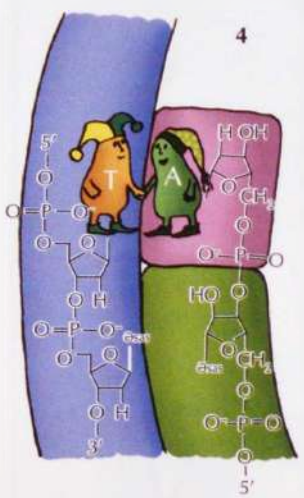


2

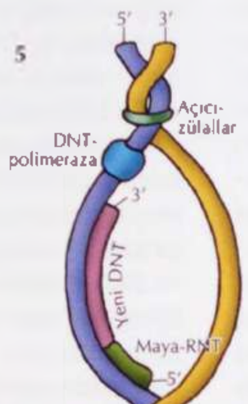
2. Burada isə DNT-nin ikiləşməsinə cavabdeh olan DNT-polimeraza fermenti işə qoşulur. Ferment molekulu DNT-nin birzəncirli sahəsinə birləşir.

3


3. Bu ferment DNT-nin sərbəst nukleotidlərini nukleotid mayasına birləşdirə bilir. DNT-polimeraza nukleotidlər arasında kimyəvi rabitənin yaranmasını o vaxt sürətləndirir ki, sərbəst nukleotidin əsası qəlib zəncirin uyğun əsası ilə birləşsin. Misal üçün, əgər qəlib DNT-də maya cütləşmiş hissədən sonra T əsasına malik nukleotid varsa, ferment mayaya A əsasına malik nukleotid birləşdirir.

4


4. Maya-RNT-nin 3′-sonluğunda hidroksil qrupu (–OH) var. Sərbəst nukleotidlərdə isə üç fosfat qrupu və bir hidroksil qrupu vardır. DNT-polimeraza mayanın hidroksil qrupu ilə sərbəst nukleotidin fosfat qrupları arasında gedən reaksiyanı sürətləndirir. Belə çıxır ki, nukleotidlər mayaya 5′-sonluqdan 3′- sonluq istiqamətində birləşir.

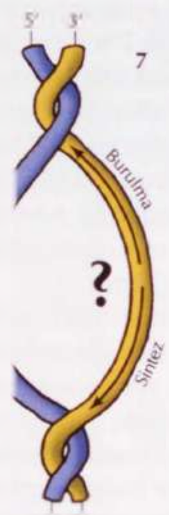
5


5. DNT-polimeraza bir nukleotidi digərinə birləşdirməklə qəlib zənciri boyunca yerdəyişmələr edir. Bu yerdəyişmələr 3′-sonluqdan 5′-sonluq istiqamətində baş verir (axı maya və trafaret müxtəlif istiqamətlərdə yönəlmişdi). Bu isə ikiqat spiral qaydasıdır. Mahz elə bu istiqamətdə ikiqat spiral iki trafaret zəncirlərindən açılır. Odur ki, açıcı – zülallar DNT-polimerazanın yolunu təmizləyir.

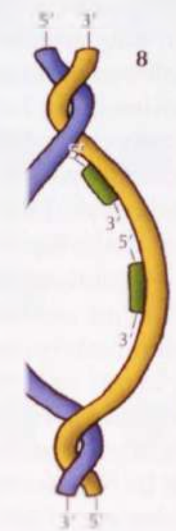


6

6. "Ağıllı" ferment əsasların cütləşməsinin düzgünlüyünü növbəti nukleotidin birləşməsindən sonra yenidən yoxlayır. Əgər müəyyən səhv baş veribsə, sonrakı nukleotid birləşməmiş aradan qaldırılır. Səhvi görən kimi DNT-polimeraza arxaya çəkilib səhv nukleotidi ayıraraq yerinə düzgün olanı birləşdirir və özünün DNT boyunca adəti yerdəyişməsinə davam edir.

7


7. Bununla eyni vaxta DNT-nin ikinci qəlib zəncirilə daha maraqlı hadisələr baş verir. Bu zəncirin bəxti əvvəlcədən gətirməyib. Çünki bu zəncir ikiqat spiraldan 5′-sonluqdan 3′-sonluq istiqamətində ayrılır. Yeni DNT-nin sintezi isə əks istiqamətdə baş verir. Lakin təbiət bu hadisədən də çıxış yolu tapıb...

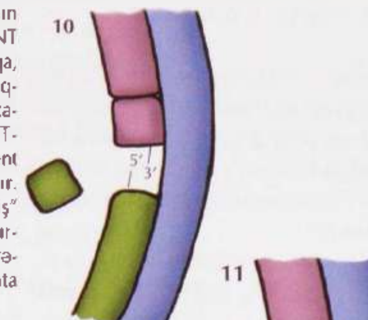
8


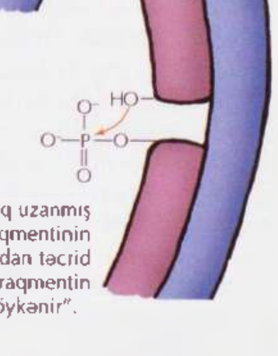
8. Ikiqat spiralın kifayət qədər böyük zənciri açılan kimi ikinci qəlib DNT-də bir neçə maya – RNT peyda olunur.

9

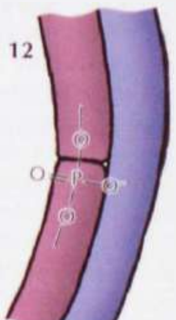

9. Hər bir maya DNT-polimerazanın təsirilə açılma istiqamətinə əks istiqamətə uzanır. DNT-polimeraza ancaq belə işləyir: mayanı 5′-sonluqdan 3′-sonluq istiqamətində uzadır, yəni qəlib – DNT boyunca 3′-sonluqdan 5′-sonluq istiqamətində yerdəyişmə edir. Ikinci qəlib – DNT-də isə yeni DNT-nin çoxlu sayda fraqmenti əmələ gəlir. Onlara Okazaka fraqmentləri deyilir. Bu ad onları kəşf edən alimin – Okazakanın adı ilə bağlıdır. Bu fraqmentlər 1000-2000 (ali orqanizmlərdə) və 100-200 (ibtidai orqanizmlərdə) nukleotiddən ibarət olur.

10. Burada səhnəyə DNT-polimerazanın xüsusi şəkildəyişməsi çıxır. Bu ferment DNT sintezindən və düzgünlüyə nəzarətdən başqa, daha bir mühüm iş "bacarır". Okazaka fraqmentləri özlərinin 3′-sonluqları ilə digər Okazaka fraqmentlərinə məxsus maya – RNT-lərin 5′-sonluqlarına "söykənirlər". Ferment 5′-sonluqdan başlayaraq mayaları dağıdır. Və eyni zamanda bu mayalara "söykənmiş" Okazaka fraqmentlərini yenidən tikib qurtarır. Tikib qurtarma DNT nukleotidləri tərəfindən DNT-polimeraza etdiyi kimi həyata keçirilir.

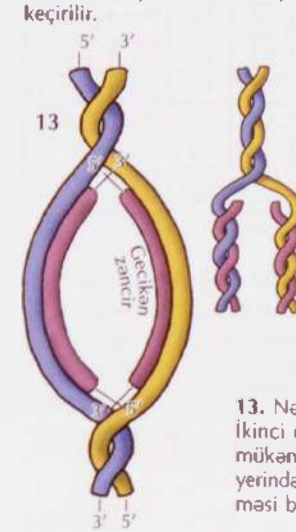
10


11


11. Indi isə azacıq uzanmış Okazaka fraqmentinin 3′-sonluğu mayadan təcrid olunmuş digər fraqmentin 5′-sonluğuna "söykənir".

12


12. DNT-liqaza adlanan xüsusi "yapışqan" ferment (bu ferment haqqında daha ətraflı "İnsanın yaradılışı" adlanan oçerkdən oxuya bilərsiniz) bir fraqmentin 3′-sonluğundakı hidroksil qrupu ilə digər fraqmentin 5′-sonluğundakı fosfat qrupu arasında reaksiya aparır.

13


13. Nəticədə fraqmentlər bir-birinə "yapışmış" olur. İkinci qəlib zəncirində birincisində olduğu kimi yeni, mükəmməl DNT əmələ gəlir. İndi bir ikiqat spiralın yerində eyniliklə ikisi əmələ gəlmişdir. DNT-nin ikiləşməsi baş verdi!

tidləri ayırmaq qabiliyyəti öz səhvlərini düzəltməyə imkan verir. Ferment əsasların cütləşməsinin düzgünlüyünü iki dəfə – növbəti nukleotidin birləşməsindən əvvəl və sonra yoxlayır. Belə manevrin nəticəsində dəqiqlik 10000 dəfə artır və bir səhv 1 mlrd nukleotidə hesablanmış olur.

Mürəkkəb mexanizmə malik olmasına baxmayaraq, replikasiya çox sürətlə baş verir. Misal üçün, bağırsaq çöpünün DNT–polimerazası bir dəqiqədə 50 minə qədər nukleotid birləşdirir. Ali orqanizmlərdə DNT-nin miqdarı bakteriyalardan min dəfələrlə çoxdur. Bu səbəbdən bu orqanizmlərdə replikasiyanı sürətləndirmək məqsədilə onu xromosomun müxtəlif nöqtələrində eyni vaxta başlamaq üsulundan istifadə olunur.

Meyvə milçəyində replikasiya eyni zamanda xromosomun 6 min nöqtəsində başlayır. Bu isə dəqiqədə 18 mln nukleotidin birləşməsi deməkdir. Bu zaman ali orqanizmlərdə (burada təkcə məməlilər deyil, həm də milçək nəzərdə tutulur) proses eyni zamanda iki istiqamətdə gedə bilər. Hətta bu halda belə məməlilərdəki bütün genetik məlumatın ikiləşməsi üçün 6–8 saat vaxt tələb olunur.

MUTASİYALAR: GENETİK MƏLUMATLAR TƏHLÜKƏ ALTINDADIRLAR

DNT genetik informasiya daşıdığı üçün onun nukleotid ardıcıllığı hüceyrənin bütün həyat tsikli boyu dəyişməz qalmalı və replikasiya zamanı dəqiq alınmalıdır.

ƏN ƏSAS MOLEKUL

Alimlər DNT-nin genetik rolunu müəyyən etdikdən sonra, belə bir sual meydana çıxdı: irsi məlumat molekulda hansı şəkildə yazılmışdır. Və ən başlıcası bu informasiya nədən ibarətdir?

Əvvəl belə ehtimal olunurdu ki, DNT molekulu daimi təkrarlanan dörd müxtəlif nukleotid qruplaşmalarından ibarətdir: məs., ATGC ATGC ATGC... və ya GACT GACT GACT. Lakin bu fikirlər yanlış idi. Çarqaffın təcrübələrindən məlumdur ki, DNT-də hər dörd əsasın miqdarı müxtəlifdir və eyni zamanda A-nın miqdarı T-yə, G-nin miqdarı isə C-yə bərabərdir. Əslində DNT-nin nukleotid ardıcıllığı nizamsız, lakin ciddi müəyyən olunmuşdur. Misal üçün, bağırsaq çöpünün DNT ardıcıllığının bir fraqmenti aşağıdakı kimidir:

...SQAASTAQTTAASTAQTASQAAQ...
...QSTTQATSAATTQATSATQSTTS...

İkiqat DNT spiralının vacib xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, nukleotid ardıcıllığından asılı olmayaraq, o öz quruluşunu qoruyub saxlayır. Nukleotid ardıcıllığı DNT quruluşunun formalaşmasında heç bir rol oynamır. O, yalnız genetik məlumat daşıyır. Nukleotid və zülal zəncirlərinin qurulma prinsipləri də elə bununla fərqlənir. Zülallarda ümumi quruluş aminturşu ardıcıllığından asılıdır və bu ardıcıllıqla da zülalın bioloji rolu müəyyən olunur. Zülalların müxtəlifliyi onunla əlaqədardır ki, onlar müxtəlif funksiyalar həyata keçirir. Verilmiş orqanizmin zülal dəsti onun fərdiliyini təmin edir. Başqa sözlə desək, orqanizmin təkrarolunmazlığını müəyyən edən irsi məlumatlar hər bir zülalda olan aminturşu ardıcıllığı haqqında məlumatdır. Bu informasiya isə DNT-də yerləşmişdir. Beləliklə, DNT-nin nukleotid ardıcıllığı zülaldakı aminturşu ardıcıllığına uyğundur. Bu qarşılıqlı uyğunluq *genetik kod* adlanır. Hər bir nukleotidin müəyyən aminturşuya uyğun ola biləcək ən sadə variant mümkün deyil. Çünki cəmi 4 nukleotid olduğu halda 20 əsas aminturşu mövcuddur. Əgər bir aminturşunun kodlaşması üçün 2 nukleotid götürsək, 16 ($4^2 = 16$) kombinasiya əmələ gəlir ki, bu da mümkünsüzdür. Deməli, heç olmasa, 3 nukleotid qalığı götürmək lazımdır. Bu halda artıq 64 müxtəlif kombinasiya ($4^3 = 64$) yaranır. Həqiqətən də təcrübələr göstərdi ki, hər bir aminturşunu *kodon* adlanan 3 nukleotiddən ibarət qrup kodlaşdırır.

Kodonda 2-ci əsas

Kodonda 1-ci əsas	T	S	A	Q	Kodonda 3-cü əsas
T	Fen Fen ley ley	Ser Ser Ser Ser	Tir Tir Stop Stop	Sis Sis Stop Tri	T S A Q
S	ley ley ley ley	Pro Pro Pro Pro	his his Qln Qln	Arq Arq Arq Arq	T S A Q
A	ile ile ile met	Tre Tre Tre Tre	Asn Asn liz liz	Ser Ser Arq Arq	T S A Q
Q	Val Val Val Val	Ala Ala Ala Ala	Asp Asp Qlu Qlu	Qli Qli Qli Qli	T S A Q

Genetik kod

Genetik kodun "üç hərfli" təbiəti müəyyən olunduqdan sonra çoxlu suallar meydana gəldi. 64 kombinasiyanın hamısı aminturşuların kodlaşdırılması üçün istifadə olunur? Və ya onlardan bəziləri başqa məqsədlər üçün istifadə olunur? Genetik kod universaldırmı, yoxsa hər bir orqanizm özününkünü yaradır? Bütün bu suallara Amerika biokimyaçıları Marşall Uorren Nirenberq (1927-ci ildə anadan olmuşdur) və Xar Qobind Koranın (1922-ci ildə anadan olmuşdur) təcrübələrindən sonra cavab tapıldı. Onlar 1968-ci ildə genetik kodun açılmasına yönəlmiş işlərinə görə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

Müəyyən olunduğu kimi, genetik kod bir sıra maraqlı xüsusiyyətlərə malikdir. Birincisi, bir kodonun sonunu digərinin isə başlanğıcını bildirən siqnal yoxdur, yəni nukleotid ardıcıllığı müəyyən nöqtədən başlayaraq daimi oxunur. Əgər təsadüfən bir nukleotid nəzərdən qaçarsa, sürüşmə baş verir və sonra gələn ardıcıllıq düzgün oxunmur:

Düzgün oxunuş
ABV/QDE/JZİ/KLM/NOP...
AK1 AK2 AK3 AK4 AK5

Düzgün olmayan oxunuş (J hərfi buraxılmışdır)
ABV/QDE/ZİK/LMN/POR...
AK1 AK2 AK3 AK4 AK5

(Baş hərflərlə genin istənilən nukleotid ardıcıllığı göstərilmiş, hər üç hərf isə bir kodona uyğundur. Aşağıda isə bu genin məhsulu olan zülalın aminturşu (AK) ardıcıllığı verilmişdir).

İkincisi, 64 kodondan 3-ü məlum aminturşudan heç birini kodlaşdırmır. Bu xüsusi kodonlardır və zülal zənciri sintezinin başa çatması haqqında siqnal verir. Onlar *stop-siqnallar* adlanır. Bundan başqa, kodonlardan biri zülal zənciri sintezinin başlanması haqqında siqnal verməklə yanaşı, metionin aminturşusunu kodlaşdırır. Buna görə də zülal molekulları metionindən başlayaraq formalaşır. Sintez başa çatdıqdan sonra metionin ayrılır.

Genetik kodun üçüncü mühüm xüsusiyyəti isə ondan ibarətdir ki, bütün orqanizmlərdə (viruslar, bakteriyalar, bitkilər və heyvanlar) kodonlar eyni aminturşuları kodlaşdırırlar. Bu o deməkdir ki, genetik kod universaldır.

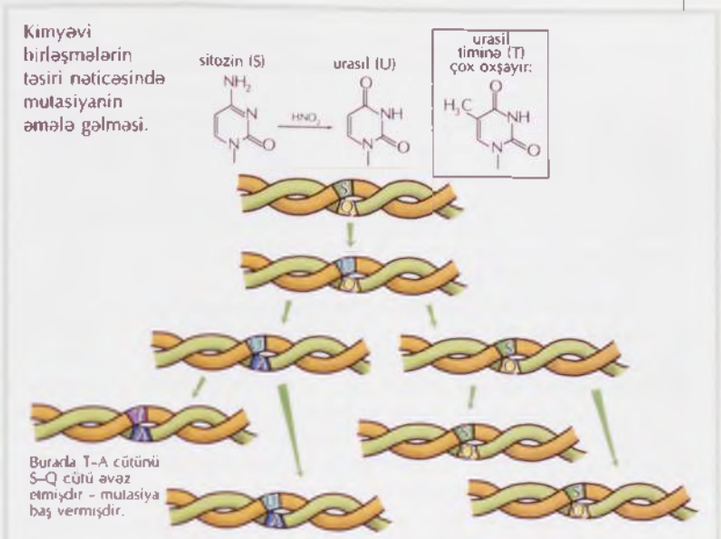
Genetik kod digər bir maraqlı xüsusiyyətə də malikdir: bir aminturşuya birdən çox kodon uyğun gələ bilər. Bu xassəyə genetik kodun *cırlaşması* deyilir. Eyni bir aminturşuya uyğun olan kodonları dildəki sinonimlərlə müqayisə etmək olar. Bir çox hallarda "sinonimlər" yalnız kodonun sonuncu əsasına görə fərqlənir.

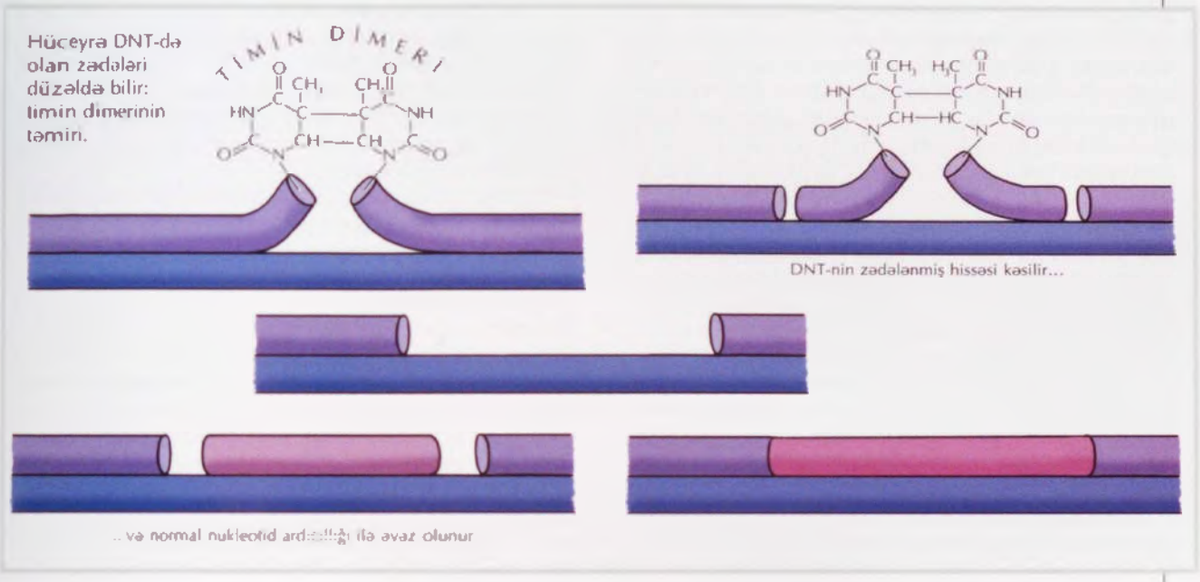
Lakin çox hallarda müxtəlif faktorların (kimyəvi maddələrin, şüalanmanın və s.) təsirilə DNT molekulunda zədələnmələr baş verir. Elə olur ki, əsaslar dəyişir və itir, nukleotidlər arasındakı rabitə qırılır, bəzi əsaslar isə bir-birinə tikilir. Bu dəyişiklik sonrakı nəsil hüceyrələrə təsir edə bilər. DNT-nin nukleotid ardıcıllığının sonradan dəyişməsi *mutasiya* (*lat.* "mutatio" – "dəyişiklik") adlanır.

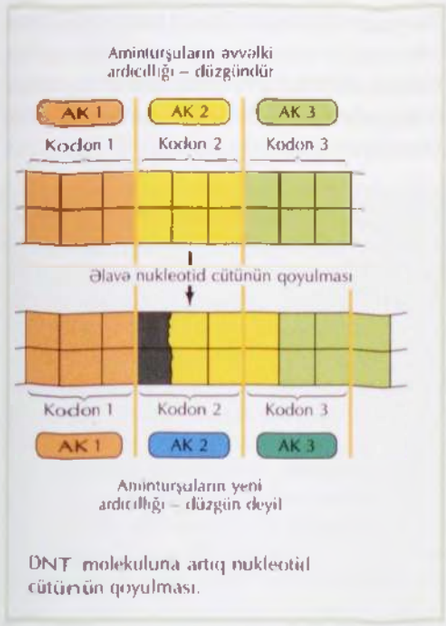
DNT molekulunda bir əsasın dəyişməsi zülalda bir aminturşusunun digərilə əvəz olunmasına gətirib çıxara bilər. Çox vaxt aminturşunun əvəzolunması zülalın bioloji funksiyasına heç bir təsir göstərmir. Lakin bir sıra hallarda belə mutasiya hər hansı bir vacib fermentin aktivliyini itirməsinə gətirib çıxara bilər. Bu halda mutasiya orqanizm üçün məhvedicidir.

Bir əsaslar cütünün digərilə əvəz olunmasından başqa digər təhlükəli mutasiya növləri mövcuddur. Onlara DNT-molekulunun hər hansı bir sahəsində müəyyən nukleotidin olmaması və ya əksinə, artıq olması aiddir. Belə növ mutasiyalar quruluşca nukleotidlərə yaxın olan kimyəvi birləşmələrin təsirilə baş verə bilər.

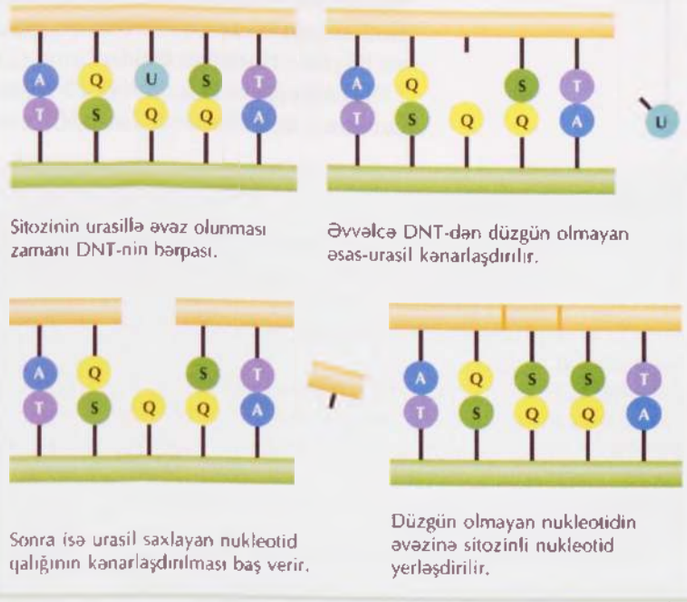
Baxmayaraq ki, mutasiyalar çox nadir hallarda baş verir (məs., insan hüceyrəsinin həyat tsikli boyu mutasiyanın baş verməsi ehtimalı 100 mində birə bərabərdir), bir sıra xəstəliklər vardır ki, onlar DNT-nin nukleotid ardıcıllığının pozul-







DNT molekuluna artıq nukleotid cütünün qoyulması.



Sitozinin urasillə əvəz olunması zamanı DNT-nin bərpası.

Əvvəlcə DNT-dən düzgün olmayan əsas-urasil kənarlaşdırılır.

Sonra isə urasil saxlayan nukleotid qalığının kənarlaşdırılması baş verir.

Düzgün olmayan nukleotidin əvəzinə sitozinli nukleotid yerləşdirilir.

ƏN SEHRLİ MOLEKUL

Genin irsiyyət vahidi kimi kəşf olunmasından sonra alimlər ehtimal edirdilər ki, gen kəsilməz nukleotid ardıcıllığına malikdir və onda olan məlumat bir zülala aiddir, DNT genlərin kəsilməz ardıcıllığıdır və nəhayət, gen xromosomda ciddi müəyyən olunmuş vəziyyətə malikdir. Və əgər XX əsrin 80-ci illərində kimsə buna şübhə edərdisə, onu axmaq adlandırardılar. Lakin daimi olaraq elə faktlar əldə olunurdu ki, onları ümumi təsəvvürlərdən çıxış edərək izah etmək mümkün deyildi. Axı genlərin quruluşuna və funksiyalarına dair qanunauyğunluqlar bakteriyaların tədqiqatı üzərində müəyyən olunmuşdur. Eukariot DNT-də isə genlər daha mürəkkəb şəkildə təşkil olunmuşdur.

İki növbədə sadə hesablamalar göstərir ki, ali orqanizmlərin hüceyrələrində DNT-nin miqdarı zülalları kodlaşdırmaq üçün lazım olan genlərin miqdarından artıqdır. Əgər qəbul etsək ki, zülal orta hesabla 300 aminturşudan təşkil olunmuşdur, onda onun kodlaşdırılması üçün təxminən 1000 nukleotid lazımdır. Genin orta ölçüsü belədir. Məməlilərin hüceyrələrindəki DNT bir neçə mlrd nukleotiddən təşkil olunduğundan onlarda bir neçə milyon gen olmalıdır. Lakin məməlilərin hüceyrələrində zülalların miqdarı daha azdır? Bəs artıq DNT-nin funksiyası nədən ibarətdir?

Zülalları kodlaşdıran genlərin nukleotid ardıcıllığı ilə zülaldakı aminturşu ardıcıllığının müqayisəsi zamanı aydın oldu ki, zülalı kodlaşdıran genlərin nukleotid ardıcıllığından başqa, gendə digər bir nukleotid ardıcıllığı da mövcuddur. Bu zülalın quruluşu haqqında heç bir informasiya daşımır. Demək olar ki, məməlilərin və quşların bütün genlərində bu tip nukleotid ardıcıllığına rast gəlinir. Bu kodlaşdırıcı olmayan ardıcıllıq bir neçə yerdə nukleotidlərin kodlaşdırıcı ardıcıllığını saxlayırlar. Biokimyaçılar bu hadisəyə genin kəsikliyi deyirlər. DNT-nin zülalı kodlaşdıran sahəsi *ekzon* (*yun.* "ekzo" – "xaricdən"), kodlaşdırmayan sahəsi isə *intron* (*lat.* "intro" – "daxili") adlanır. Genin daxilində intronların miqdarı və uzunluğu müxtəlif ola bilər. Ən maraqlısı isə odur ki, intronlar genin ümumi uzunluğunun 95%-ni təşkil edə bilər.

Beləliklə, genlərin kodonların kəsilməz ardıcıllığı olması haqqındakı təsəvvürlər qəbul olunmadı. Genlər genomun böyük sahəsində yayılmış qısa ekzonlardan ibarət qruplardır. Bəs nə üçün ali orqanizmlərin bütün genləri intronlar saxlayır? Bu sualın mümkün cavablarından biri odur ki, indi "fəaliyyətsiz" olan gen sahələri nə vaxtsa həmin dövrün şəraitində orqanizmin yaşaması üçün lazım olan zülallar sintez etmişlər. Digər bir fərziyyə də ondan ibarətdir ki, intronlar DNT-nin 90%-ni təşkil etdiklərindən genlərin mühüm həyati sahələrdə baş verə biləcək mutasiyalarının qarşısını alırlar.

Bundan başqa, sən demə, məməlilərin DNT-sinin çox hissəsi (30%-qədər) çoxlu sayda təkrarlanan ardıcıllıqlardan ibarətdir. Bu ardıcıllıqlar intronlardan fərqli olaraq genlərin tərkibinə daxil deyillər. Belə ki, siçovul DNT-nin 11% 5′-QQASASAQSQ-3′ ardıcıllığından ibarətdir. O, heç nə kodlaşdırmır və siçovul genomunda milyon dəfələrlə rast gəlinir. Bu nukleotid materialının mənşəyi və funksiyası hələ tam aydın deyil.

Çoxlu sayda təkrarlanan kodlaşdırıcı olmayan ardıcıllıqlardan başqa genomda bəzi genlərin çoxlu sayda surətləri vardır. Misal üçün eukariot embrionlarının hüceyrələrində nüvənin tərkibində zülalları kodlaşdıran genlərin 1000-ə yaxın surətləri vardır. Genlərin özləri isə DNT-nin üzərinə sarınmışdır. Bunun çox aydın izahı mövcuddur. Belə ki, inkişafın erkən mərhələlərində, hüceyrənin sürətlə bölünməsi zamanı "qabaşdırıcı" zülalın miqdarı kifayət qədər olmalıdır. "Böyük tirajla çap olunan» digər genlərə "toyuq cücələrinin" lələyinin zülallarını kodlaşdıran genləri misal gətirmək olar.

Eyni zamanda xüsusi zülalları kodlaşdıran eukariot genlərinin hüceyrədəki surətlərinin sayı bir və ya ikidir. Məs., ipəkqurdunun fibrionin zülalını (təbii ipəyin əsas kütləsini təşkil edən zülal) kodlaşdıran geninə bütün xromosom boyu bir dəfə rast gəlinir. Bu dörd gün ərzində hər bir hüceyrədə 10 mlrd fibroin molekulunun əmələ gəlməsinə kifayət edir.

Alimləri gələcəkdə hələ ən böyük sürpriz gözləyirdi. Müəyyən olunmuşdur ki, prokariot və eukariot xromosomlarında elə genlər və ya genlər qrupu vardır ki, onlar özlərinin ilkin mövqelərini tərk edərək genomun digər sahələrinə yerdəyişmə edirlər. Bu yerdəyişən fraqmentləri *genomun mobil elementləri* (*lat.* "mobilis" – "hərəkətli") adlanırlar. Mobil elementlərin DNT-nin müxtəlif hissələrinə düzülə bilmə qabiliyyəti onların hər iki ucunda qısa nukleotid ardıcıllıqlarının olması ilə izah olunur. Xüsusi fermentlər bu ardıcıllıqları tanıyıb mobil elementləri kəsərək onları yeni yerə yerləşdirirlər. Genlər və ya genlər dəsti bu yolla xromosom boyunca yerdəyişmələr edirlər. Alimlər ehtimal edirlər ki, Yer üzündə növlərin çox olması genom elementlərinin yerdəyişmələrilə əlaqədardır.

ması ilə əlaqədardır. Buna misal hemofiliyanı (*yun.* "hema" – "qan" və "fileo" – "sevirəm") göstərmək olar. Hemofiliya zamanı qanın normal laxtalanması pozulur. Xəstəlik qanın laxtalanması mexanizmində iştirak edən zülallardan birini kodlaşdıran genin mutasiyası ilə əlaqədardır. Bu zülalda aminturşulardan birinin əvəz edilməsi və onun funksiyalarının pozulması ilə nəticələnir. İrsən alınma xüsusiyyətlərindən asılı olduğu üçün hemofiliya yalnız kişilərdə özünü göstərir.

DNT quruluşundakı zədələnmələrə baxmayaraq bir növ daxilində orqanizmlərin eyniliyi qorunub saxlanılır və nəsildən-nəslə böyük dəqiqliklə ötürülür.

* * *

Biokimyaçıların səyləri nəticəsində biz bilirik ki, istənilən canlı orqanizmin nəhəng və mürəkkəb genetik məlumatının maddi təcəssümü təbiətin möcüzəli ixtirası olan DNT molekuludur.

GENLƏRİN EKSPRESSİYASI

TƏBİƏTİN YARADICI İDEYASI VƏ ONUN HƏYATA KEÇİRİLMƏSİ

İstənilən bədii əsər ya kitab olsun, ya da ki, rəsm müəllifin yaradıcı ideyası kimi işıq üzü görür. Bu sir yalnız ona məlumdur və o vaxt məlum olur ki, müəllif bu ideyanı kətana, kağıza, ya da kompüterin ekranına köçürür. Yaradıcılıq yaradıcının öz ideyasını həyata keçirməkdən başqa bir şey deyil.

Təbiət də özünün incəsənət əsərlərini yaradır. Bunlar viruslar və bakteriyalar, bitkilər və heyvanlar, nəhayət, insandır. Təbiət öz əsərlərinin ideyalarını və ya elmi dildə desək, canlı orqanizmlər haqqında irsi məlumatları DNT-nin köməyilə qoruyub saxlayır. DNT-də isə bildiyimiz kimi, zülallar haqqında məlumat nukleotidlər ardıcıllığı şəklində şifrələnmişdir ("İrsi məlumatları qoruyan. DNT" məqaləsinə bax).

İncəsənətdə belə demək qəbul olunmuşdur ki, rəssam öz ideyasını ifadə edir. Latın dilində "ifadə etmək" expressio kimi səslənir. XX əsrin əvvəlində ədəbiyyatda və incəsənətdə hətta ekspressionizm cərəyanı olmuşdur. Hazırcavab alimlər "ekspressiya" sözü ilə genetik ideyanın ifadəsini, onun hazır zülallar şəklində təcəssüm

etməsini adlandırmışlar. Bu insan tərəfindən kəşf olunmuş təbiətin ən gözəl və böyük sirlərindən biridir.

Öz ideyasını ifadə etmək və rəsmə çevirmək üçün rəssama kətan, fırça və boyalar lazımdır. Başqa sözlə, rəssamın ideyası ilə əsəri arasında vasitəçilər lazımdır. Təbiətdə DNT ilə zülallar arasında vasitəli rolunu daha bir qəribə molekul oynayır.

İNSANIN YARADILIŞI

XX əsrin 70-ci illərinin əvvəllərində alimlər müşahidə etdilər ki, iki müxtəlif növ orqanizmə məxsus DNT fraqmentlərini sınaq şüşəsində birləşdirib (in vitro) yeni DNT molekulu almaq olar. Bu hadisədən sonra gen mühəndisliyi adlanan sahə yarandı.

Bundan sonra insanlar genlərə nəzarət etməyə başladılar. Onlar genləri öz zövqlərinə uyğun kombinasiya etməyi öyrəndilər. Süni yolla alınmış DNT molekullarını rekombinantlar (burada "re" – önşəkilçisi latın dilindən "yenidən" kimi tərcümə olunur) yəni rekombinant molekul ilkin molekullardan ibarət yeni kombinasiyadır.

Rekombinant DNT almaq üçün ilkin DNT-lərdən lazımi fraqmentləri "kəsib" bir-birinə "yapışdırmaq" lazımdır. Bunun üçün çox dəqiq və effektiv molekulyar alətlər lazımdır. Sən demə, onlar azdır və canlı hüceyrənin özündə var. Bunlar gen mühəndisliyinin silahlandığı və təbiətin universal ixtirası olan fermentlərdir.

DNT molekulunu "doğramaq" üçün aydındır ki, "qayçı-ferment"lər lazımdır. Bakteriyalar üzərində aparılmış tədqiqatların nəticəsində alimlər nukleotidlər arasında olan rabitələri hidroliz edən xüsusi fermentlər aşkar etmişlər. Bunlar da elə gen mühəndisliyinə lazım olan "qayçı-ferment"lərdir. Bakteriyalarda bu fermentlər gen "sərhədçiləri" funksiyalarını yerinə yetirirlər. Onlar hüceyrəni yad DNT-dən qoruyurlar. Öz bioloji rollarına görə "qayçı-fermentlər" restriktazalar (*lat.* "restrictio" – "məhdudiyyət") adlanırlar.

Hər bir restriktaza DNT molekulunda özünə aid sahəni – ciddi verilmiş nukleotid ardıcıllığını "tanımaq" qabiliyyətinə malikdir. Bir qayda olaraq bu ardıcıllıq 4-8 nukleotiddən ibarətdir. "Qayçılar" sadəcə DNT-nin ikiqat spiralındakı hər iki zənciri tanıma sahələrində doğrayırlar. Nəticədə ilkin molekul iki yarım hissəyə bölünür.

Çoxlu sayda tanıma sahələri mövcuddur. Bu səbəbdən polimer DNT molekulunda, aralarında alimlərə lazım olan fraqment yerləşən iki sahə tapmaq mümkündür. Uyğun "qayçı-ferment" seçərək ilkin DNT-dən bu fraqmenti kəsib götürmək olar. Sonradan müxtəlif fraqmentləri bir-birinə "yapışdırmaqla" yeni süni (rekombinant) DNT almaq olar. Molekulyar səviyyədə "yapışma" fraqmentlər arasında nukleotidlərarası rabitənin yaranması kimi başa düşülür. Bunun üçün xüsusi "yapışqan" ferment tələb olunur. 1967-ci ildə müxtəlif laboratoriyalarda çalışan bir neçə alim eyni vaxtda belə ferment aşkar etmişlər. Onlar DNT-liqaza (*lat.* "ligare" – "birləşdirmək") adlanır. Bütün bu kəşflərdən sonra alimlər süni DNT yaratmaq üçün alətlərin tam dəstinə – "qayçılara" (restriktazalar) və "yapışqan"a (DNT-liqaza) malik oldular.

Rekombinant DNT-ni molekulyar "qayçı" və "yapışqan" dəstlərinin köməyilə müxtəlif DNT fraqmentlərini birləşdirmək yolu ilə "yığırlar". Bu fraqmentlər isə təkamül pilləkənində bir-birindən çox uzaqda olan orqanizmlərə məxsus ola bilər.

Gen mühəndisliyinin əsas məsələsi hüceyrəyə yeni genetik xassələr verməkdir. Bunun üçün birincisi, hüceyrəya yad genlərə malik DNT daxil etmək, sonra isə onların hüceyrənin sonrakı nəslinə (sahib-hüceyrənin) ötürülməsini təmin etməkdir. Təbiətdə irsi məlumat DNT molekulunun ikiqat artması hesabına baş verir. İkiqat artma mexanizmi kifayət qədər mürəkkəbdir. Bu prosesdə çoxlu sayda zülal molekulu iştirak edir. Yad DNT isə sahib-hüceyrənin ikiqat artması mexanizminin köməyi ilə çoxala bilər. Bu isə o zaman baş verər ki, sahib-hüceyrədə olan zülallar yad DNT-ni özününkü qəbul etsin. Bunun üçün isə ona özünə məxsus "düymə" – bütün molekulun ikiqat artmasına cavab verən DNT fraqmenti gərəkdir.

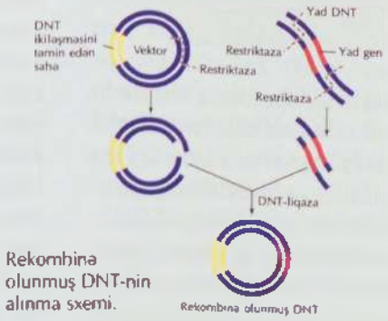




VASİTƏÇİNİN AXTARIŞI

Avstriya filosofu Filip Frank (1884-1966) qeyd etmişdir: "Elm detektiv hekayəyə bənzəyir". Bəlkə də xəfiyyənin və alimin işində ümumi cəhətlər çoxdur. 1961-ci ildə fransız alimləri Fransua Jakob (1920-ci ildə anadan olmuşdur) və Jak Mono (1910-1976) güman etmişlər ki, DNT və zülal arasında vasitəçi mövcuddur.

"Düymə"-fraqmentin tərkibi sahib-hüceyrənin təbiətindən asılıdır. Başqa sözlə, istənilən yad genin çoxalma mexanizmini "düyməyə" "basmaqla" hərəkətə gətirmək olar. Bunu isə necə etməyi sahib-hüceyrə yaxşı bilir. Sahib-hüceyrənin hər bir DNT molekulunda belə "düymə" var. Bütün orqanizmlərin əsas irsi məlumatları, xromosomları təşkil edən uzun DNT molekulunda yerləşir. Məhz onları "düymə"li molekullar kimi istifadə etmək olar. Lakin müəyyən edilmişdir ki, "düymə" kiçik ölçülü DNT molekulunda olsa, daha yaxşıdır. Özü də bu molekul həlqəvi olmalı və hər bir müxtəlif "qayçı"-ferment üçün yalnız bir tanıma sahəsinə malik olmalıdır. Belə molekulu hansısa "qayçılarla" kəsib sonradan ferment-"yapışqanın" köməyi ilə yad genə yerləşdirmək olar. Nəticədə sahib-hüceyrədə çoxala bilən həlqəvi rekombinant DNT alınır. Bu o deməkdir ki, hüceyrə yeni genetik xassələr qazanır.



Rekombinə olunmuş DNT-nin alınma sxemi.

Belə molekullar gen mühəndisliyinə təbiətin daha bir töhfəsi oldu. Molekulyar "qayçılar" və "yapışqan" kimi onları da xüsusi olaraq icad etmək lazım gəlmədi. Bakteriyalarda xromosomların tərkibinə daxil olmayan DNT molekulları aşkar edilmişdir. Onlar həlqəvaridir və ölçülərinə görə o qədər böyük deyil. Bu DNT-lər iki mindən bir neçə yüz minə qədər nukleotid cütlərindən ibarətdirlər (müqayisə üçün: bağırsaq çöpü *Escherichia coli* xromosomu bir neçə milyon nukleotid cütündən ibarətdir).

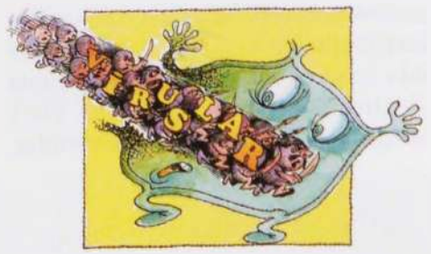
Gen mühəndisliyi üçün bu molekulların "düyməyə" malik olması vacibdir. Bu "düymələr" hesabına onlar ayrıldıqları orqanizmlərin hüceyrələrində çoxalırlar. Belə DNT molekulları plazmidlər adlanırlar. Əgər plazmidə yad gen yerləşdirsək, o, plazmidlə birlikdə sahib-hüceyrədə çoxalmağa başlayır.

Gen-mühəndisliyi tədqiqatlarında istifadə olunan "düymə"li DNT molekulları vektorlar (*lat.* "vector" – "daşıyan") adlanır. Plazmidlərdən başqa təbiətdə vektorların digər mənbələri də aşkar edilmişdir. Virus DNT-si virusun yoluxdurduğu orqanizmin hüceyrəsində sərbəst şəkildə çoxala bilir. Bu səbəbdən bu vektorların alınması üçün heç də pis təməl deyil.

Rekombinant DNT də hüceyrəyə asanlıqla daxil ola bilmir, çünki, hüceyrə DNT üçün keçilməz qılafla əhatə olunmuşdur. Lakin əgər qılafı azacıq "zədələsək", hüceyrə ətraf mühitdən DNT-ni udmaq qabiliyyətinə malik olar, bu halda hüceyrənin özü həyat qabiliyyətliyini itirməz və qazanılmış yeni genləri irsən ötürə bilər. Gen mühəndisləri hüceyrəyə belə təsirlərin kimyəvi, fiziki və bioloji üsullarını icad etmişlər. Məs., gen mühəndisliyinin əsas tədqiqat obyekti olan bağırsaq çöpü *Escherichia coli* bakteriyasının hüceyrəsini kalsium xlorid məhlulu ilə asanlıqla işləmək olar.

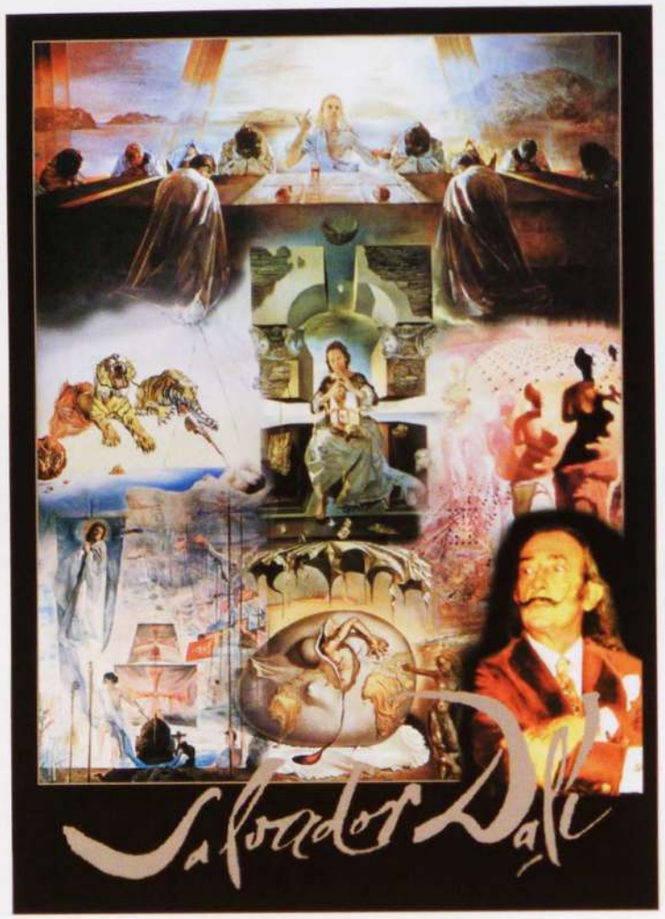
İstənilən irsi əlamətlərin inkişafı o vaxt mümkündür ki, hüceyrədə uyğun genlərlə şifrələnmiş zülalların sintezi, yəni ekspressiyası başlasın. Alimlər istənilən genlərin ekspressiyasını həyata keçirə bilən vektorlar sintez etməyi artıq öyrənmişlər. Belə vektorlar ekspressiyaedici vektorlar adlanır.

Gen mühəndisliyi sahəsində ilk və bu günə qədər yəqin ki, əsas tədqiqat obyekti Echerichia coli bakteriyalarıdır. Lakin gen mühəndisliyi təkcə bakteriyalar üzərində dayanmamışdır. Artıq alimlər heyvanlara və bitkilərə yeni genetik xassələr verməyi öyrənmişlər. Belə orqanizmlərə transgenli orqanizmlər deyilir. Məşhur Amerika fiziki Stiven Xokinq III minillikdə artıq insanın gen mühəndisliyinin sürətli inkişafını qabaqcadan söyləyirdi: "Əlbəttə ki, çoxları insanın gen mühəndisliyinin qadağan edilməsinin tərəfdarıdır. Ancaq mən şübhə edirəm ki, onlar buna mane ola biləcəklər". Bu yaxşı da olsa, pis də olsa, biz bəşər tarixinin yeni erasının astanasındayıq.



Axı ali orqanizmlərin hüceyrələrində bütün DNT nüvədə yeni zülalların sintezi isə sitoplazmada baş verir. Yəni zülalları kodlaşdıran zülallar və bu zülalların sintezinin baş verdiyi yer bir-birindən ayrıdır. Deməli, hansısa vasitəçi genlərdə şifrələnmiş məlumatı zülalların sintez olunduğu yerə çatdırmalıdır. Digər tərəfdən əvvəllər artıq məlum idi ki, məhz hüceyrənin bu yerlərində daha bir polimer molekul RNT (ribonuklein turşusu) mövcuddur. Bu azmış kimi məhz bu molekul zülalların sintezinin baş verdiyi kiçik hissəciklərin tərkibinə daxildir. Cavab öz-özünə tapıldı; axtarılan vasitəçi RNT-dir.

▼
Ola bilsin ki, Salvador Dali gen mühəndisliyini təsəvvür edirdi.



RNT-də vasitəçi rolunun olması fərziyyəsinin təsdiqi yalnız təcrübə ilə sübut oluna bilər. Burada alimlərin köməyinə zülalların qoruyucu qilafında yerləşən və DNT molekulundan ibarət viruslar gəldi. Belə qoruyucu qilaflar virusa canlı hüceyrələrin (məs., bakteriyaların) divarlarındakı dəlikdən keçib, oraya öz DNT-ni yəni, yenilərini buraxırlar. Bəli, qəribə olsa da, virus bakteriyanı yoluxdura bilər. Hüceyrəyə düşən kimi virus özünü orada çox "ədəbsiz" aparır: hüceyrə zülallarının sintezini dayandırır və hüceyrəni məcbur edir ki, virus genləri tərəfindən kodlaşdırılmış zülalları sintez etsin. Virusların bu xassələrindən alimlər istifadə etmişlər. Onlar bağırsaq çöpü bakteriyalarını T2 adlı viruslarla yoluxdurmuşlar... bir neçə müddət keçdikdən sonra hüceyrələrdə əvvəlcə olmayan RNT molekulları aşkar edilmişdir.

DNT və RNT demək olar ki, molekulyar əkizlərdir. Onların hər ikisi də nukleotidlərdən ibarətdir. Urasil timindən yalnız bir metil ($-CH_3$) qrupu ilə fərqlənir. Ona görə də RNT və DNT-dəki nukleotid ardıcıllıqlarını müqayisə etmək olar. Sən demə, bakteriyanın T2 virusu ilə yoluxması nəticəsində bakteriyada əmələ gələn RNT-nin nukleotid ardıcıllığı virusun DNT-dəki nukleotid ardıcıllığına uyğun gəlir. Misal üçün, əgər virus DNT-si ...AASQQQT.., ardıcıllığı saxlayırsa, onda əmələ gəlmiş RNT ...AASQQQU... ardıcıllığı saxlayacaq. Ardıcıllıqlar birbirinə uyğun gəldiyindən RNT zülallar haqqında bütün məlumatı daşıyır. Nəhayət, RNT DNT-dən fərqli olaraq yeni

zülalların sintez olduğu yerdə peyda olunurlar. Heç bir şübhə qalmır ki, söyləyək ki, RNT DNT və zülal arasında vasitəçi rolunu oynayır.

İRSİ MƏLUMATIN KÖÇÜRÜLMƏSİ

Hüceyrədə yeni zülalların sintezinin başlanması üçün DNT-də saxlanılan bütün məlumatı RNT şəklində köçürmək lazımdır. Bunun üçün təbiət nukleotidlərdə əsasların öz aralarında hidrogen rabitəsi əmələ gətirmək xassəsindən istifadə etmişdir: adenin timinlə və ya urasillə, quanin isə sitozinlə birləşmişdir. Alimlər deyirlər ki, əsaslar "cütləşirlər". Yəni hər bir əsas öz partnyorunu tapıb onunla hidrogen rabitəsi vasitəsilə birləşir. DNT-nin ikiqat spiralı əsasların cütləşməsi hesabına mövcud ola bilir. DNT-nin hər hansı bir zəncirini kimyəvi qəlib kimi istifadə edib DNT-nin ikinci zəncirinin dəqiq RNT surətini yaratmaq olar.

RNT sintezi ciddi məsələdir. Məsuliyyətli "tapşırıqlar" üçün isə canlı hüceyrədə kimyəvi reaksiyaları sürətləndirən "işçi" – fermentlərin tam ştatı fəaliyyət göstərir. DNT-nin RNT-yə köçürülməsinə cavabdeh olan fermenti alimlər RNT-polimeraza adlandırmışlar. "Polimeraza" sözü o deməkdir ki, bu ferment polimerləşmə ilə, yəni çox uzun RNT molekulunun ayrı-ayrı nukleotidlərdən alınması ilə məşğuldur.

RNT-polimerazanın hüceyrədə iki əsas vəzifəsi vardır. Birincisi, bütün katalizatorlar kimi, o iki nukleotid arasında baş verən reaksiyanı sürətləndirir. İkincisi, RNT-polimeraza reaksiyanın düzgün getməsinə nəzarət edən "hakim" funksiyasını yerinə yetirir. Ferment RNT-nin uzanan zəncirinə növbəti sərbəst nukleotidin qəlib DNT-sində uyğun nukleotid ilə cütləşə bilməsinə əmin olduqdan sonra birləşdirir.

DNT spiralını qəlib kimi istifadə etmək olmaz. Çünki onda artıq nukleotidlər bir-birlərilə cütləşmişdir. Ona görə də RNT-polimeraza DNT-nin böyük olmayan sahəsində ikiqat spiralı açır. Qəlib-zəncirin göstərişinə uyğun olaraq ferment bir nukleotidi digərinə birləşdirərək DNT molekulu boyunca hərəkət edir. Bu zaman ferment DNT molekulunda daha yeni sahələri açır, geridə qalan fraqmentlər isə yenidən ikiqat spiral şəklində burulurlar.



RNT-polimeraza bütün DNT-ni deyil, yalnız mühüm informasiya saxlayan oblastların RNT şəklində üzünü köçürür. Ferment artıq iş görməsin deyə DNT-nin özü start və stop-siqnallar verməklə ona kömək edir. Bu xüsusi nukleotidlər ardıcıllığı ilə qarşılaşaraq RNT-polimeraza RNT-nin sintezini haradan başlayıb və harada qurtarmaq haqqında məlumat alır.

Həqiqət xatirinə deyək ki, RNT-polimeraza qüsursuz deyil. Bəzən o səhv edir. Misal üçün, bağırsaq çöpü bakteriyasının uyğun fermenti RNT-yə bir qayda olaraq hər 10 min-100 min nukleotiddən bir düzgün olmayan nukleotid birləşdirir. Bu bakteriyalarda DNT-nin ikiqat artmasına nəzarət edən ferment 100 min dəfə az səhv edir. Böyük dəqiqlik, böyük "məsuliyyətlə" bağlıdır. DNT-də və RNT-də olan səhvlər imkan vermir ki, zülallar hüceyrədəki funksiyalarını düzgün yerinə yetirsinlər. Lakin səhvlərin tipi arasında böyük fərq var. DNT-nin ikiqat çoxalması nəticəsində genlər nəsildən-nəslə ötürülür. DNT-də baş verən səhvlər də nəsildən-nəslə ötürülür. RNT-də olan səhvlər isə yalnız bu səhvin baş verdiyi hüceyrəyə zərər gətirir və nəsildən-nəslə ötürülmür.

İrsi məlumatların DNT-dən RNT-yə köçürülməsi *transkripsiya* (*lat.* "transcriptio" – "köçürülmə") adlanır.



T2 virusunun sxemi. Onun DNT-si yuxarı hissədəki yığımdır.

TRANSKRİPSİYA



1. RNT-polimeraza DNT ona xüsusi nukleotid ardıcıllığı şəklində olan start-siqnal verdikdən sonra işləməyə başlayır. Buna promotor (*ing.* "promote" – "səbəb olmaq") deyilir. Promotora malik DNT sanki RNT-yə deyir: Bu yerdən başlayaraq mən mühüm informasiya daşıyıram. Mən hesab edirəm ki, sən bu informasiyanı RNT şəklində köçürməlisən.

2. Siqnalı qəbul edən ferment DNT spiralın RNT-nin sintezinin mümkün olduğu yerdən açmağa başlayır. Sonra RNT-polimerazda ayrılmış DNT zəncirlərinin yalnız ikisindən biri tələb olunur. O isə bundan trafaret kimi istifadə edəcəkdir.

3. Əgər RNT-nin sintezi qəlib DNT-də 3′-TTQSSA-5′ ardıcıllığından başlayırsa, RNT polimeraza ətraf mühitdən A əsaslı sərbəst nukleotidi "tutur". Bu nukleotid qəlib DNT-dəki T əsaslı nukleotidə hidrogen rabitəsi vasitəsi ilə cütləşir. Sərbəst nukleotid öz sərbəstliyinin bir hissəsini itirir: o, qəlib DNT zəncirinə birləşmiş qalır.

4. DNT-dəki növbəti nukleotid T-dir. Ferment ona yeni sərbəst A nukleotidi daşıyır. İstənilən sərbəst RNT nukleotidi üç fosfat qrupuna və iki hidroksil qrupuna malikdir. Elektronlardan kasad olan fosfat qrupunun fosfor atomu yad hidroksil qrupunun oksigeninin həmləsinə məruz qalır. Eyni zamanda elektronlarla zəngin olan hidroksil qrupunun oksigenləri yad fosfat qrupunun fosfor atomlarına həmlə edə bilər. RNT-polimeraza iki nukleotid arasında baş verən reaksiyalara hakimlik edərək, oyunun qaydalarını müəyyən edir. Reaksiyaya daxil olan hidroksil qrupu həm DNT, həm də RNT nukleotidlərində mövcuddur. Şəkildə o, sol tərəfdə qırmızı rənglə göstərilmişdir.

5. Bir nukleotidin hidroksil qrupunun və digər nukleotidin fosfat qrupunun iştirak etdiyi reaksiya baş verir. Hidroksil qrupunun oksigen atomu riboza ilə birbaşa birləşən fosfat qrupunun fosfor atomuna həmlə edir. Digər fosfat qrupları isə ayrılır. Reaksiya nəticəsində nukleotidlər bir-birinə birləşir. Bu halda onların hər ikisi qəlib DNT ilə birləşir. Bu yolla RNT-nin özəyi əmələ gəlir.

6. RNT zənciri böyüməyə davam edir. Növbə C-yə gəlib çatır. Çünki yalnız o, Q nukleotidi ilə cütləşir. Q isə qəlibdə üçüncü nukleotiddir.

7. Sonra RNT iki Q nukleotidi qədər uzanır, sonra isə U nukleotidi əlavə olunur. Nəticədə RNT-də 5′-AASQQU-3′ ardıcıllığı alınır. Bu isə DNT zəncirlərinin birində (RNT-polimerazanın qəlib kimi istifadə etmədiyi zəncirdə) olan ardıcıllıqla eynidir. Beləliklə, DNT-də saxlanılan məlumatların hansısa hissəsi RNT şəklində köçürülmüşdür.

8. DNT-nin RNT sintezi baş verdiyi sahədə spiral artıq açılmışdır. Fermentin DNT spiralı boyunca hərəkəti zamanı spiral bərpa olunur. Bütün informasiya köçürüldükdən sonra RNT-polimerazanın işini dayandırmaq lazımdır. DNT fermentə stop-siqnal verir. Promotor kimi bu siqnal da müəyyən nukleotid ardıcıllığıdır. RNT-polimeraza stop-siqnalla görüşən kimi ondan məlumat alır: "Lazım olan hər şey köçürülmüşdür". İşinə görə çox sağ ol. "Görüşənə qədər". Stop-siqnalları alimlər terminatorlar (*ing.* "terminate" – "başa çatdırmaq") adlandırmışlar.

Alimlər aşkar etmişlər ki, hüceyrədə üç tip RNT var. İrsi məlumatların köçürüldüyü RNT *matris*-RNT adlanır. Kitab nəşrində "matris" üzərində hərflər və işarələrin təsiri olan metal lövhələrə deyilir. Bu matris hazır kitabın hazırlanmasında aralıq vasitəçidir. Matris RNT isə zülal sintezində aralıq vasitəçidir. DNT-dən fərqli olaraq matris RNT birzəncirlidir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, bağırsaq çöpü bakteriyasının hüceyrələrində matris RNT-nin miqdarı 5%-dir. Digər 95% RNT isə başqa funksiyalar yerinə yetirir.

MOLEKULYAR TƏRCÜMƏÇİLƏR

Nukleotidlər və aminturşular iki müxtəlif "dildə danışırlar". Alimlər bu iki dili əlaqələndirən "lüğət" tərtib etməyə nail olmuşlar. Ona genetik kod deyilir.

Hüceyrə hansısa yolla irsi məlumatı bir dildən digərinə tərcümə etməlidir. Çin dilində mükəmməl danışan şəxsin rusdilli şəxslə söhbəti tərcüməçisiz mümkün deyil. İrsi məlumatın nukleotidlərin dilindən aminturşuların dilinə tərcümə etmək üçün ixtisaslı tərcüməçi lazımdır.

Bu mühüm və məsuliyyətli işi ikinci tip RNT – *nəqliyyat* RNT-si yerinə yetirir. Bu RNT bütün hüceyrə RNT-sinin 15%-ni təşkil edir.

Nəqliyyat RNT-si molekulu çox kiçikdir, o təxminən 75 nukleotiddən ibarətdir. Nəqliyyat RNT-sində əsasların yalnız bir qismi cütləşmişdir. Digər cütləşməmiş qisim əsaslar "ilgəklər" əmələ gətirir. Öz quruluşuna görə adı çəkilən molekul yoncaya bənzəyir: bütün əsasların cütləşdiyi "saplaq" və "üçyarpaqda" birləşmiş üç ədəd ilgək.

Nəqliyyat RNT-si əsil tərcüməçi kimi həm nukleotidlərin, həm də aminturşuların dilini başa düşür. Aminturşu dilinə başında iki hidroksil qrupları yerləşən "budaq" cavabdehdir. Elə bu hidroksil qruplarının birinə də aminturşu birləşir. Bunun baş verməsi üçün hidroksil qrupu aminturşudakı hər hansı bir qrupla reaksiyaya daxil olmalıdır.

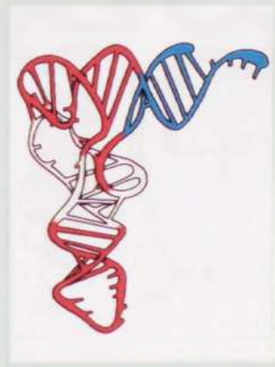
Yalnız 20 aminturşu eyni şəkildə təşkil olunmuşlar ("Canlı materiyanın əlifbası" məqaləsinə bax). Nəqliyyat RNT-si ilə aminturşunun karboksil qrupu qarşılıqlı təsirdə olur. Hidroksil qrupunun oksigen atomu mənfi yüklənmişdir. Bu o deməkdir ki, o elektronlarla "zəngindir". Məlum olduğu kimi, böyük elektron sıxlığına malik oksigen atomları saxlayan qruplar arasında reaksiyalar vasitəçisiz çətin baş verir. Hüceyrədə bu funksiyanı ATF molekulu oynayır. O, əvvəlcə aminturşu ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

RNT-VİRUSLAR

Bəzi viruslar özlərinin irsi məlumatlarını DNT-də deyil, RNT-də saxlayırlar. Onlar da elə xüsusi fermentlər var ki, RNT molekullarının DNT-surətlərini hazırlayır. Bu proses DNT-dən RNT-yə köçürmə prosesinə (transkripsiya) əks olduğu üçün həmin fermentlərə "əks transkriptaza" deyirlər. RNT ilə birlikdə ferment yoluxmuş hüceyrəyə daxil olaraq orada RNT-dən DNT düzəldirlər. Alınmış DNT də virus haqqında bütün genetik məlumatlara malik olur və RNT-dən fərqli olaraq yoluxmuş hüceyrə ilə birlikdə çoxala bilir. Məsələn, QİÇS virusu RNT-viruslara aiddir.

tRNT-nin FƏZA QURULUŞU

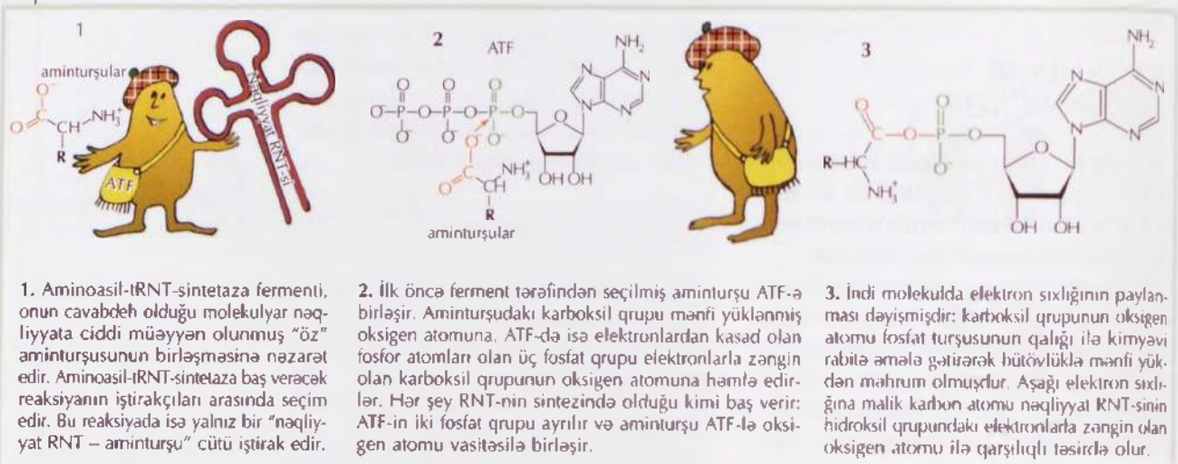
Fəzada nəqliyyat RNT-sinin "yonca yarpağı" yığcam quruluşda yığılmışdır. Nəticədə molekul iki qarşılıqlı perpendikulyar hissələrdən ibarət konstruksiya şəklini alır. O, latın əlifbasındakı "L" hərfinə oxşayır. Belə demək qəbul olunmuşdur ki, nəqliyyat RNT-sinin molekulu L-quruluşa malikdir. Onun bir ucunda nukleotid dilinin başa düşülməsinə cavabdeh olan ilgək (antikodonlu ilgək) yerləşir. Bu quruluşun digər ucu isə aminturşuları birləşdirmək üçün nəzərdə tutulmuşdur.



Hüceyrədə hər bir nəqliyyat RNT-si müəyyən aminturşuya təhkim olunub. Məs., fenilalanin aminturşusuna cavabdeh nəqliyyat RNT-si vardır, yəni fenilalaninlə kimyəvi reaksiyaya girməyə qadirdir.

Tərcümənin nukleotidlər dilindən aminturşular dilinə dəqiq olunması üçün hər bir nəqliyyat RNT-si öz aminturşusunu "tanımalıdır". Buna da ferment cavabdehlik daşıyır. Bu ferment kifayət qədər mürəkkəb ada malikdir – aminoasil-tRNT-sintetaza. "Sintetaza" sözünün mənası odur ki, ferment sintez, yəni iki molekulun bir molekulda birləşməsini aparır. Aminoasil-tRNT məhz sintezdə alınmış molekuldur. O, iki hissədən ibarətdir: "aminoasil"-dən və "tRNT"-dən, yəni aminturuşu və nəqliyyat RNT-si qalıqlarından. Deməli, aminoasil – tRNT-sintetaza aminturşunun və nəqliyyat RNT-sinin bir molekulda birləşməsini təmin edən fermentdir.

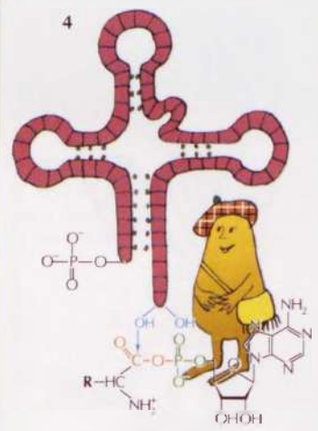
Hər bir "nəqliyyat RNT-si – aminturşu" cütü üçün hüceyrədə ayrıca ferment mövcuddur. Bu ferment nəqliyyat



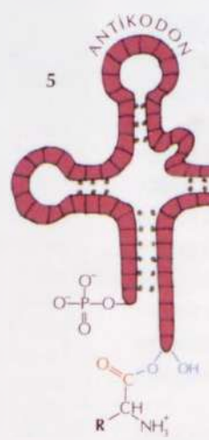
1. Aminoasil-tRNT-sintetaza fermenti, onun cavabdeh olduğu molekulyar nəqliyyata ciddi müəyyən olunmuş "öz" aminturşusunun birləşməsinə nəzarət edir. Aminoasil-tRNT-sintetaza baş verəcək reaksiyanın iştirakçıları arasında seçim edir. Bu reaksiyada isə yalnız bir "nəqliyyat RNT – aminturşu" cütü iştirak edir.

2. İlk öncə ferment tərəfindən seçilmiş aminturşu ATF-ə birləşir. Aminturşudakı karboksil qrupu mənfi yüklənmiş oksigen atomuna. ATF-də isə elektronlardan kasad olan fosfor atomları olan üç fosfat qrupu elektronlarla zəngin olan karboksil qrupunun oksigen atomuna həmlə edirlər. Hər şey RNT-nin sintezində olduğu kimi baş verir: ATF-in iki fosfat qrupu ayrılır və aminturşu ATF-lə oksigen atomu vasitəsilə birləşir.

3. İndi molekulda elektron sıxlığının paylanması dəyişmişdir: karboksil qrupunun oksigen atomu fosfat turşusunun qalığı ilə kimyəvi rabitə əmələ gətirərək bütövlükdə mənfi yükdən məhrum olmuşdur. Aşağı elektron sıxlığına malik karbon atomu nəqliyyat RNT-sinin hidroksil qrupundakı elektronlarla zəngin olan oksigen atomu ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



4. Nəqliyyat RNT-sinin yarıdan çox nukleotidi cütləşmişdir, yəni ikiqat spiralın kiçik sahələrini yaradırlar (DNT-də olduğu kimi). Şəkildə kvadrat şəkilli xətlərlə nukleotidlər, qırmızı qırıq xətlərlə isə nukleotidlər arasındakı hidrogen rabitələri göstərilmişdir. Cütləşməmiş nukleotidlərdən ibarət sahələr isə ilgəklər adlanır. Molekulun bir ucunda sərbəst fosfat qrupuna $(-OPO_3)^{2-}$ malik nukleotid (5′-sonluq), digərində isə iki hidroksil –OH qrupuna malik nukleotid (3′-sonluq) yerləşir. Bütöv bu konstruksiya saplağı və üçyarpağı olan yonca yarpağına bənzəyir. Buna "yonca yarpağı modeli" deyilir. Nəqliyyat RNT-sinin hər iki ucu saplaqda yanaşı yerləşmişdir.



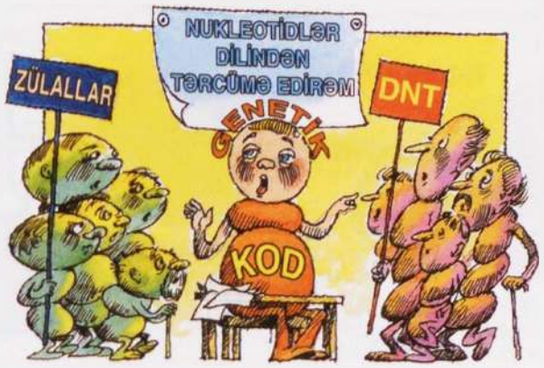
5. ATF-lə birləşmiş aminturşuya nəqliyyat RNT-sinin 3′-sonluğunda yerləşən iki hidroksil qrupundan biri həmlə edir. Öz işini görən ATF ayrılır və oksigen atomu vasitəsilə nəqliyyat RNT-si ilə aminturşu arasında efir rabitəsi yaranır. İndi artıq yonca yarpağının saplağında aminturşu "veyil-veyil gəzir".

RNT-sinə uyğun aminturşunun birləşməsinə nəzarət edir. Məs., valin və izoleysin aminturşuları cəmi bir metilen ($-CH_2$) qrupu ilə fərqlənir. İlk baxışdan elə gəlir ki, izoleysinə uyğun gələn ferment nəqliyyat RNT-sini səhvən valinə birləşdirə bilər. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, valin bu RNT-yə izoleysindən 3 min dəfə pis birləşir. Özü də valinin hüceyrədə miqdarı izoleysindən 5 dəfə çox olduğu bir halda! Nəqliyyat RNT-sini aminturşu ilə bir molekulda birləşməsini təmin edən fermentlər ən "ağıllılardan" hesab olunur.

Nəqliyyat RNT-sində nukleotidlərin dilinə ilgəklərdən biri "başçılıq" edir. Məlum olduğu kimi, hər bir aminturşu kodonu təşkil edən üç nukleotidlə kodlaşır. Məs., UUC üçlüyü matris RNT-də fenilalanin aminturşusunu kodlaşdırır. Nəqliyyat RNT-sindəki fenilalaninə cavabdeh olan ilgəklərin birində nukleotidlərin digər üçlüyü – QAA yerləşir. Bu üçlüklər öz aralarında cütləşirlər: Q C ilə, i k i A isə iki U ilə. Nəqliyyat RNT-dəki QAA üçlüyü *antikodon* (*yun.* "anti" – "əks") adlanır və sanki kodonun əksini ifadə edir. Kodonun və antikodonun cütləşməsi hesabına "budağında" fenilalanin turşusu olan nəqliyyat RNT-si matris RNT ilə fenialanin kodlaşdığı yerdən birləşir. Bu səbəbdən də elə nəqliyyat RNT-si belə adlandırılmışdır: o, aminturşunu matris RNT-yə daşıyır. Bu zaman yüklə – aminturşu ilə dolu olan hər bir nəqliyyat yükü hara aparmaq üçün antikodondan göstəriş alır.

Matris RNT-nin zülal şifrələnmiş sahəsində kodonlar aminturşuların zülalda olduğu kimi düzülmüşlər. Molekulyar nəqliyyat elə bu ardıcıllıqla da aminturşuları matris RNT-yə daşıyır. Kodon nə qədər genin başlanğıcına yaxındırsa, bir o qədər də tez yük daşıyan nəqliyyat ona yaxınlaşır. Hazır zülalın alınması üçün isə yalnız aminturşuları bir-birilə birləşdirmək qalır. Həqiqətən də aminturşular bir-birinə yaxın olduqda onlar arasında kimyəvi reaksiya baş verir. Gec gəlmiş aminturşunun $-NH_2$ amin qrupu nəqliyyat RNT-si tez gəlmiş aminturşunun karboksil qrupuna həmlə edir. Aminturşular arasında kimyəvi rabitə, yəni gələcək zülalın özəyi yaranır. Sonra isə aminturşular sintez yerinə cəlb olunduqca zülalın artan zəncirinə birləşirlər. Nəticədə irsi məlumat nukleotidlər dilindən aminturşular dilinə tərcümə olunur.

Zülalların sintez prosesi, yəni genetik məlumatların nukleotidlər dilindən aminturşular dilinə tərcümə olunması *translyasiya* (*ing.* "translate" – "tərcümə etmək") adlanır.



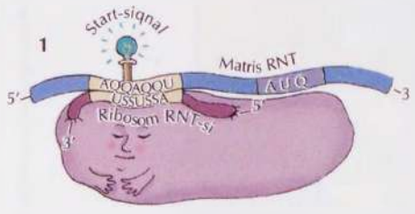
RİBOSOMLARIN ÖZ-ÖZÜNƏ YIĞILMASI

Ribosomun tərkibinə daxil olan molekullar "yaddaşa" malikdirlər. Əgər ribosomun hər bir hissəsinin (RNT molekulları və zülallar) ayrı-ayrı komponentlərini qarışdırsaq, onda onlar özü "zavod" – hissəciyin hazır bir hissəsinə çevriləcəklər. Deməli, ribosomun quruluşu haqqında bütün məlumatlar onu təşkil edən komponentlərin quruluşunda cəmlənmişdir. Bu maraqlı faktı alimlər 1968-ci ildə aşkar etmişlər. Belə deyək ki, ribosomun əmələ gəlməsi öz-özünə yığılma prosesidir.

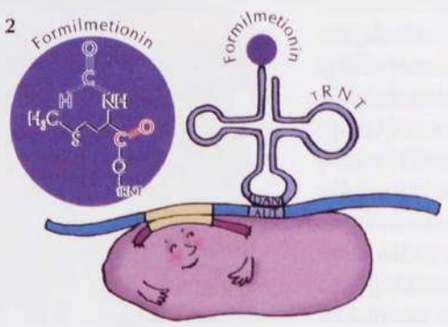
"ZAVOD"-HİSSƏCİK

Bütün hadisələr zülallardan və RNT-dən ibarət nəhəng molekulyar "zavod"-hissəcikdə cərəyan edir. Bu hissəcikdə ən əsas RNT-dir. Bu, RNT-nin xüsusi

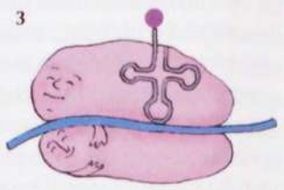
TRANSLYASİYA



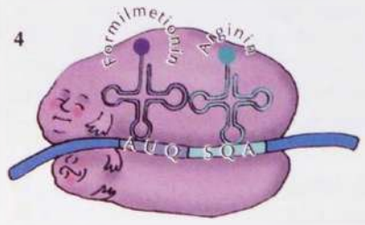
1. Matris RNT "zavod"-hissəciyə nukleotidlər ardıcıllığından ibarət start-siqnalı verir. Ribosom onun kiçik hissəsində olan ribosom RNT-si hesabına bu siqnalları tutur. Bu molekulda siqnalın nukleotid ardıcıllığı ilə cütləşə bilən nukleotid ardıcıllığına malikdir. Məs., əgər siqnal – 5'-AQQAQQU-3'-dirsə, onda Ribosom RNT-də onun "əksi" – 3'-USUSSA-5' ardıcıllığı vardır. Cütləşmə hesabına ribosomun kiçik hissəsi matris RNT-si üzərinə oturur.



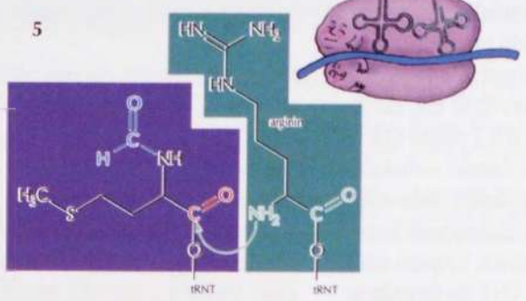
2. Start-siqnaldan təxminən on nukleotid sonra matris RNT-də zülalı kodlaşdıran sahə başlayır. Bu sahədə həmişə ilk nukleotid üçlüyü metionin aminturşusunu kodlaşdıran AUQ üçlüyü olur. Ona görə də buraya "saplağında" metionin yerləşən nəqliyyat RNT-si can atır. İbtidai orqanizmlərdə birinci metioninin amin qrupuna $-NH_2$ həmişə formil qrupu –CHO birləşir. Birinci metionini daşımaq üçün hüceyrədə xüsusi nəqliyyat RNT-si fəaliyyət göstərir. Bu RNT metionini zülal zəncirinin digər hissələrinə daşıyan nəqliyyat RNT-sindən fərqlənir. Nəqliyyat RNT-si öz ilgəklərinin birilə ribosomun kiçik hissəsinin köməyi ilə AUQ üçlüyü ilə birləşir. Nəticədə nəqliyyat metioninlə birlikdə sanki matris RNT-sinə asılmış vəziyyətdə olur.



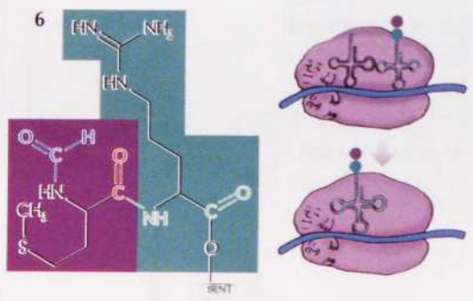
3. Bir az sonra bu qrupa ribosomun böyük hissəsi də birləşir. İndi "zavod" tam komplektləşdirilmiş vəziyyətdə istehsala hazırdır.



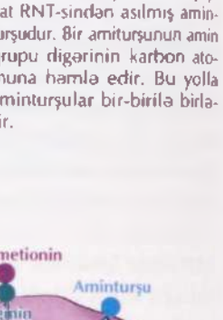
4. Əgər matris RNT-də AUQ üçlüyündən sonra SQA üçlüyü gəlirsə, nəqliyyat RNT-si buraya öz "saplağında" arginin aminturşusu daşıyır. Çünki SQA arginin kodlaşdırır. İndi artıq iki nəqliyyat RNT-si matris RNT-də yanaşı yerləşmişdir. Onların "saplaqlarında" metionin və arginin asılmışdır.



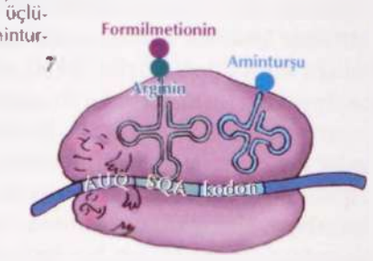
5. Hər bir yük (aminturşu) nəqliyyatla (nəqliyyat RNT-si) öz karboksil qrupu ilə oksigen atomu vasitəsilə birləşir. Bu qrupun karbon atomu oksigen atomları ilə əhatə olunduğundan elektronlar oksigen atomları tərəfindən "çəkilir". Burada səhnəyə sərbəst elektron cütünə malik azot atomu saxlayan $-NH_2$ qrupu çıxır. O bu elektronları qonşuluqda yerləşən karboksil qrupunun karbon atomları ilə bölüşə bilər. Qonşuluqda isə nəqliyyat RNT-sindən asılmış aminturşudur. Bir aminturşunun amin qrupu digərinin karbon atomuna həmlə edir. Bu yolla aminturşular bir-birilə birləşir.

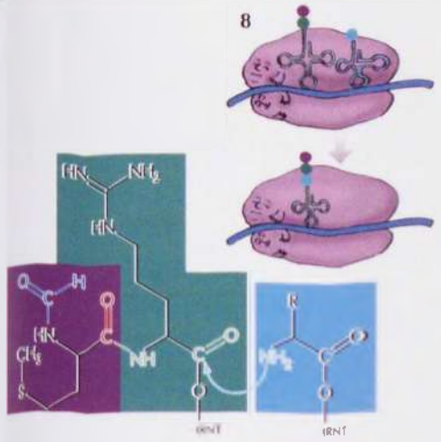


6. Ribosomun böyük hissəsi superferment rolunu oynayır: aminturşular arasında baş verən reaksiyaları sürətləndirir və bir aminturşunun digərinə birləşməsinə nəzarət edir. Həmlə edən amin qrupu o aminturşuya məxsus olmalıdır ki, o sintez baş verdiyi yerə gec daşınsın. Məs., arginin metionina həmlə edir, yəni amin qrupu arginina, həmləyə məruz qalmış karbon atomu isə metionina məxsusdur. Reaksiyadan sonra arginin nəqliyyat RNT-sinin "saplağını" tərk edir və argininin nəqliyyat RNT-sinə daşınır. İndi artıq o da "saplaqdan" asılmışdır, çünki o, argininlə azot atomu vasitəsilə birləşmişdir.

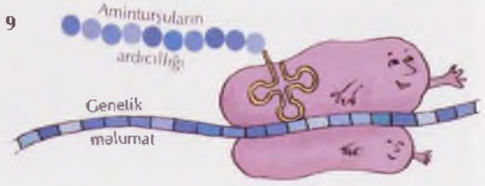


7. Ribosom yükdən azad olmuş nəqliyyatı buraxır. Sonra matris RNT-si boyunca azacıq qabağa hərəkət edərək növbəti nukleotid üçlüyünə yüklə dolu yeni nəqliyyat RNT-sini birləşdirir. Bu yük yeni nukleotid üçlüyünün kodlaşdırdığı aminturşudur.





8. İndi isə təzə çatdırılmış aminturşu hücumçu mövqeyində çıxış edir: o özünün amin qrupu ilə argininin karbon qrupuna həmlə edir. Nəticədə böyüyən zülal zənciri daha bir aminturşu qədər uzanır.



9. "Zavod"-hissəcik matris RNT boyunca hərəkət edərək bir aminturşunu digərinə birləşdirir. O bu birləşmə prosesini matris RNT-də yazılmış genetik məlumatın diktə etdiyi ardıcıllıqla həyata keçirir. Nəticədə nukleotidlər ardıcıllığı aminturşu ardıcıllığına köçür.



10. Zülal tam hazır olanda, matris RNT "zavod"-hissəciyə stop-siqnalı verir. Stop siqnalları xüsusi nukleotid üçlükləridir: UAA, UQA və UAQ. Bu üçlük heç bir aminturşu kodlaşdırmır. Hüceyrədə onlarla ilgəklər vasitəsilə cütləşə bilən nəqliyyat RNT-ləri yoxdur.

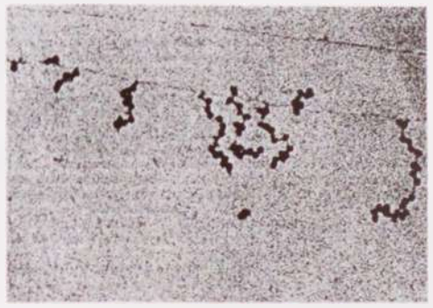
11. Bu üçlüklərdən birilə rastlaşan kimi ribosom xəbər tutur ki, artıq o öz işini görmüşdür. "Zavod"-hissəcik sonuncu nəqliyyat RNT-sindən hazır zülal zəncirini qoparır, iki hissəyə bölünür və özünə yeni iş axtarır.



üçüncü tipidir. Bağırsaq çöpü hüceyrələrində bu RNT ümumi RNT-nin 80%-ni təşkil edir.

RNT-dən başqa bu "zavodda" çoxlu zülal vardır: ibtidai orqanizmlərdə onların sayı 55, alilərdə isə 100-dür. Bəzi zülallar "zavod"-hissəciyə yalnız aminturşu zəncirlərinin istehsalı zamanı birləşirlər. Hissəciyin özünü isə alimlər *ribosom* (RNT-nin tam adından – ribonuklein turşusu və *yun.* "soma" – "cisim") adlandırmışlar. Bunun mənası odur ki, ribosom RNT saxlayan (*ribosom RNT-si*) cisimdir (yəni hissəcikdir).

Ribosom iki hissədən ibarətdir. Kiçik hissə bir RNT molekulu, böyük hissə isə ibtidailərdə iki, ali orqanizmlərdə isə üç DNT molekulu saxlayır. Ribosom çox maraqlı xassəyə malikdir. O ikiyə bölünüb, sonra yenidən bütövləşə bilir.



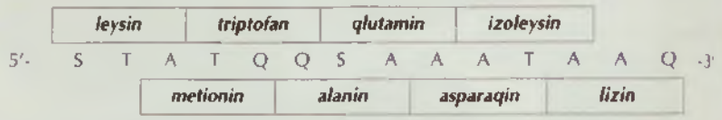
Matris RNT-də hərəkət edən ribosomlar.

ZÜLALLARIN SONRAKI AQİBƏTİ

Axırıncı nəqliyyat RNT-sindən kəsilmiş zülal zəncirləri hüceyrədə hazır "məhsula" çevrilənə qədər sonrakı dəyişikliklərə məruz qalırlar. Bəzi aminturşular kimyəvi cəhətdən dəyişə bilər, zəncirin özü isə hissələrə bölünə bilər. Ancaq bu halda mükəmməl zülal alınır. Təzə alınmış zülalların hüceyrədəki sonrakı emalını müxtəlif fermentlər həyata keçirir.

BİR-BİRİLƏ ÖRTÜLƏN GENLƏR

Alimlər müşahidə etmişlər ki, bəzi virusların DNT-si nukleotidlərin ümumi sayı imkan verəndən daha çox zülal kodlaşdıra bilir. Misal üçün, bir virusun DNT-si 2000 aminturşuya hesablanmış zülalları kodlaşdıra bilir. Onun nukleotidlərinin sayı isə 5375-dir, yəni 600 nukleotid çatmır.



Nukleotidlərin bir ardıcıllığı amin turşuların iki müxtəlif ardıcıllığını kodlaşdırır.

Sən demə, eyni bir nukleotid ardıcıllığı eyni zamanda zülalı kodlaşdıra bilər. Axı onu nukleotid üçlüklərə bir neçə üsulla bölmək olar. Eyniliklə bir hərflər ardıcıllığı ilə bir neçə müxtəlif ifadə yazmaq olar. Belə hallarda deyirlər ki, virusun bir-birilə örtülən genləri vardır. Virusların DNT molekulları çox kiçikdir və belə bir üsuldan istifadə edərək onlar öz DNT-lərində genetik informasiyanı yazmaq üçün yer qənaət edirlər.

Ribosom matris RNT boyunca hərəkət edərək bütöv zülal sintezi prosesini idarə edir. Onun sayəsində molekulyar nəqliyyatlar matris RNT-yə birləşirlər. Ribosom həm də aminturşuların arasında baş verən reaksiyaları sürətləndirən "superferment" rolunu oynayır. RNT-polimeraza kimi, irsi məlumatların köçürülməsi zamanı "zavod"-hissəcikdə start və stop-siqnallar alır. Start-siqnal zülalın kodlaşdığı yerdən on nukleotid qədər uzaqlıqda yerləşən və 5-8 nukleotiddən ibarət ardıcıllıqdır.

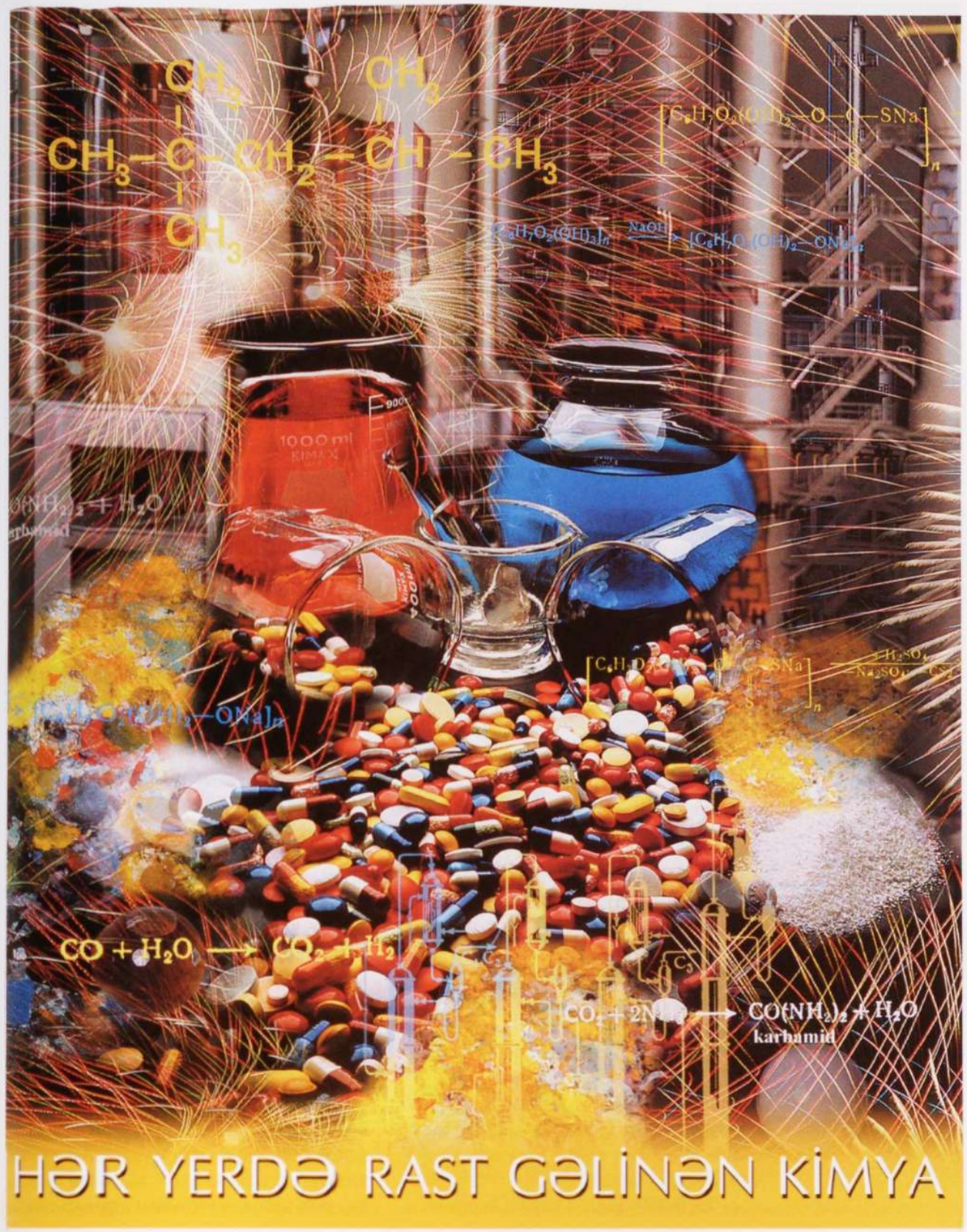
Stop-siqnalı zavod hissəcik işləyən zaman UAA, UQA və ya UAQ kodonların biri ilə görüşdükdə alır. Hüceyrədə bu üçlüklərlə kodlaşan aminturşu yoxdur. Aminturşuların sayı 20, nukleotid üçlüklərin sayı isə 64 olduğu üçün hüceyrə böyük üçlüklər "ehtiyatına" malik olur. Həqiqətdə aminturşular 61 kodonla kodlaşır. Yerdə qalan üç isə ribosomlara stop-siqnalların verilməsilə məşğuldur.

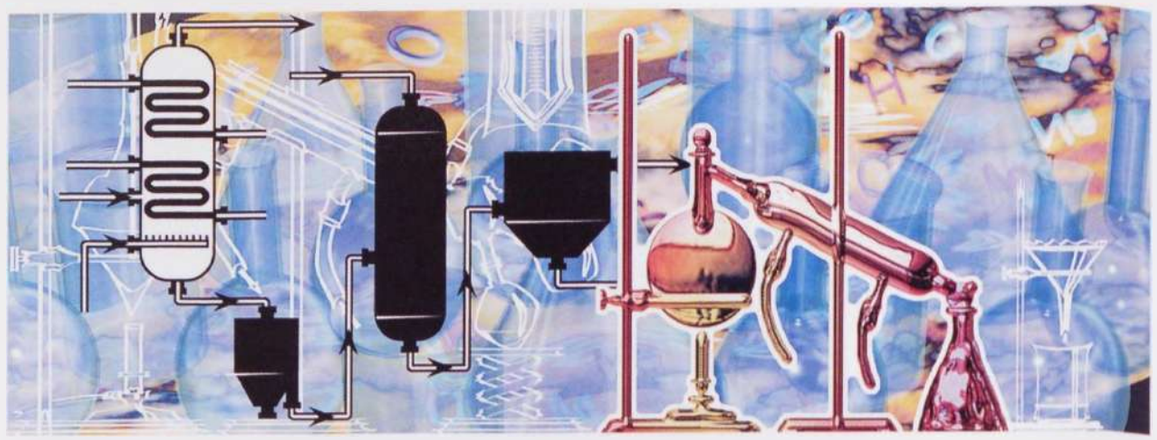
Matris RNT zülal sintezində çox dəfə istifadə olunur. Bu səbəbdən bu, RNT boyunca bir neçə "zavod"-hissəcik hərəkət edərək öz zülal surətini çıxarırlar. Maraqlıdır ki, ibtidai orqanizmlərdə ribosomlar irsi məlumatın DNT-dən tam köçürülməsini gözləmirlər: RNT zənciri hələ tam formalaşmamış artıq onun üzərində "zavod"-hissəciklər işləyirlər.

Beləliklə, transkripsiya və translyasiya gendən zülala qədər gedən yolda duran iki əsas prosesdir. Bu proseslərdə çoxlu sayda molekul iştirak edir. Lakin bu fəaliyyətin başlıca qəhrəmanı RNT molekuludur. Matris RNT-nin köməyilə irsi məlumat aminturşu dilinə tərcümə olunmaq üçün hazırlanır. Nəqliyyat RNT-si tərcüməçi rolunda çıxış edir. Nəhayət, ribosom RNT-si zülal sintezi üzrə "zavod"-hissəciyin tərkibinə daxil olur.

* * *

Əgər dünyanın yeddi möcüzəsi XX yüzilliyin sonunda tərtib edilsəydi, çox güman ki, ekspressiya ora düşərdi. O isə təbii seçmə yolu ilə təşkil olunmuş müxtəlif molekulyar alətlərin işi sayəsində baş verən çoxlu sayda sadə reaksiyalara əsaslanır. Yəqin ki, XVI əsrin fransız mütəfəkkiri Mişel Monten haqlı olaraq demişdir ki, "Əgər möcüzələr hələ vardırsa, deməli, biz hələ təbiəti kifayət qədər tanımırıq".





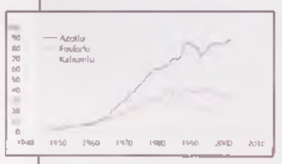
KİMYƏVİ BUM

Hər dəfə bəşəriyyət (və yaxud bir qrup insanlar) yeni kimyəvi prosesə yiyələndikdə, həyat səviyyəsi kəskin artırdı. Odu ram etdikdən sonra bizim əcdadlarımız (ata-babalarımız) qış soyuqlarında qorxmadılar; od üzərində saxsı qablarda yemək bişirməyi öyrəndikdən sonra elə qida məhsullarından istifadə etdilər ki, əvvəllər onlar üçün "əlçatmaz" idi; bürünc və sonradan dəmir ərintilərinin sirlərinə yiyələnərək daha effektli silahlar və əmək alətləri yaratdılar.



Dünyada enerji daşıyıcılarının hasilatı, mln tonlarla.

Ancaq XIX əsrin sonlarına qədər kimya texnologiyası zəif inkişaf edirdi. Səbəbi çox sadə izah olunur: lazımi xassəli maddənin alınması üçün kimya nəzəriyyəsi yox idi. Hər hansı bir texnoloji nailiyyət – sonsuz sayda təcrübələr və səhvlərlə müşayiət olunan təsadüfi müvəffəqiyyətlər idi. Buna baxmayaraq, XIX əsrin sonlarında metallurgiya kifayət dərəcədə inkişaf etmiş səviyyədə idi: insanlar xüsusi xassəli (legirlənmiş) poladlar hazırlamağı bacarırdılar, mis, sink, qalay, qurğuşun və digər metalları filizlərdən əritməklə alırdılar. Şüşə sənayesi və tikinti materialları istehsalı geniş vüsət almışdı. Ancaq müasir meyarda kimya sənayesi o vaxt mövcud deyildi. Hər şey kiçik fabriklərdə həyata keçirilirdi: sabun bişirilirdi, qatran qovulurdu, yağlı və anilin boyaları, siçovul zəhərləri, kalomel (civə preparatı), maqnezium və sink oksidləri tipli sadə dərman maddələri hazırlanırdı. Partlayıcı maddələr istehsalı genişlənirdi, hərçənd nitrat turşusu çatışmazlığı bu prosesi ləngidirdi. Neft emalının ilk addımları atılırdı.



Dünyada mineral gübrələrin hasilatı, mln tonlarla.

Hal-hazırkı səviyyəyə (ölçülərə) görə çox məhdud olan o dövrkü sənayenin "sakit" laboratoriyalarında və "səsli-küylü" elmi qurultaylarında geniş kütlə üçün nəzərə çarpmadan kimya nəzəriyyəsi formalaşırdı. XIX əsrin sonuna yaxın dövri qanun tam təsdiq olundu və bununla da qeyri-üzvi maddələrin xassələri haqqında qabaqcadan məlumat vermək mümkün oldu. Üzvi maddələrin quruluş qanunauyğunluğu aydınlaşdıqca, onların sintez üsulları işlənib hazırlanır. Fiziki-kimya formalaşırdı və onun əsasında kimyaçılar (mütəxəssislər) bu və ya digər reaksiyanın istiqamətini, getmə şəraitini müəyyənləşdirirdilər, əsas reaksiya məhsulunun çıxımını hesablayırdılar və s. Başqa sözlə, XIX əsrin sonlarında kimya nəzəriyyəsinin ən mühüm əsasları elmə daxil oldu. Vaxt çatdı və gizlində qalmış nəzəri biliklər istehsalatda tətbiq olundu: bir çox kimyəvi proseslər elmi əsaslarla, iqtisadi cəhətdə əlverişli formada və geniş miqyaslı şəkildə həyata keçirilməyə başlandı. Bəzi maddələrin və materialların kütləvi istehsalı digər məhsulların alınmasını asanlaşdırdı. Xüsusi xassəli möhkəm poladların istehsalı ammonyakın sənaye sintezinə səbəb oldu; ucuz ammonyakın varlığı nitrat turşusunun istehsalını kəskin artırdı; öz növbəsində ucuz nitrat turşusu anilin və anilin boyalarının sintezinə güclü təkan verdi və s. Beləliklə, kimyəvi proseslərin iştirak etdiyi sənaye sahələri (buraya kimyanın öz sənaye sahələrindən başqa metallurgiya, energetika, tikinti materiallarının istehsalı, kağız-sellüloz sənayesi və s. aiddir) güclü inkişaf etməyə başladı. İnkişaf çox sürətlə gedirdi və cəmiyyətə elə təsir göstərirdi ki, XX əsrin əvvəllərini "kimya inqilabı" kimi səciyyələndirmək olar.

XXI əsrin əvvəllərində kimya ilə bağlı sənaye sahələri dünya iqtisadiyyatının mühüm hissəsi idi. Bu sahələrdə 40 mln-dan çox adam çalışır, onların məhsulları eksport-import əməliyyatlarının 15%-dən çoxunu təşkil edir. Hər hansı bir kimyəvi məhsulun istehsalı üçün xammal, həm materiallar və həm də enerji – əsasən kimya sənayesinin, metallurgiyanın və energetika sahəsinin məhsullarıdır, onları da almaq üçün öz növbəsində xammal, materiallar və enerji tələb olunur. Beləliklə, bu və ya digər formada kimyəvi proseslərdən istifadə edən müəssisələr bir-birinə mürəkkəb texnoloji əlaqələr şəbəkəsi ilə bağlıdırlar.

XX əsrin sonlarında kimyəvi proseslərdən istifadə edilərək hazırlanan bir çox məmulatlar möhkəm surətdə bizim məişətimizə daxil olmuşdur. Həyatı plastmassız, kağızsız, qələmsiz, cürbəcür yapışqansız, pambıq və yun parçasız və s. təsəvvür edin; fikrən həyatınızdan rezini və poliuretanları çıxardın; bütün yuyucu vasitələri (şampunlar, müxtəlif sabunlar, yuyucu tozlar) təsərrüfat sabunu ilə əvəz edin. Görün nə olar? Daha dolğun təsəvvür etmək üçün hesab edin ki, heç bir nəqliyyat növündən istifadə etmirsiniz, belə ki, müasir nəqliyyat vasitələrinin hamısı bu və ya digər formada kimyəvi istehsalın məhsuludur, halbuki yaxın keçmişdə – XX əsrin əvvəllərində bu sahələrin əksəriyyəti mövcud deyildi. İndi aydın olar ki, kimya sənayesinin məhsulları olmadan həyat daha az komfortlu olardı. Ümumiyyətlə, kənd təsərrüfatını gübrələr və ziyanvericilərə qarşı mübarizə vasitələrilə, tibbi-dərman maddələrilə, insan cəmiyyətini – paltar və istilik ilə təmin edən kimya olmasa idi, onda Yer kürəsinin əhalisi fəlakətli dərəcədə az olardı.



Dünyada sulfat turşusunun hasilatı, mln tonlarla.



Dünyada əsas polimerlərin hasilatı, mln tonlarla.

1990-cı İLDƏ DÜNYADA İSTEHSALI 10 MLN TONDAN ÇOX OLAN ENERJİ DAŞIYICILARI VƏ EMAL EDİLMƏDƏN İŞLƏDİLƏN TƏBİİ MATERİALLAR

Daş kömür	3517	Xörək duzu	175
Xam neft	3004	Qranit	162
Təbii qaz	2000	Gil	161
Çınqıl	1943	Gips	103
Qum və kvars	1500	Yanar şistlər	29,8
Boz kömür	1184	Kaolin (ağ gil)	27,1
Əhəngdaşı	1100	Asbest	14,9
Torf	180	Maqnezit	13,9

1990-cı İLDƏ DÜNYADA İSTEHSALI 10 MLN TONDAN ÇOX OLAN MADDƏLƏR

Poladda dəmir	849	Polietilen	35
Çuqunda dəmir	595	Alüminium	33
Koksda karbon	340	Benzol	27
Xörək duzu (hasilat)	192	Xlor	24
Ammonyak	117	Nitrat turşusu (100%-ə)	21
Şəkər	113	Ortofosfat turşusu	19.3
Sulfat turşusu	107	Polipropilen	18.8
Gips (hasilat)	107	Polivinilxlorid	18.4
Etil spirti	78	Ksilollar	18.1
Etilen	76	Superfosfat (P_2O_5-ə)	17.6
Kükürd (hasilat və istehsal)	79	Metil spirti	15.9
Hidrogen	50	Mis	15.4
Natrium-hidroksid	44	Stirol	14.2
Propilen	38	Sintetik kauçuk	10.4
Natrium-karbonat	38	Hidrogen-xlorid	10.2
Kaolin (hasilat)	37		

GÜBRƏLƏRİN TARİXİNDƏN

1798-ci ildə ingilis iqtisadçısı Tomas Maltus "Əhalinin məskunlaşma təcrübəsi" adlı kitabını çap etdirdi və burada özünün məşhur nəzəriyyəsini verdi: Dünya əhalisinin sayı həndəsi silsilə üzrə artdığı halda, mövcud olma vasitələri yalnız riyazi silsilə üzrə artır. Bu nəzəriyyədən belə çıxır ki, gələcəkdə insanları aclıq gözləyir. Yüz il sonra Çarlz Darvinin dostu, onun nəzəriyyəsinin təbliğatçısı, ingilis alimi Tomas Heksli də bu nəticəni təsdiq etdi.

"Ölüm aclığından" qaçmaq üçün insanlardan məhsuldarlığı sürətlə artırmaq, bunun üçün isə bitkilərin qidalanmasını yaxşılaşdırmaq tələb olunurdu. Göstərilən istiqamətdə ilk təcrübəni XVII əsrin 30-cu illərində öz dövrünün tanınmış alimlərindən biri olan niderlandlı həkim və əlkimyaçı Yan Baptist van Helmont aparmışdır. O, 200 funt ağırlığında (80 kq-a yaxın) quru torpaq götürüb böyük dibçəyə doldurdu və ora söyüd budağı basdırıb mütəmadi olaraq yağış suyu ilə suladı. Budaq kök atıb böyüdü və tədricən ağaca çevrildi. Təcrübə 5 il davam etdi. Bütün bu vaxt ərzində bitkinin kütləsi 164 funt 3 unsiya (66 kq-a yaxın) artdı, torpaq isə cəmi 3 unsiya, yəni 100 q-dan az "arıqladı". Bu nəticədən van Helmont belə qərara gəldi ki, bitkilər qida maddələrini yalnız sudan alırlar.

Sonrakı tədqiqatlar bunu təkzib etdi. Bitkilərin əsas kütləsini təşkil edən karbon elementi suyun tərkibində olmadığına görə, belə çıxırdı ki, onlar karbon qazını udaraq "hava ilə" qidalanır. Yeri gəlmişkən, sonuncunu van Helmont özü kəşf etdi və "meşə havası" adlandırdı – ona görə yox ki, o meşələrdə daha çoxdur, ona görə ki, o ağac kömürünün yanmasından əmələ gəlir.

Bitkilərin "hava qidası" nəzəriyyəsini isveçrəli botanik və fizioloq Jan Senevye (1742-1809) inkişaf etdirdi. O, təcrübi olaraq sübut etdi ki, bitkilərin yarpaqlarında karbon qazının parçalanması baş verir: oksigen ayrılır, karbon isə bitkidə qalır. Bəzi alimlər bu nöqteyi-nəzərlə razılaşmadılar, onlar belə hesab edirdilər ki, bitkilərin qidasının əsasını torpağın üzvi maddələri təşkil edir. Bunu əsrlərlə aparılan kənd təsərrüfatı təcrübələri təsdiq edirdi: çürüntü ilə zəngin, peyinlə yaxşı gübrələnmiş torpaq bol məhsul verirdi.



Ammonyak zavodu.

Dahi alman kimyaçısı Yustus Libix ilk dəfə torpaqda mineral maddələrin tükənməsini və onların yenidən torpağa qaytarılmasının vacibliyini göstərmişdir. O, 1840-cı ildə "Üzvi kimyanın əkinçilik və fiziologiyaya tətbiqi" adlı kitabını çap etdirdi. Burada o qeyd edirdi: "Elə vaxt gələcək ki, müvafiq bitkilər yetişdirilən hər bir zəmi kimya zavodlarında hazırlanan özünəməxsus gübrələrlə gübrələnəcək". Yəqin fikirləşirsiniz ki, Libixin ideyaları hamı tərəfindən fərəhlə qəbul olundu? Qətiyyən. "Bu mənim əlimə düşən kitablardan ən ədəbsizidir" – alimin işlərini onun həmyerlisi Tyubingensk universitetinin botaniki, professor Hüqo Mol (1805-1872) belə qiymətləndirmişdi. "Tamamilə mənasız bir kitab" – bunu bir vaxtlar kənd təsərrüfatı ilə məşğul olan məşhur alman yazıçısı Fris Reyter (1810-1874) təkrar edirdi. Bitkilərin mineral qida nəzəriyyəsini ələ salaraq qəzetlər təhqiredici məktublar və karikaturalar çap edirdilər.

Bütün bu baş verənlərdə qismən Libixin özü günahkar idi. O hesab edirdi ki, mineral gübrələr yalnız kalium və fosfordan ibarət olmalıdır, üçüncü vacib komponenti – azotu bitki havadan mənimsəyə bilər. Libixin səhvi, yəqin ki, məşhur fransız aqrokimyaçısı Jan Batist Bussenqonun (1802-1887) təcrübələrini düzgün şərh etməməsi ilə izah olunurdu. 1838-ci ildə Libix səhvən bəzi bitkilərin azotu birbaşa havadan mənimsəyə bilməsi qərarına gəldi. Nəticədə yalnız kalium və fosfor gübrələrinin tətbiq edilməsinin ilk cəhdləri hər yerdə mənfi nəticələr verdi. Alimin cəsarəti çatdı ki, öz səhvini açıq-aydın ifadə etsin. Bütövlükdə isə bu nəzəriyyə axır ki, qalib gəldi. XIX əsrin ikinci yarısından başlayaraq torpaq sahibləri superfosfat, ammonium-sulfat kimi gübrələrdən istifadə etməyə başladılar və bu gübrələrin istehsalı üçün zavodlar tikilməyə başlandı.

Fosfor və kalium gübrələrilə heç bir problem yox idi: Yerin təki bu elementlərlə zəngin idi, azotla bağlı məsələ isə mürəkkəb idi. Onilliklər ərzində onun zəngin mənbəyi Çili şorası – təbii natrium nitrat idi. XIX əsrdə Çili mədən sənayesində şora yataqlarının işlənməsi birinci yeri tuturdu. Bu ölkədə heç vaxt yağışlar yağmayan səhralara rast gəlinir. Kordilyer dağətəyi ərazisində yerləşən Atakama səhrasında bitki və heyvan mənşəli üzvi qalıqların parçalanması hesabına (əsasən quş zılı) minilliklər ərzində unikal şora yataqları əmələ gəlmişdir. Onlar eni 3, uzunluğu 200 km

olan zolaq şəklində okean sahilləri boyu uzanırdılar (layın qalınlığı isə 30 sm-dən 3 metrədək idi), çuxurlar isə qurumuş gölləri xatırladırdı. Şoranın tərkibində çox vaxt qarışıqlara rast gəlinirdi: bir qədər natrium-xlorid və natrium-sulfat, qum və gil, bəzən isə parçalanmamış quş zılı. Çili şorasının əsas xüsusiyyəti isə onun tərkibində natrium-yodatın $NaIO_3$ olmasıdır.

Bu yataqların istismarına hələ XIX əsrin əvvəllərində başlamışdılar. Bəzən mədənlər o qədər möhkəm olurdu ki, onları çıxarmaq üçün partlayış tələb olunurdu. Süxurları qaynar suda həll etdikdən sonra onları süzür və soyudurdular. Bu zaman təmiz natrium-nitrat çöküntüsü alınırdı ki, onu da satışa göndərirdilər. Kristallaşmadan sonra qalan məhluldan (onu ana məhlul adlandırırdılar) yod əldə edilirdi. XIX əsrdə Çili bu nadir elementin əsas ixracatçısına çevrildi.

1885-ci ildə Çili şorasının ehtiyatları 90 milyon ton dəyərində qiymətləndirilirdi. Buradan belə görünürdü ki, yaxın gələcəkdə bitkiləri "azot aclığı" gözləmir. Amma faktiki olaraq dünyada əhalinin və kənd təsərrüfatı istehsalının artma tempi bu hesablamalardan kəskin fərqlənirdi.

Əgər Maltusun dövründə Çili şorasının ixracı ildə cəmi min ton təşkil edirdisə, XX əsrin əvvəllərində bu artıq milyon tonlarla hesablanırdı. Onun ehtiyatları sürətlə azalırdı, nitratlara olan tələbat isə get-gedə artırdı.

Vəziyyət həm də ona görə çətinləşirdi ki, şora həmçinin barıt istehsalı üçün vacib idi (XIX əsrin axırlarında şoranın hərbi növləri 74-75% kalium-nitratdan ibarət idi) və onu reaksiya məhsullarının temperaturdan asılı olaraq həllolma qabiliyyətlərinin kəskin fərqinə əsaslanan mübadilə reaksiyası əsasında alırdılar: $NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3$. Əgər qaynar, qatı natrium-nitrat və kalium xlorid məhlullarını qarışdırsaq, sonra isə qarışığı soyutsaq, onda kalium-nitratın xeyli hissəsi çökər, natrium-xloridin demək olar ki, hamısı məhlulda qalar (məhlulda KNO_3 qalır, NaCl isə çökür).

Alman kimyaçısı Fris Qaber (1868-1934) 1907-1909-cu illərdə atmosfer azotunun ammonyak şəklində əlaqələndirmə metodunu işləməsəydi, vəziyyət çıxılmaz olaraq qalardı (Qaber bu tədqiqatlarına görə 1918-ci ildə Nobel mükafatı almışdır). Artıq ammonyakı nitratlara və başqa birləşmələrə çevirmək asan idi. Güman edilir ki, Qaberin işləri dünya tarixinə də əsaslı təsir göstərmişdir.

1914-cü ildə Britaniya donanması Almaniyanı blokadaya aldı və o, Çili şorasından məhrum oldu. Amma artıq bir il bundan əvvəl Oppauda ilk dəfə Qaber tərəfindən təşkil olunmuş sintetik ammonyak zavodu işə başlamışdı. Sintetik ammonyak ölkəyə həm gübrə, həm də barıt verirdi.



Gübrələr: 1 – ammonyaklı su; 2 – karbamid; 3 – ammonium şorası; 4 – presipitat; 5 – sadə superfosfat; 6 – ikiqat superfosfat; 7 – manqan birləşmələri əlavə edilmiş superfosfat; 8 – kalium-xlorid; 9 – mis birləşmələri əlavə edilmiş kalium-xlorid; 10 – nitroammofoska; 11 – bor birləşmələri əlavə edilmiş azot-fosfor-kalium gübrələri; 12 – tukoqarışıq (kalium-xlorid, ammonium şorası, ikiqat superfosfat); 13 – nitratlar; 14 – kompost. Moskva Politexnik Muzeyi.

Yeri gəlmişkən qeyd edək ki, müharibə zamanı Qaber güclü şovinist ideologiyasının təsiri altında bütün güc və qabiliyyətləri "vətən naminə" sərf etməyə çağırırdı. O, kimyəvi silahların hazırlanmasında iştirak edirdi, Hərbi-kimya departamentinin başçısı və Almaniya hərbi kimya sənayesinin təşkilatçısı idi. Nəticədə demək olar ki, həmin vaxtlarda Nobel mükafatına layiq görüləcək alimi Antanta ölkələri həbs olunmağa layiq olan hərbi cinayətkarlar siyahısına daxil etdi. Elmi nailiyyətləri və alman imperializmini uzun illər dəstəkləməsi, milliyyətcə cuhud olan Qaberi hakimiyyətə gələn millətçilərin təqibindən qurtara bilmədi. O, İsveçrəyə miqrasiya etməyə məcbur oldu və 1934-cü ildə elə orada da vəfat etdi.

Qaberin metodunu onun həmyerlisi, eləcə də 1931-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülən Karl Boş (1874-1940) təkmilləşdirdi. Bizim dövrümüzdə ammonyakın Qaber-Boş metodu ilə istehsalı ildə təqribən 100 milyon ton təşkil edir. Dünya sənayesində azot saxlayan birləşmələrin tərkibində təbii şoranın payı isə 1%-i keçmir.

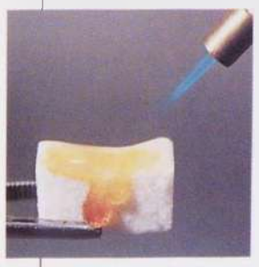


İlk dəfə bitkilərdə əsas mineral qida maddələrinin – azot, fosfor və kalium olduğunu Libix müəyyən etmişdir.

Apatitlərin hasilatı.



SEHRLİ "KATALİZ" SÖZÜ







Katalizator olmadıqda şəkər yalnız kömürləşir. Tütün külü tökdükdə isə şəkərin yanmasını müşahidə etmək olar.

Siz nə vaxtsa qəndi yandırmağa cəhd etmisinizmi? Gözləmək olardı ki, güclü ekzotermik $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 12CO_2 + 11H_2O$ reaksiyası asan gedəcək. Amma belə olmur – güclü qızdırıldıqda şəkər əriyir, qəhvəyi rəng alır və karamel iyi verir, amma yanmır. Amma ki, şəkəri yandırmaq olar. Bunun üçün onun üzərinə tütün külü səpmək və alova tutmaq lazımdır, o zaman şəkər yanır. Bəzi digər maddələr, məs., litium-oksid və ya xrom(III) oksid də bu reaksiyaya belə təsir göstərir.

Özbaşına getmək "istəməyən" və ya çox yavaş sürətlə baş verən və reaksiya zamanı dəyişməz qalan əlavə maddənin – "stimullaşdırıcının" olmasını tələb edən belə reaksiyalar hər yanda baş verir. İlk növbədə hüceyrələrin həyat fəaliyyətinin əsasını təşkil edən bütün reaksiyalar belə reaksiyalardır. Onlar yalnız fermentlərin iştirakı ilə baş verir, orqanizmdə fermentlərdən heç olmasa birinin olmaması maddələr mübadiləsini pozur və ağır xəstəliklər törədir və ya həyata son qoya bilir.

Bundan başqa, kimya sənayesində əksər çoxtonlu proseslər belə reaksiyalara aiddir. Sulfat turşusunun alınması, neftin emalı, ammonyakın sintezi *katalizatorlar* adlanan "kənar maddələrin" iştirakı olmadan mənasızdır.

Katalizatorsuz bizim həyat necə görünərdi? Həyat olduqca dayanıqlı olardı, axı əksər kimyəvi reaksiyalar baş verməzdi. Bundan başqa, kimyanı öyrənən olmazdı: belə dünyada həyat yarana bilməzdi.

Katalizatorlar kimyəvi prosesləri daha yumşaq şəraitdə aparmağa imkan verir. Bundan başqa, katalizator iştirakı ilə ümumiyyətlə heç bir şəraitdə mümkün olmayan reaksiyalar da baş verir. Bu zaman çox nəhəng kütləli reagentləri reaksiya məhsullarına çevirmək üçün müqayisəedilməz dərəcədə az miqdar katalizator tələb olunur. Bir ferment molekulu 1 saniyə ərzində 5 mln şəkər molekulunun parçalanmasını katalizə edir.

KATALİZİN SİRLƏRİ

Belə qəribə maddələrin – katalizatorların sirri nədədir? Gəlin şəkər və digər üzvi maddələrin enerji cəhətdən daha əlverişli ("termodinamik davamlı" anlayışı da deyilir) karbon qazı və suya niyə özbaşına çevrilməməsinin səbəbini aydınlaşdıraq. Məgər bu, qəribə deyilmi? Məs., əgər küreciyi təpənin hündür yerinə qoysaq, o enerji cəhətdən daha əlverişli vəziyyəti alacaq – aşağıya diyirlənəcək. Əgər baryerlə onun qarşısını kəssək, diyirlənə bilməz. Küreciyin aşağıda olması və bununla da özünün potensial enerjisini azaltmaq üçün enerji baryerini aşmalıdır, bunun üçün isə ona əlavə enerji lazımdır.

Bütün mövcud olan kimyəvi maddələr, hətta tamamilə termodinamik davamsız maddələr öz enerji "təpələrində" baryerə oxşarlarla əhatə olunmuşdur. Baryeri aşmaq üçün lazım olan enerji bəzən molekulların istilik hərəkətlərinin kinetik enerjilərilə müqayisə oluna bilir. Belə olduqda reagentləri sadəcə olaraq qarışdırmaq kifayətdir – reaksiya otaq temperaturunda baş verir. Reaksiya qarışığını qızdırmaqla baryerdən azca yuxarı aşmaq olar. Bəzi hallarda baryer təpələri çox hündürdür, bu halda molekullara lazım olan enerjini vermək üçün üsullar axtarmalı və ya enerji baryerini aşmağa cəhd etmək lazımdır.

Bunu necə etməli? Sən demə, katalizator ərazini yaxşı bilən təcrübəli bələdçi kimi reaksiyanı başqa yolla apara bilir.

Bu zaman reaksiya mexanizmi güclü dəyişikliyə məruz qalır. Enerji "dağını" aşmaq üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Hər konkret reaksiyanın katalizatoru proses üçün öz yolunu seçir. Bu zaman yeni marşrut əvvəlkindən daha uzun ola bilərdi: aralıq mərhələlərin və məhsulların sayı bəzən bir neçə dəfə artır. Amma hər bir mərhələ üçün lazım olan enerji "bələdçisiz" olduğu haldan çox kiçikdir. Nəticədə, katalizator iştirakı ilə daha uzun yol qət edərək reaksiya lazım olan nəticəyə olduqca tez nail olur.

Amma "kənar maddələr" reaksiyanın gedişinə oks də təsir edə bilər: onu çətin keçilə bilən enerji baryerinə gətirib çıxara bilər. Bu halda proses yavaşıyır. Belə "mənfi" kataliz *ingibirləşmə* (*lat.* "inhibeo" – "dayandırıram", "zəiflədirəm" deməkdir), katalizator isə *ingibitor* adlanır.

Niyə bəzi reaksiyaların sürətini yavaşıtmaq lazımdır? Əgər insanlar bəzi proseslərlə çox yaxından əlaqədardırlarsa, digərləri arzulanmazdır. Məs., metalların korroziyası, qida məhsullarının xarab olması, silkələnməyə qarşı həssas olan maddələrin təsadüfi partlayışı arzuolunmaz proseslərdir. Bundan başqa, yalnız bir məhsulun alınması ilə gedən reaksiya kimyada çox nadir hadisədir (əsasən də üzvi kimyada). Əksər proseslər zamanı çoxlu sayda məhsullar əmələ gəlir. Həm canlı orqanizmdə, həm də istehsal proseslərində yalnız bir məhsulun alınması vacibdir. Bu halda da kataliz köməyə gəlir. Düzgün katalizator seçimi yeganə bir məhsulun alınmasına səbəb olan reaksiyanın getməsinə imkan verir. Canlı hüceyrə fermentləri belə işləyirlər. Kimyaçılar buna oxşar olaraq istehsal katalitik proseslər yaratmağı öyrənmişlər.

Çoxlu məşhur alimlər katalitik təsirin sirrini öyrənməyə cəhd etmişlər. Buna baxmayaraq indiyə qədər katalizin mexanizmində çox şeylər müəmmalı qalmışdır.

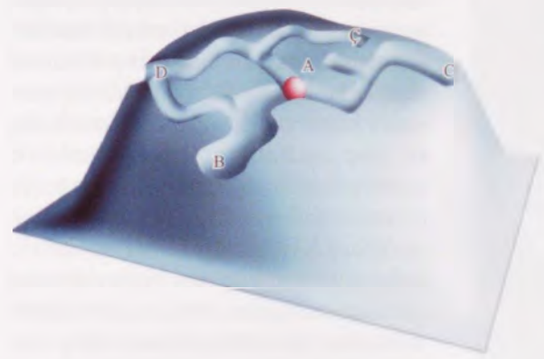
"İKİ ƏN BÖYÜK FƏRQ"

Katalizator kimi müxtəlif maddələr iştirak edə bilərlər: qazlar, ionlar və müxtəlif komplekslər: metallar və oksidlər; sadə üzvi birləşmələr və mürəkkəb təbii və sintetik polimerlər; hətta... adi su, qum, gil! Əsas vacib faktor katalizatorun və qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin aqreqat hallarıdır.

Katalizator, reagentlər və reaksiya məhsulları ayrılma sərhədi olmayan bir fazadadırlarsa, reagentlər katalizatorla asan təmasda olur. Bu halda katalizator molekul və ya ionlar şəklində olur. Belə kataliz *homogen* (*yun.* "homogenes" – "eyni cinsli" deməkdir) adlanır.

Heterogen kataliz (*yun.* "heterogenes" – "müxtəlif cinsli" deməkdir) halında, xüsusən də katalizator bərk maddə olduqda, reaksiyanın gedişinə onun ayrı-ayrı molekulları deyil, səthin və səthüstü təbəqələrin tam hissəsi təsir göstərir. Reagentlərin eyni zamanda katalizatorun çoxlu atom və ya molekulları ilə qarşılıqlı təsiri katalitik təsiri gücləndirir. Bərk maddələr arasındakı reaksiyalar həmişə heterogendir.

Homogen və heterogen kataliz öz mexanizmlərilə fərqlənir. Ehtimal ki, kataliz nəzəriyyəsinin "birtərəfli" tendensiyası ya homogen, ya da heterogen katalizlə də əlaqədar olmuşdur.



Əksər reaksiyalarda, əsasən də üzvi reaksiyalarda bir A ilkin maddəsindən eyni zamanda bir neçə məhsul əmələ gəlir: B, C, Ç və D. Düzgün seçilmiş katalizator bir arzu olunan məhsulun alınması reaksiyasını "aparır".

RUS ALİMLƏRİ KATALİZİN BAŞLANĞICINDA

1831-ci ildə German İvanoviç Hess "Narın xırdalanmış platinin oksigenlə hidrogenin birləşməsinə səbəb olması və platinin sıxlığı haqqında" məqaləsində katalizi kənar agentin reaksiyaya fiziki-kimyəvi təsiri kimi təsvir etdi. Hessin şagirdi Aleksey İvanoviç Xodnev (1818-1883) katalizdə katalizator səthində istilik ayrılması ilə reagentlərin "qatılaşmasının" nəticəsini gördü. 1841-ci ildə Nikoloy Nikolayeviç Zinin qeyd edirdi ki, "dəyişən cismin özündə reagentlərə təsir etmək üçün parçalanma prosesi baş verir". Göründüyü kimi, bu ilk dəfə olaraq, kimyəvi qarşılıqlı təsirin gedişində katalizatorun dəyişməməsini inkar edirdi.

Dmitri İvanoviç Mendeleyev 1885-1886-cı illərdə fərz edirdi ki, katalizin birinci mərhələsi ilkin maddələrin heterogen kataliz səthində absorbsiyasıdır və ya homogen katalizdə reagent və katalizator hissəciklərinin "toxunmasıdır". Sonra katalizatorun təsirindən reagent molekullarının deformasiyası (dəyişməsi, formasının təhrif olunması) baş verir, bu zaman əmələ gələn gərginlik kimyəvi reaksiyaya səbəb olur. Zinin kimi Mendeleyev də katalizatorun reaksiyanın öz enerjisi hesabına dəyişə bilməsi mümkünlüyünü göstərdi. Onun ideyalarının çoxu unuduldu, amma sonradan yenidən "kəşf edildi".



Nikolay Nikolayeviç Zinin.



Debereynerin katalitik odluğu: sulfat turşusuna sinklə təsir etməklə alınan hidrogen narın xırdalanmış platinlə yandırılır.

KATALİZ HAQQINDA İLKİN TƏSƏVVÜRLƏR

Katalitik proseslər qədimdən məlumdur. Görünür ki, qıcqırma – mayalarda olan fermentlərin – bioloji katalizatorların təsirindən qlükozanın spirt və karbon qazına çevrilməsi tarixə qədərki vaxtlarda da hələ istifadə olunurdu. Qursaq (otyeyən heyvanlarda mədənin bir şöbəsidir) fermentinin iştirakı ilə südün çürüməsindən pendirin alınması, maya fermentinin və ya kif göbələyinin iştirakı ilə nişastalı xammaldan şəkərli maddələrin alınması, çörək bişirilməsi zamanı acıtmanın istifadəsi kimi bütün bu proseslər bəşər sivilizasiyasının demək olar ki, həmyaşıdlarıdır. Amma insanlar bu qədər mürəkkəb çevrilmələri aparmaqla nə etdiklərinin mahiyyətini bilmirdilər.

Yalnız XIX əsrin əvvəllərində kataliz prosesini digər kimyəvi hadisələrindən ayırmağa başladılar. 1806-cı ildə kükürddioksidin SO_2 azot dioksidi NO_2 iştirakında oksidləşməsinin daha sürətlə getməsi kəşf olundu. 1811-ci ildə rus kimyaçısı Konstantin Siqizmundoviç Kirxhof turşuların nişastanın hidrolizini sürətləndirdiyini müəyyən etdi. 1817-ci ildə isə Qemfri Devi platin naqildə hidrogen, dəm qazı və metanın oksidləşməsi reaksiyasını otaq temperaturunda aparmışdı. 1821-ci ildə alman kimyaçısı İohan Volfqanq Debereyner (1780–1849) çaxır turşusunun narın xırdalanmış platin iştirakında sirkə turşusuna katalitik oksidləşməsini kəşf etdi.

1835-ci ildə Yakob Bertselius ayrı-ayrı təcrübi nəticələri ümumiləşdirərək reaksiyaya kənar maddələrin – katalizatorların fiziki təsiri üçün kataliz (*yun.* "katalizis" – "dağılma" deməkdir) anlayışını daxil etdi. Katalizatorların kimyəvi aktivliyi artır, özləri isə bu zaman dəyişmirlər. Əksər tanınmış fiziki kimyaçılar, katalizatorların fiziki təsiri ideyasının tərəfdarları Faradey, Vant-Hoff və digərləri katalizi katalizator səthində və boşluqlarında reagentlərin "qatılaşması" ilə (qatılıqlarının artması ilə) izah etdilər. Əlbəttə ki, bu heterogen kataliz üçün mahiyyət daşıyırdı. Reaksiyaya katalizatorun fiziki təsirinin hər şeyi izah edə bilməməsi məlum olduğu vaxtda alimlər katalizin kimyəvi təbiəti haqqında danışmağa başladılar. D.İ.Mendeleyev maddələr arasındakı bütün mümkün ola bilən qarşılıqlı təsiri nəzərdən keçirərək, katalizin kimyəvi qarşılıqlı təsirin bir növü olduğunu hesab etdi. O, katalizatorun təsirilə maddənin quruluşundakı dəyişməyə görə katalizin baş verdiyini fərz edirdi.



Pol Sabatye.

XX əsrin əvvəllərində fransız Pol Sabatye (1854–1941) və Vladimir Nikolayeviç İpatyev (1867–1952) yeni bir nəzəriyyə yaratdılar. Bu nəzəriyyəyə görə kataliz aralıq kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlməsinə görə baş verir. Onların fikrincə, nikel katalizatoru səthində $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ etilenin hidrogenləşməsi baş verir. Əvvəlcə hidrogen metalla hidrid əmələ gətirir. Sonra bu hidrid etilenlə reaksiyaya daxil olaraq etan və yenidən nikel əmələ gəlir.

İndiki dövrdə məlumdur ki, $NiH_{0,6}$ hidridi yalnız nazik qat şəklində nikel səthində alınır. Bəzi homogen kataliz proseslərinin mexanizmlərini yaxşı təsvir etmələrinə baxmayaraq, bu nəzəriyyə etilenin hidrogenləşməsini izah edə bilmədi. Bu nəzəriyyə, şübhəsiz, irəliyə bir addım idi, təəssüf ki, o bir ifratçılığından digərinə sıçrayışla müşayiət olunurdu: katalizin kimyəvi təbiətini inkar etməkdən onun fiziki tərəfini saymamağa qədər.

BALANDİN MULTİPLETLƏRİ

XX əsrin 20-ci illərində alimlərin nəzəri baxışlarında iki ifratçılığı: heterogen katalizə kimyəvi və fiziki baxışları birləşdirmək cəhdləri yarandı. Bəs niyə məhz heterogenlərdə? İstənilən katalitik reaksiyaların izahına kimyəvi yaxınlaşmanın vacibliyi heç bir şübhə doğurmurdu. Fiziki faktorların katalizə təsiri isə bərk katalizatorlar halında daha aydın müşahidə olunur. Bu halda kimyəvi reaksiyanın birinci mərhələsində katalizatorda ilkin maddənin absorbsiyası baş verir, yəni səthdə onun çökməsi və birləşməsi fiziki qarşılıqlı təsir hesabına baş verir.

DEBEREYNER ÇAXMAĞI



1821-ci ildə İ.V.Debereyner gözlənilməz bir kəşf etdi. O aşkar etdi ki, süngərəbənzər platinə tərəf yönəldilmiş hidrogen alışıb yanır. Bu kəşf həmin dövrdə öz izahını tapmadı, hamı onu məzəli fokus (sehr) kimi qəbul etdi. Debereyner isə özünü itirmədi, bu kəşfin praktik əhəmiyyətli olduğunu müəyyən etdi, bu prosesin əsasında çaxmaq işləyib hazırladı və ona görə patent aldı. Təəssüf ki, çaxmaq həm nəhəng, həm də platin istifadə edildiyinə görə bahalı oldu. Ona görə də onu əldə etmək arzusunda olan tapılmadı.

1929-cu ildə Aleksey Aleksandroviç Balandin (1898–1967) özünün çox gözəl *multiplet nəzəriyyəsinin* əsasını qoydu. Bu nəzəriyyə bərk cismin kristal qəfəsinin və səthinin miqdarı xarakteristikasına görə (atomlararası məsafənin və bucağın qiyməti, *adsorbsiya enerjisi*) maddənin katalitik xassəsini qabaqcadan müəyyən etməyə və konkret reaksiya üçün bir neçə mümkün ola bilən katalizatorlardan ən yaxşısını seçməyə imkan verir.

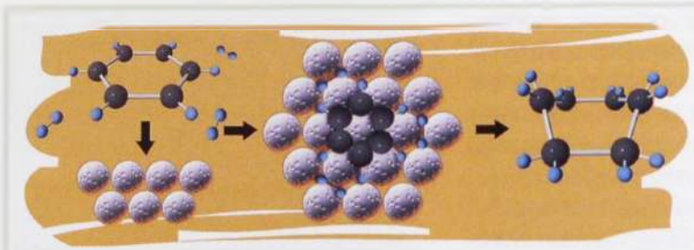
Balandin fərz edirdi ki, katalizin baş verməsi üçün adsorbsiya qarşılıqlı təsiri tədricən kimyəvi qarşılıqlı təsirə keçməlidir. Bu o zaman mümkündür ki, reagent molekulları katalizator səthində hara gəldi yox, müəyyən həndəsi qaydada "otururlar". Məs., alkenin hidrogenləşmə reaksiyası iki karbon atomunun və ona görə də dublet adlanan iki katalizator atomunun iştirakı ilə baş verir. Benzolun hidrogenləşməsində altı rabitənin eyni zamanda qırılması və yaranmasında altı atom (sekstet) iştirak edir. Bəzi reaksiyalarda katalizatorun üç – triplet və ya dörd atomu – kvadruplet iştirak edir. Bu adlara görə nəzəriyyə multiplet (*lat.* "multiplex" – "çoxqat" deməkdir) adlanır.

Multiplet mexanizm katalizatorsuz ümumiyyətlə reallaşa bilməz və o, təkcə katalizator səthində müəyyən atomlararası məsafəni deyil, həm də onlar arasında uyğun bucaqların, deməli, kristal

Adsorbsiya enerjisi – maddənin bərk səthdə absorbsiyası zamanı ayrılan enerjidir.



Aleksey Aleksandroviç Balandin.



Balandinə görə benzolun hidrogenləşməsinin sekstet mexanizmi.

qəfəsin müəyyən tipinin olmasını tələb edir.

Sonralar məlum oldu ki, kataliz üçün təkcə həndəsi uyğunluq kifayət etmir. Balandin nəzəriyyəsinin sonrakı təkmilləşməsi zamanı enerji uyğunluğu prinsipini daxil etdi: katalizator və reagentlər arasındakı rabitələr nə çox zəif (kataliz baş verməz) və nə də çox möhkəm (əks halda əmələ gələn məhsul katalizator səthini tərk etməz) olmamalıdır.

AKTİV MƏRKƏZLƏR

Çoxdan müşahidə edilmişdir ki, katalizatora özü katalizator olmayan digər maddə əlavə etsək, reaksiyanın sürətinə güclü təsir edə bilər. Bu göstəriciləri yüksəldən maddə – *promotorlar*, adətən, çətinəriyən, kristal quruluşları katalizatorun quruluşuna oxşar olan maddələrdir. Katalitik xassələri zəiflədən maddə – *katalitik zəhərlər* isə asan əriyən və ya hətta uçucu olan və tək elektronları olan maddələrdir.

Maraqlıdır ki, canlı orqanizmlər üçün zəhərli olan maddələr (hidrogen-sulfid, hidrogen-sianid, süleymani və s.), bir qayda olaraq da elə katalitik zəhərlərdir. Əlavə olunan maddələrin təsirindən katalitik xassələrin zəifləməsi, katalizatorun *zəhərlənməsi* adlanır. Zəhərlənmə ona görə baş verir ki, zəhər katalizator səthi ilə möhkəm birləşir və onu reagentlərdən "pərdələyir". Lakin bir sıra təcrübə göstərir ki, katalizator onun səthinin katalitik zəhərlə tam tutulmasından çox əvvəl özünün fəaliyyətini dayandırır. Məs., ammonyak sintezində dəmir katalizatorunu zəhərləmək üçün onun səthinin yalnız 0,1%-ni tutmaq kifayətdir.

1925-ci ildə ingilis fiziki kimyaçısı Xyu Skott Teylor (1890–1974) katalizatorların zəhərlənməsinin nəticələrini izah etmək üçün *katalizin aktiv mərkəzlər nəzəriyyəsini* irəli sürdü. O fərz etdi ki, katalizdə bütün səth deyil, aktiv mərkəzlər adlanan bəzi hissələr iştirak edir.

Onların təbiəti necədir? Ayrı-ayrı alimlər bu suala fərqli cavab verirdilər. Fizik Abram Fyodroviç İoffe (1880–1960) hesab edirdi ki, aktiv mərkəzlər səthdəki mikroskopik yarıqlar və çuxurlardır. Kimyaçı Nikolay İvanoviç Kobozev (1903–1974) təsdiq edirdi ki, kristal cismin səthində amorf fazalarının balaca sahələri – bir neçə atomlardan ibarət katalitik aktiv ansambllar əmələ gəlir. Balandin hesab edirdi ki, bəzi reaksiyalar üçün kristalların tili, digərləri üçün qəfəsin defektləri, üçüncülər üçün isə atomlar ansamblı və s. katalitik aktivdirlər. Amma bu həmişə tarazlıqsız, nizamsız, kristal quruluşun ciddi nizamlığını pozandır. Məs., elektrolitik çökmə ilə alınan misin hamar səthi katalitik xassə göstərmir, mis oksidin ammonyak qazı ilə reduksiyasından alınmış kobud mis tozu spirtlərin oksidləşməsinin əla katalizatorudur. Teylorun fikirlərini inkişaf etdirən Simon Zalmanoviç Roqinski (1900–1970) katalitik aktivliyi yüksəltmək üçün kristal qəfəsi düşünülmüş yolla pozmağı təklif etdi. Aktiv mərkəzlər nəzəriyyəsi katalizatorların zəhərlənmə və promotorların təsir mexanizmini dəqiqləşdirməyə imkan verdi. Zəhərlər səthi (uyğun olaraq aktiv mərkəzləri) mühasirəyə alır, promotorlar isə onun sahəsini böyüdür və ya stabilləşdirir. Məs., maddədəki az miqdar qarışıq onun kristallaşmasına mane olur: iri kristallar əvəzinə böyük xüsusi səthə malik olan (yəni vahid kütlə və ya həcmə düşən səth) xırda kristallar əmələ gəlir. Bundan başqa məlum oldu ki, əlavə maddələrin təsirindən aktiv mərkəzlərin sayı və onlara məxsus olan adsorbsiya enerjisi dəyişir. Aktiv mərkəzlərə çox böyük adsorbsiya enerjisi uyğun gəlir. Yəni reagent aktiv mərkəzlərə digər yerlərdən daha asan "yapışır". Aktiv mərkəzlər arasında bir deyil, iki, üç və daha çox reagent molekullarını cəzb edən daha güclüləri – *katalizin polimolekulyar mərkəzləri* var.



Abram Fyodroviç İoffe.

Nikolay İvanoviç Kobozev.



KATALİTİK SİSTEMLƏR

Kataliz xassələri həmişə "iki vur iki bərabərdir dörd" qanununa tabe olmur. Məs., əgər katalizatoru nazik qatla katalizdə aktiv olmayan digər maddə üzərinə daxil etsək, sonra eynilə digər katalizatoru hazırlasaq və onları qarışdırsaq, gözləmək olar ki, bu qarışığın təsiri orta cəbri qiymətə malik olacaq. Amma reaksiyanın sürətlənməsi gözlənilməndən əksər hallarda çox olur! Toplamanın nəticəsi toplananların cəmindən böyük olur. Belə hadisə *sinerqizm* (*yun.* "sinerqiya" – "əməkdaşlıq", "yardım" deməkdir) adlanır.

Daha bir maraqlı və vacib xassə – reaksiyaların *qoşulmasıdır*. Xüsusi halda, əgər katalitik reaksiya enerjinin ayrılması ilə baş verirsə, onda bu enerji səpələnməyə bilər və termodinamik cəhətdən əlverişli olmayan proseslərin "xeyrinə" sərf oluna bilər. Məs., hüceyrədə karbohidratların oksidləşməsi hazır reaksiyanın enerjisi hesabına (enerjinin udulması ilə) zülalların və orqanizm üçün vacib olan digər maddələrin sintezi baş verir və buna görə insan həyatı mövcud olur.

Bu və digər qeyri-adi hadisələri izah etmək üçün kimyəvi reaksiyanı və kataliz atoru ayrı-ayrılıqda öyrənmək əvəzinə katalitik sistemi bütövlükdə – katalizin aktiv mərkəzindəki real prosesi öyrənmək lazımdır. Onu başa düşmək üçün, ilkin maddə və alınan məhsulları, katalizatorları, onların səthinin sahəsini və vəziyyətini, promotorları, həlledicini, reaksiyaların elementar mərhələlərini, reagentlərin təminatını və məhsulların çıxmasını və digər çox təsirləri birlikdə nəzərə almaq tələb olunur. Problemin öyrənilməsinə belə yaxınlaşma sistemli yaxınlaşma adlanır.

Təkcə sistemə məxsus olan faktorların deyil, digər bir sıra "kənar" faktorların nəzərə alınması açıq katalitik sistemlərin öz-özünə inkişafı nəzəriyyəsinə bugünkü gün daha çox inanmağa səbəb olur. Məs., reaksiyanın gedişində kataliz mərkəzinin təsadüfi dəyişməsi onun katalitik xassələrini yaxınlaşdırırsa və reaksiyanın sürətini artırırsa, onda nə baş verir? Deməli, eyni vaxt ərzində bu aktiv mərkəzdə digər qalanlarına nisbətən katalizin elementar aktları daha çox baş verir. Kataliz mərkəzinin dəyişməsi əsas reaksiya enerjisinin dəyişməsi hesabına baş verir. Ona görə də sonrakı çevrilmələrin ehtimalı prosesin intensivliyi artdıqca yüksək olur. Buradan belə alınır ki, katalizin ən aktiv mərkəzinin daha bir çevrilməni aparmaq şansı daha yüksəkdir. İmtina etmək olmaz ki, bu reaksiyanın sonrakı sürətlənməsinə səbəb olacaq. Başqa sözlə, katalitik mərkəzlərin evolyusiyası baş verir və nəticədə "güclülər salamat qalır" (daha dəqiq desək, sürətliləri salamat qalır): əsas kimyəvi reaksiyanı praktiki olaraq maksimum "işgörmə qabiliyyətli" mərkəzlər təmin edir.

Yalnız birlikdə və onlar üçün eyni olan reagentin iştirakı ilə baş verən reaksiyalar qoşulmuş reaksiyalar adlanır: bunlardan biri ümumi aralıq hissəciklərin hesabına digərinin getməsinə səbəb olur.



Fridrix Engels tərəfindən nə vaxtsa verilmiş həyatın təyini: "Həyat zülali cisimlərin yaşama üsuludur" – fikri bu gün kimyəvi nöqteyi-nəzərdən köhnəlmişdir. Katalizin müasir nəzəriyyəsi belə dəqiqləşdirir: "Həyat elementar açıq katalitik sistemlərin yaşama, böyümə və özbaşına yaranma üsuludur".

Qədimdə lazım olan katalizatorları seçmə üsulu ilə tapırdılar. Ammonyakın sintezində katalizator axtarışı zamanı alman kimyaçısı Friç Haber və onun əməkdaşları 20 minə yaxın birləşməni yoxladı, il yarım ərzində (1910-cu ildən 1912-ci ilin əvvəlinə kimi) 6500-ə yaxın təcrübə apardı və 2500 maddə tədqiq edildi. Nəticədə sənaye tələblərinə cavab verən Fe–K_2O–Al_2O_3 kompozisiya əsaslı yüksəkaktivli katalizator kəşf olundu.

BUTULKADA GƏMİ

Nazik boğazlı şəffaf butulkada "yelkən gəmisi" modeli "üzür". Yelkənin amplitudası və göyərtənin eni deşikdən o qədər böyükdür ki, balaca gəmi dar butulka divarlarında güclə yerləşir. Bəs o bura necə düşmüşdür?

Katalizator modellərinə baxdıqda da belə sual meydana çıxır. Onlar oxşarlığa görə Ship-in-bottle (*ing.* "butulkada gəmi") adlanır. Quruluşdakı boşluğun daxilində, məs., seolitdə metalkompleks yerləşir. Bu maddələrin ora düşə biləcəyi yarıq (deşik) isə ona nisbətən kiçikdir. Bəs o daxilə necə düşüb?

İş burasındadır ki, deşikdən boşluğa gələcək kompleks birləşmənin kiçik "tərkib hissəsi" keçir. Nikel, kobalt, mis, dəmir ionları ion dəyişmə metodu ilə daxilə yerləşdirilir və ya qaz fazasından kiçik ölçüfü $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ tipli komplekslər şəklində çökdürülür. Üzvi amin və ya nitril molekullarının buxarlarını seolitlə işləməklə onları boşluğa daxil edir, sonra isə qızdırılmaqla lazım olan kompleksin əmələ gəlmə reaksiyası aparılır.

Bütün bunlar niyə edilir? Metal kompleksləri müxtəlif reaksiyaların, o cümlədən reagentlərin müəyyən oriyentasiyasını tələb edən reaksiyaları aparan gözəl komplekslərdir. Xüsusi halda, radiumun və üzvi fosfinlərin mürəkkəb birləşməsindən ikiqat rabitələrinə hidrogenin birləşməsi aparılır ki, bu zaman müəyyən optiki izomer məhsullar alınır. Amma metal kompleks kataliz – homogen katalizdir. Əgər kompleks seolit matrisində "oturursa", onda sənaye şəraitində asan işlənilə bilən heterogen kataliz əmələ gəlir.

Amma bu belə təkmilləşmiş sistemin yeganə üstünlüyü deyil. Əgər katalizator "butulkada" yerləşirsə, reagentin ona yaxınlaşması üçün "boğazdan" keçməsi lazımdır. Deməli, qarışıqdan molekulunun ölçüsü verilmiş seolit materialının deşiyinin eninə uyğun olan reagentləri ayırmaq olar. Buna oxşar olaraq "boğazdan" çıxmalı olan məhsul hissəcikləri molekullarının ölçüləri məhdudlaşdırılır.



Xarici təsirlər olduqda katalitik mərkəzlərin dəyişməsi təkcə real olaraq nümayiş olunmur, həm də sənayedə tətbiq olunur. Hər bir kimyaçı-texnoloq bilir ki, reaktora katalizatorun yeni porsiyasını əlavə etdikdə işçi rejimi dərhal yaranmır. Prosesin başlanğıc mərhələsində möcüzə baş verir: texnoloji parametrlər kəskin dəyişir, katalizatorun aktivliyi dəyişir, reaksiya məhsullarında elə şeylər müşahidə olunur ki, onu nə nağılda söyləmək, nə də qələmlə təsvir etmək olmaz. Bu zaman katalizatorun özünü hazırlaması, yəni kataliz mərkəzlərinin ətraf mühitlə ardıcıl qarşılıqlı təsir zənciri baş verir. Hər şey stabilləşəndən sonra, katalizatorun "işçi gedişi" başlayır.

Katalizə sistemli yanaşma tədqiqatçılar qarşısında dinamik prosesin öyrənilməsi kimi mürəkkəb məsələ qoyur. Suallarda çatışmayan heç nə yoxdur, laboratoriyalar isə onu həll edə bilən və yenisini apara bilənləri gözləyir.

KATALİZ "XİDMƏTDƏ"

Dünyada hər il katalizatorların köməyilə milyard tonlarla kimyəvi məhsullar istehsal olunur. Sənayedəki kimyəvi proseslərin 90%-ə yaxını katalitik proseslərdir.

Hər şeydən əvvəl, XIX əsrin əvvəllərində nəcib metallarda – platin, palladium və s. katalitik xassələr aşkarlandı. İndiyə qədər bu metallar, məs., avtomobillərin işlətdiyi qazların tam yanmasında (yanacağın qeyri-tam yanması zamanı əmələ gələn dəm qazını – CO-nu karbon qazına CO_2 keçirirlər), ammonyakın oksidləşməsində və başqa proseslərdə katalizator kimi istifadə olunur. Əlbəttə ki, alimlər qiymətli metalları daha ucuz metallarla əvəz etmək üzərində işləyirlər.

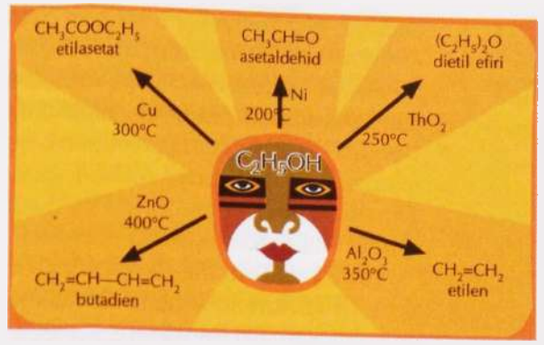
Homogen katalitik reaksiyalardan ən çox yayılanı turşular və əsaslarla, həmçinin metal duzları və kompleksləri ilə aparılan katalizlərdir. Ən sadə turşu katalizatorları – hidrogen ionudur. O, eyni zamanda ən kiçikdir. İlk öyrənilmiş katalitik reaksiyalardan biri turş mühitdə nişastanın hidrolizidir (onun şəkər molekullarına "dağıdılmasıdır"). İndi üzvi kimyada turşu katalizi geniş yayılmışdır: hidrogen ionları spirtlər, aldehidlər, yağ turşusu və digər maddələrin müxtəlif reaksiyalarını yaxşı sürətləndirir.

Amma texnoloqlar kimya sənayesində heterogen katalizə daha çox üstünlük verirlər. Məs., reaksiya qaz fazasında baş verir, katalizator isə bərkdir (ammonyak sintezində məsaməli dəmir). Belə ki, katalizator digər fazada yerləşir, məhsulları isə ondan asan ayırmaq olur. Çox maraqlıdır ki, həmin turşu – əsas kataliz də heterogen etmək olar: tərkibindən və səthinin işlənilməsindən asılı olaraq müxtəlif alümosilikatlar və metal oksidləri turşu və ya əsasi xassə daşıyır. Turşu və ya əsas katalizatorları kimi sintetik polimer qatranları – kationitlər və anionitlər də istifadə olunur.

Heterogen katalizatorun aktiv mərkəzləri onun səthində yerləşdiyindən onun daxili hissəsi bu proseslərdə iştirak etmir. Ona görə də böyük səthə malik və kiçik həcmli katalizatorlar almaq məqsədəuyğundur. Maddə nə qədər çox xırdalanarsa, onun xüsusi səthi bir o qədər böyük olar.

Amma katalizatorları müəyyən həddə qədər xırdalayırlar, çünki xırda tozlardan istifadə olduqca çətindir. Yüksək məsaməli katalizatorlardan, yəni quruluşca süngəri xatırladan katalizatorlardan istifadə əlverişlidir. Onların xüsusi səthlərinin maddənin bir qramına yüz və min kvadrat metrə çatması xırdalanma hesabına yox, onların həyət iti tərəfindən deşik-deşik edilmiş ağac parçası kimi çoxlu nazik məsamələrlə düzülməsi hesabınadır.

Katalizatorlar daşıyıcılarda daha geniş tətbiq sahəsi tapır. Bu səthi katalizatorun nazik layı ilə örtülmüş, səthləri böyüdülmüş təbii və ya süni materiallardır. Daşıyıcılar təkcə katalizatorun xüsusi səthini artırmır, həm də onun katalitik xassələrinə böyük təsir edə bilər. Məs., mis etil spirtinin asetat aldehidinə oksidləşməsini sürətləndirir, əgər onu müəyyən alümosilikatın üzərinə qoysaq, onda spirt su ayırmaqla etilenə çevrilir, yəni reaksiyanın yolunu dəyişir. $BaSO_4$ üzərinə gətirilmiş palladium katalitik təsirinə görə platinə, $CaCO_3$ üzərinə gətirilmiş isə nikelə bənzəyər. Bundan başqa, bəzi daşıyıcılar promotorlar kimi təsir edə bilər.



Etilenin katalitik çevrilməsinin mümkün istiqamətləri.

Müasir sənaye 250-ya yaxın əsas katalizator növü istehsal edir, onların dünyada istehsalı isə ildə 500-800 min tondur.

"AĞILLI" KATALİZATORLAR

İki katalizatordan hansının daha yaxşı olduğunu necə bilmək olar? Əlbəttə ki, onların reaksiyaları sürətləndirmək qabiliyyətlərini (ingibitorlar üçün isə yavaşıtmaq) və ya lazım olan istiqamətə yönəldə bilməsini müqayisə etmək lazımdır. Katalizator iştirakında reaksiya sürətilə qeyri-katalitik şəraitdəki sürətinin fərqinin katalizatorun vahid həcminə və ya qramına olan nisbəti katalizatorun *aktivliyi* adlanır. Bu katalizatorun əsas xarakteristikasıdır. Katalizator həmçinin *selektivliyi* ilə də xarakterizə olunur. Selektivlik



Müasir şarşəkilli sənaye katalizatorları.

H_2O_2-nin suda məhlulunun parçalanmasının orta sürəti:

Katalizatorsuz	1
I^- ionları	10^3
Fe^{2+} ionları	10^5
Katalaza fermenti	10^{12}

dedikdə, müxtəlif yollarla baş verə bilən reaksiyanın müəyyən istiqamətdəki çevrilməsinin seçiciliyi başa düşülür. Bəzən onu katalizatorun müəyyən reagentlərə "meyilli" də adlandırırlar: məs., bir neçə spirtdən ibarət olan qarışığın oksidləşməsi zamanı katalizator yalnız etil və metil spirtlərinin reaksiyasını sürətləndirir.

Təbii katalizatorlar (fermentlər) ən aktiv və selektivdir. Amma elm təbiəti qabaqlamağa ciddi səy göstərir. Katalizatorun aktivliyini artırmaq üçün müxtəlif hiyləgər üsullarla onun səthi və aktiv mərkəzlərinin sayı artırılır, adsorbsiya enerjisi dəyişdirilir.

Bəs selektivliyi necə artırmaq olar? Bu yollardan biri metalların mürəkkəb kompleks birləşmələrinin aktiv mərkəzləri kimi fermentlərin də modelləşdirilməsidir. Bu metodla yeni metalkompleks katalizatorları yaradılır. Tərkibində metal olan fermentlərin aktiv mərkəzlərinin modelləşdirilməsi XX əsrin 40-cı illərində başlandı. Məlum olmuşdur ki, $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ reaksiyası aktivliyinə görə fermentlərdən zəif olmasına baxmayaraq, metal kompleks birləşmələrilə güclü sürətlənir. Buna baxmayaraq, metal kompleksləri elmdə və sənayedə dərin kök salmışdır. Son zamanlar onları kovalent və ya ion rabitəsilə bərk polimer daşıyıcılara "tikirlər". Bununla da metal kompleks katalizi heterogen katalizin bütün üstünlüklərinə malik olur.

Alimlər daim müxtəlif maddələrdə katalitik xassələrin aşkarlanması üçün işlər aparır, yeni katalizatorlar yaradır, köhnələrini isə təkmilləşdirirlər. Katalizatorların təsir sahələri olduqca böyükdür. Kim bilir, bəlkə də, nə vaxtsa sənaye katalizatorları fermentləri qabaqlaya biləcəklər.

NEFT. METAMORFOZLAR

Adəti üzrə nefti "qara qızıl" adlandırdıqda, biz bu təyinat möhürünün nə qədər doğru olduğu üzərində həmişə fikirləşmirik. Bununla belə neft həqiqətən də vacib faydalı qazıntıdır. O, təbiətin əsl xəzinəsi, bizim günlərin əsas strateji mayesidir, ondan ötrü XX əsr boyunca bütöv dövlətlər tez-tez münaqişə etmiş və aralarında sülh bağlamışlar. Neft bir neçə min il əvvəl insanlara bəlli olmuşdur.

Neft fontanı. Bakı. 1910-cu il. Qabda təbii (xammal) neftdir.



Dağ süxurlarından damcılanan özünəməxsus iyli qəhvəyi və ya tünd-qonur rəngli yağlı maye haqqında qədim tarixçilərin və coğrafiyaçıların – Herodot, Plutarx, Strabon, Böyük Pliniyin əsərlərində xatırladılır.

İnsanlar qədim dövrdən "daş yağını" (*lat.* "petroleum") istifadə etməyi öyrəndilər. Aqrikol nefti belə adlandırırdı. Qədimdə ağır neft geniş tətbiq sahəsi tapmışdı. Ağır və ya özlü maddələr indi asfalt və ya bitumlar adlanır.

Asfalt qədimdən yolların döşənməsində, su rezervuarlarının divarlarını və gəmilərin altını yağlamaq üçün istifadə

olunur. Vavilyonda onu qumla və lifli materiallarla qarışdırıb, evlərin tikintisində istifadə edirdilər.

Misirdə və Vavilyonda maye neftdən dezinfeksiyaedici maz və balzamlaşdırıcı maddə kimi istifadə olunurdu. Yaxın Şərq xalqları onu şamdanlarda yağ əvəzinə işlədirdilər. Bizanslılar düşmən gəmilərini neft və kükürd qarışığı ilə doldurulmuş yandırıcı mərmilərlə atəşə tuturdular. Bu qorxunc silah tarixə "yunan odu" adı ilə daxil olmuşdur.

Yalnız XX yüzillikdə neft yanacağın və çoxlu üzvi birləşmələrin istehsalı üçün əsas xammal oldu.

NEFTİN MƏNŞƏYİ, TƏRKİBİ VƏ ƏLDƏ OLUNMASI

Neftin öyrənilməsinin əsasını alman kimyaçısı Karl Şorlemmer (1834-1892) qoymuşdur. O, Pensilvani ştatında (ABŞ) çıxarılmış nefti tədqiq edərkən, onda sadə karbohidrogenlərin – butan C_4H_{10}, pentan C_5H_{12} və heksan C_6H_{14} olduğunu kəşf etdi. Müəyyən vaxtdan sonra V.V.Markovnikov (Rusiya) Bakı neftində kifayət qədər tsiklik doymuş karbohidrogenlərin: tsikloheksan C_6H_{12} və tsiklopentan C_5H_{10} olduğunu kəşf etdi.

İndi müəyyən olunmuşdur ki, neft 1000-dən artıq müxtəlif maddələrin qarışığıdır (düzdür, onların əksəriyyəti cüzi miqdardadır). İlk növbədə bunlar müxtəlif quruluşa malik doymuş, doymamış, ali tsiklik, aromatik (əsasən turşular, fenollar), həmçinin kükürdlü (sulfidlər, disulfidlər, merkaptanlar R–SH, tiofen və onun törəmələri), azotlu (müxtəlif azotlu heterotsikllər, məs., piridin C_5H_5N) və digər elementlərin birləşmələri olur.

Neft ehtiyatları müxtəlif cür qiymətləndirilir. XX əsrin 60-cı illərində pessimistlər neftin artıq 1999-cu ildə tükənəcəyini qabaqcadan xəbər verirdilər. 2000-ci ildə neftin potensial ehtiyatının 550-600 milyard ton olduğu və XXI əsrin sonuna qədər kifayət edəcəyi müəyyən olunmuşdur. Neftin əsas yataqları Yaxın Şərqdədir, belə ki, onların 5%-i kəşf olunmuş ehtiyatların 95%-dən çoxunu təşkil edir.

Neftin sənayedə hasili 1859-cu ildən qeydə alınır. Məhz həmin il Pensilvanidə ilk dəfə olaraq Amerika mühəndisi Edvard Dreyko tərəfindən işlənilmiş quyuların qazılması texnologiyası tətbiq olundu. Bu texnologiya indiyə qədər də tətbiq olunur. Doğrudur, Dreyk ilk qazmaçı deyildi. Çinlilər hələ yeni eradan 200 il əvvəl 140 m dərinlikdən neft çıxara bilmişdilər.



Karl Şorlemmer.

Təəssüf ki, nefti yataqlardan tam hasil etmək mümkün deyil. Neftin ilkin hasilatı neft ehtiyatının altında yerləşən yeraltı suların təbii təzyiqilə baş verir. Neft təzyiq altında dərinlikdən səthə çıxır. Prosesi sürətləndirmək üçün nasoslardan istifadə olunur. Bütün bunlar neftin yalnız 25-30%-ni çıxarmağa imkan verir. Neftin ikincili hasilatında neft qatlarına su (bəzən buxar) vurulur və ya karbon qazı doldurulur. Bununla neftin daha 35%-ə qədəri səthə çıxarılır.



Şimal dənizində üzən qazma qurğusu.



Xəzər dənizində üzən qazma qurğusu.

NEFTİN QOVULMASI



Yağ lampası.

Neftin tədricən qızdırılması zamanı ondan ardıcıl olaraq məhsullar ayrılır. Hər bir sonrakı məhsulun qaynama temperaturu əvvəlkindən yüksək olur. Müəyyən temperatur intervalında qaynayan birləşmələr bir qrupda – *fraksiyada* birləşirlər.

Neftin qovulması ilə hələ orta əsrlərdə Zaqafqaziyada, Qərbi Ukraynada, Kiçik Asiyada məşğul olmuşlar. Bu işin pionerləri isə, görünür, qədim ərəblər olmuşlar. Onlar bu üsulla alınmış neft məhsullarını işıqlandırıcı "yağ" kimi istifadə edirdilər. Dünyada ilk dəfə olaraq XVIII əsrin əvvəllərində Uxtada sənayeçi Fyodor Pryadunov zavod neftqovma qurğusunu qurdu. Neft emalının belə üsulu yalnız XIX əsrdə – məişət kerosin lampaları üçün yanacağa tələbatın yarandığı vaxtdan geniş tətbiq olundu. İlk dövrlərdə belə lampalara sadəcə olaraq neft tökülürdü. Tərkibində aşağı qaynama temperaturlu karbohidrogenlər olan yüngül neftə daha əhəmiyyət verilirdi. Amma o çatmırdı və ildən-ilə oxşar xassəli digər neft məhsullarına tələbat artırdı.

1823-cü ildə Şimali Qafqazda Mozdok şəhəri ərazisində neftin qovulması üçün sənaye qurğusu quruldu. İngiltərədə belə proses yalnız 1848-ci ildə Ceyms Yanq tərəfindən təklif olunmuş texnologiya üzrə aparılmağa başladı. 1853-cü ildə Kanada kimyaçısı və geoloqu Abraham Qesner neftdən özünün kerosin adlandırdığı yanacağın istehsalına görə patent aldı.

Neftin qovulmasının ilk geniş tədqiqi Amerika kimyaçısı Bencamin Salliman tərəfindən verilmişdir. ABŞ-da ilk sənaye qurğusu isə 1859-cu ildə Titusvill (Pensilvani ştatı) şəhərində qurulmuşdur.

Belə qurğularda əvvəlcə qovma kubu, XIX əsrin 80-ci illərinin ortalarında isə onun əvəzində kub batareyaları istifadə olundu. Əgər qovma tsikli bitdikdən sonra ona neftin yeni porsiyasını əlavə etmək lazım gəlirdisə, batareya özü fasiləsiz işləyir: neftin batareyaya verilməsi daim baş

▸ Neft-kimya zavodunun yüksək oktanlı benzin istehsal edən qurğusu.



XAM NEFTİN QOVULMASINDAN SONRAKI FRAKSİYA

Fraksiyalar		Qaynama temperaturu, °C
Azərbaycanca adı	İngiliscə adı	
Benzin (*frans.* "benzine")	Gasoline, gas, petrol	90-200
Liqroin, nafta (birinci maddənin adının mənşəyi məlum deyil; "nafta" sözünün mənşəyi *fars.* "naft" – "quyu" deməkdir)	Ligroin, naphtha	150-230
Kerosin (*yun.* "keros" – "mum" deməkdir)	Kerosene	180-300
Yüngül qazoyl (*ing.* "gas oil" – "benzinyağı" deməkdir)	Light gas oil	230-350
Ağır qazoyl	Heavy gas oil	350-430
Mazut (*ərəb.* "maxzulat" – "tullantı" deməkdir)	Fuel-oil residue	> 430



verir. XX əsrin sonlarında neftin qovulmasında xüsusi qurğu – rektifikasiya kalonları istifadə olundu. Onların hər birinin içərisində boşqablar adlanan yığım var. Boşqablar neft buxarlarının tədricən soyuyaraq yuxarı qalxdıqları və yarıqları olan arakəsmələrdir. Bu zaman yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalar soyuyaraq mayeləşir və aşağı boşqablarda qalır, uçucu buxarlar isə yuxarıya qalxır.

Aşağı temperaturda qaynayan fraksiyalar uzun müddət yararsız sayılırdı, yüksək temperaturda qaynayanlardan isə şam və vaks (yağlı, qatı qara çəkmə boyası) istehsalı üçün parafin alırdılar. XIX əsrin sonlarına qədər ən qiymətli məhsul kerosin sayılırdı.

Neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarından biri olan mazutdan XIX əsrin axırıncı rübündə, yanan sobaya maye yanacaq püskürən mexanizm kəşf edildikdən sonra buxar sobalarında yanacaq kimi istifadə etməyə başlandı. Yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalardan sürtgü yağları almağı öyrəndilər.

Qovulmadan sonra qalan maddə neftin istifadə tarixindən məlum olan bitum və asfaltdır. Onlar əvvəlki kimi yolların tikilməsində, taxtapuş materialları və poliqrafik boyalar istehsalında istifadə olunur.

İLK ADDIM. TERMİKİ KREKİNQ

XIX əsrin sonlarında yanacağı benzin olan daxili yanma mühərriklərinin yaranması ilə əsl neft bumu başlandı. Sürətlə genişlənən avtomobil, təyyarə parklarında neftin aşağı temperaturda qaynayan, yüngül karbohidrogenlərlə zəngin olan fraksiyasına daha çox tələbat yarandı. Buna baxmayaraq benzini hələ ki, xam nefti sadəcə qovmaqla alırdılar və çatmırdı, həm də keyfiyyəti yüksək deyildi.

Neft fraksiyalarının birbaşa qovulma ilə benzinə keçməsi üçün yeni çevrilmə proseslərinin axtarışına başlandı. Nəhayət, tədqiqatlar göstərdi ki, nefti 450–550°C-yə qədər bir neçə atmosfer təzyiq altında qızdırdıqda ağır karbohidrogenlər daha yüngüllərə, bir qayda olaraq, doymamış quruluşlu karbohidrogenlərə çevrilir. Bu zaman aromatik və doymuş tsiklik karbohidrogenlər malik olduqları uzun yan zəncirlərini itirirlər. Nəticədə qovma məhsulları karbohidrogenlərin geniş spektrini əhatə edir. Onların əksəriyyətini benzin fraksiyası təşkil edir.

1913-cü ildə amerikalı Uilyam Byerton termiki *krekinqin* (*ing.* "cracking" – "parçalanma" deməkdir) texnologiyasını işləyib hazırladı. Bu metoda əsaslanan ilk sənaye qurğusu 1916-cı ildə "Stendard Oyl" kompaniyası tərəfindən yaradılmışdır. Beləliklə, ucuz ağır fraksiyalar benzin üçün mənbə oldu və "qara qızılın" istifadəsinin effektivliyi artdı. Emal olunmuş neftin 100 litrindən 1909-cu ildə 11 litrə yaxın benzin alınırdısa, 1929-cu ildə bu, 44 litrə çatdı.

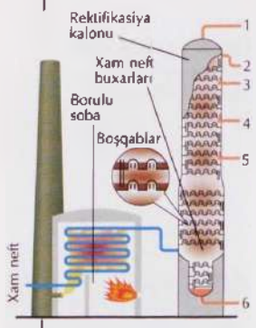
◂ Dubinin qardaşlarının neftayırma zavodu. Maket. Politexnik muzeyi.



Karet kerosin lampası.

Krekinq aparmaq üçün qurğu. Maket. Politexnik muzeyi. Moskva.





Müasir neftayırma qurğusu:
1 – qazlar, C_1–C_4;
2 – nafta, C_4–C_{10};
3 – kerosin, C_9–C_{16};
4 – qazoyl, C_{15}–C_{22};
5 – sürtgü yağları, C_{20}–C_{30};
6 – mazut, asfalt, > C_{25}.

İKİNCİ ADDIM. KATALİTİK KREKİNQ

Daxili yanma mühərriklərinin təkmilləşməsi etibarlı detonasiya davamlılığına malik benzin – kamera daxilində sıxıldıqda partlamayan benzin tələb etdi. Bu göstərici oktan ədədi adlanır ("Qiymətsiz yanacaq" məqaləsinə bax), o nə qədər yüksək olarsa, detonasiya davamlılığı bir o qədər böyük olar. Termiki krekinq zamanı əmələ gələn benzinin oktan ədədi yüksək deyildi və yanacağın çıxımını da artırmaq lazım gəlirdi.

1936-cı ildə franko-Amerika mühəndisi və avto yarışçısı Ejen Qudri (1892-1962) katalizatorda karbohidrogenlərin krekinqini kəşf etdikdən sonra bu məsələ öz həllini tapdı. Belə katalizator tərkibində alüminium-oksid və silisium-oksid qarışıqları olan alümosilikat oldu. Ondan ağır qazoyl və mazutun emalında istifadə etməklə benzinin və yüngül qazoylun çıxımını 80%-ə qədər yüksəltmək olar.

Həm termiki, həm də katalitik krekinqin əsasını mürəkkəb üzvi molekulların daha sadə molekullara parçalanması təşkil etməsinə baxmayaraq, bu zaman baş verən reaksiyalar və alınan məhsullar kifayət qədər fərqlənirlər. Katalitik krekinqdə iri karbohidrogen molekulları təkcə temperaturun təsirilə deyil, həm də katalizator iştirakı ilə hissələrə parçalanır. Ona görə də reaksiya daha aşağı temperaturda (450-500°C) baş verir. Bu zaman termiki katalizdən fərqli olaraq şaxəli quruluşlu karbohidrogen izomerləri daha çox əmələ gəlir, deməli, benzinin oktan ədədi yüksəlir; alitsiklik karbohidrogenlər aromatiklərə çevrilir (neftin aromatikləşməsi adlanan proses baş verir). Katalitik krekinq üsulu ilə alınan benzinin keyfiyyəti və əsasən də detonasiya qabiliyyəti kifayət qədər yüksək olur.



Nikolay Dmitriyeviç Zelinski.

Katalitik krekinqin ilk qurğuları "San Oyl" və "Sokoni-Vakuum" kompaniyaları (ABŞ) tərəfindən yaradılmışdır. 30-cu illərin sonlarında Birləşmiş Ştatlarda, İkinci Dünya müharibəsindən sonra bizim ölkədə (keçmiş SSRİ-də), Avropada bu proses əsas proseslərdən biri oldu.

Əvvəllər krekinqdə katalizator kimi adi təbii gil istifadə olunurdu. Sonra onlar sintetik amorf alümosilikatlarla əvəz olundu və alümosilikatlar 70-ci illərin əvvəlinə qədər istifadə olundu. Daha sonralar isə amorf alümosilikatlar seolit əsaslı amorf yox, kristallik silikatlarla əvəz olundu. İndi belə sənaye katalizatorların 100-dən artıq modifikasiyaları məlumdur. Kristallik alümosilikatlara nadir torpaq elementləri və alüminium-oksid əlavə olunur (bir qayda olaraq, katalizatorun tərkibinə 18-50% seolit, 1,5-4,5% nadir torpaq elementləri, 50%-ə qədər Al_2O_3 daxil olur).

ÜÇÜNCÜ ADDIM. RİFORMİNQ

Nəqliyyatda yüksək keyfiyyətli yanacağın tələb olunması benzin fraksiyalarının "cinsini yaxşılaşdırmaq" üçün daha bir prosesin işlənilməsini stimullaşdırdı. Məlum oldu ki, benzində aromatik karbohidrogenlər nə qədər çox olarsa, onun oktan ədədi bir o qədər yüksək olar.

İrəliyə güclü bir sıçrayışa səbəb olan yeni texnoloji prosesin əsasını 20-ci illərdə N.D.Zelinski tərəfindən kəşf və tədqiq olunmuş, nəcib metal əsaslı katalizatorlar iştirakında doymuş karbohidrogenlərin aromatikləşmə reaksiyası təşkil edir. Platin qrupu metalları əsl möcüzə yaradır: onların iştirakında doymuş karbohidrogenlər yüksək temperaturda izoalkenlərə və tsikloalkanlara (naftenlərə), tsikloalkanlar isə uyğun aromatik birləşmələrə çevrilirlər.

Katalizatorlar hesabına karbohidrogenlər qarışığında aromatik birləşmələrin kütlə payı 10%-dən 60%-ə yüksəldi. Neftin qovulma fraksiyasının belə katalitik emalı prosesi *riforminq* adlanır (*ing.* "reform – "yenidən qurulma" deməkdir).

Katalitik riforminqin ilk sənaye qurğuları 40-cı illərin sonlarında ABŞ-da yarandı. Onlarda molibden və alüminium oksidlərindən ibarət katalizatorlar istifadə olunurdu. İndi isə platin saxlayan katalizatorlardan istifadə olunur, proses isə platforminq adlanır. Platinin ucuz olmamasına baxmayaraq, aromatik birləşmələrin çıxımının yüksək olması bütün xərcləri ödəyir; bundan başqa, platin katalizatoru ən davamlıdır.

NEFT KİMYƏVİ XƏZİNƏDİR

Neft emalının yeni proseslərini axtarmaq yalnız benzinin keyfiyyətini artırmağın tələbi deyil. Əlbətto, neft enerji mənbəyidir, amma həm də o üzvi maddələrin alınması üçün kimyəvi xammal mənbəyidir. Əgər neftin benzinə, kerosinə, mazuta çevrilməsilə neft emalı sənayesi məşğul olurdusa, neft məhsullarından ən müxtəlif maddələrin ayrılması kimya elmi və texnologiyasının – neft kimyasının geniş sahəsinin əsas məsələsi oldu.

Uzun müddət üzvi maddələri heyvan və bitki materiallarını emal etməklə alırdılar. Aromatik üzvi maddələri kömürdən, sirkə turşusu, butadien, benzolu asetilendən, asetilenin özünü isə kalsium-karbiddən, kalsium-karbidi isə təbii kalsium-karbonatdan alırdılar. Amma xammal mənbəyi çox deyildi, metodun özü isə sadəliyi və effektivliyi ilə seçilmirdi. Halbuki boyaqların, həlledicilərin, dərmanların, rezinin, sabunun alınması üçün isə daha çox xammal tələb olunur və buna yalnız neft kifayət edə bilər.

İlk neft kimyəvi istehsalın yaranma tarixini bilmək maraqlıdır. Termiki kre-

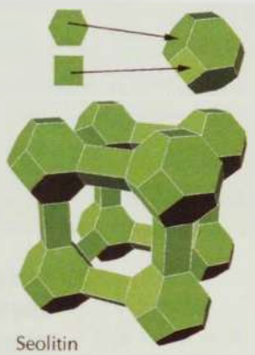


Riforminq qurğusu.

"QAYNAYAN DAŞLAR"

Seolitlər (*yun.* "seo" – "qaynayıram" və "litos" – "daş" deməkdir) qeyri-adi katalizatorlardır. Onlar kimyəvi nöqteyi-nəzərindən karkas quruluşlu kristallik silikatlardır ki, tərkibində silisiumla yanaşı alüminium olur. 1756-cı ildə İsveçrə mineraloqu Aksel Kronstedt bazaltda yeni mineral kəşf etdi. Bu mineral qızdırıldıqda su buxarı itirir və ona görə də onu "qaynayan daş" adlandırdılar. Bundan sonra kimyaçılar müxtəlif sintetik seolitlər almağı öyrəndilər.

Seolitlərin əsas "tikinti blokları" $[SiO_4]$ və $[AlO_4]$ tetraedrləridir. Burada hər bir silisium və alüminium atomları dörd oksigen atomu ilə əhatə olunur. Qonşu tetraedrlər öz aralarında ümumi oksigen atomu ilə dörd-, beş-, altı- və səkkizüzlü həlqələrdə, kub, heksoqanal prizmada birləşərək seolit karkası əmələ gətirir. Rütubətli havada hidroliz nəticəsində güclü polyar O–H rabitəli Al–OH fraqmentləri əmələ gəlir. Bu zaman seolit qəfəsi H^+ ionlarını itirə bilər. Buna görə də alümosilikatlar kimi seolitlər də turşu xassəsinə malikdir. Onları hətta "bərk turşular" adlandırırlar. Karbohidrogenlərin krekinqi şəraitində seolitin "turşu" protonu ikiqat rabitəli karbon atomuna birləşir. Əmələ gələn aktiv karbokationlar yenidən qruplaşır və digər karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu elə katalitik krekinq prosesidir.



Seolitin quruluşu.

Seolit karkasının daxilində o qədər böyük boşluqlar var ki, burada yalnız metal kationları deyil, həm də su molekulları və hətta iri üzvi molekullar da yerləşə bilir. Boşluqların hüdudları karkas "pəncərələrinin" ölçüsü ilə məhdudlaşır. Onlar deşiklərindən ölçüləri pəncərələrindən kiçik olan molekullar keçə bilən ələk rolunu oynayır. Nəticədə seolit yalnız belə molekulları "tanıyan" katalizator kimi iştirak edir. Qalanları onun iştirakında qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Bu isə seolitlərin kimyəvi çevrilmədə tətbiqinin qeyri-adi imkanlarını üzə çıxarır.

TULLANTILAR VƏ GƏLİRLƏR

"Benzindən necə yaxa qurtarmaq olar?" Bu sual bizim günlərdə qəribə olduğundan da artıq səslənir. Axı bir neçə nəsil kimyaçı neftdən daha çox miqdarda yüngül neft almaq üzərində çalışırlar. Amma həmişə belə olmurdu.



Neft mədənlərində yanğın. Bakı. 1909-cu il.

Daxili yanma mühərriklərinin hər yerə yayılmasına qədər neft emalının əsas məhsulu işıqlandırıcı kerosin və sürtgü yağları idi. Benzin istehsalı minimuma endirildi. Sadəcə olaraq ona yer tapılmırdı. Benzin kerosinə nisbətən daha ucuzdur və çox asan alışır. Ona görə də onu işıqlandırma üçün istifadə etmək olmaz. Onun yalnız az miqdarı parçaların kimyəvi təmizlənməsi üçün istifadə olunur. Benzin uzun müddət ziyanlı və təhlükəli "tullantı" kimi hesab olunurdu. Onun istehsalı istəmədən artırdı: belə ki, kerosin daha böyük miqdarda tələb olunduğundan neftin ildən-ilə hasilatı artırdı. Rusiyada 1865-ci ildə 1 mln, 1880-ci ildə 31 mln, 1895-ci ildə isə 350 mln puddan çox neft hasil olunmuşdur. Həmin dövrdə dünyada Rusiya ilə yanaşı əsas neft istehsalçılarından olan ABŞ-da da eyni dinamika müşahidə olunurdu.

Benzindən kim necə bacarırdısa yaxa qurtarırdı. Hələ XIX əsrdə ətraf mühitin qorunması haqqında ciddi qanunlar olmadığına görə sənayeçilər benzini çaya və dənizə axıdırdılar. Bu olduqca təhlükəlidir: neftdən fərqli olaraq, benzin suyun səthində də yana bilər. Onun üçün dərin xəndək və quyu qazmaq baha idi. Yalnız bir üsul qalırdı – onu yandırmaq. Ona görə də neft emalı zavodlarının yaxınlığında gündüz və gecə benzin yanğınları baş verirdi. Tək Qroznı şəhərində 1902-ci ildə 70 min tona yaxın benzin yandırılmışdı.

Amma tezliklə benzinin layiqli istehlakçısı – avtomobil tapıldı. 1910-cu ildə benzin neft emalının ən vacib məhsuluna çevrildi. Tədricən kerosin lazımsız tullantıya çevrilirdi: elektrik işıqlandırıcılar yayıldıqca ona tələbat azalırdı. Daha bir neçə il keçdikdən sonra benzinin istehsal həcmi onun tələbatından az oldu və yanacağın qiyməti sürətlə artmağa başladı. Məs., Amerikada 1913-cü ildə bir qallonun (3,8 litr) qiyməti 1910-cu ilə nisbətən 10 sentdən 30 sentə qalxdı. İlk benzin böhranı yarandı. 1913-cü ildə neftin sənaye krekinqi tətbiq olunduqdan sonra böhran dayandırıldı. Bu kəşfə görə Amerika kimyaçısı Uilyam Byorton patent aldı.

Byorton öz əməkdaşları ilə hələ 1910-cu ildə benzinin çıxımını artırmağın mümkünlüyünü öyrənməyə başlamışdı. İlk vaxtlarda neft buxarları atmosfer təzyiqində krekinqə uğradılmışdır, amma bu zaman kiçik çıxımla aşağı keyfiyyətli məhsul alınmışdır. Qaz fazalı krekinqi katalizatorlar, məs., alüminium-xlorid iştirakında apardıqda işlər nisbətən düzəldi. Buna baxmayaraq ikiillik intensiv səylər gözlənilən nəticələr vermədi. Bundan sonra maye nefti krekinqə uğratmaq qərara alındı. Byorton buna könülsüz yanaşdı, çünki krekinqdə nefti 5 atm-ə yaxın təzyiqdə yüksək temperatura (350-450°C) qədər qızdırmaq tələb olunurdu, bu isə çox təhlükəli əməliyyat sayılırdı.

Həcmi 100 qallon olan kiçik neft emalı aparatlarındakı təcrübələr uğurlu idi. Bundan sonra tədqiqatları 6 min qallona hesablanmış qurğulara keçirdilər. Konstruksiya və materialların natamam olmasına görə pərçimlərlə bərkidilmiş yerlərdən tez-tez neft axırdı. Sınaq işləri üçün tutulmuş fəhlələr azca nasazlıqlar vaxtı təhlükəli yerdən tez uzaqlaşırdılar.

Təhlükəsizlik problemlərinin həll olunması və konstruksiyanın yaxşılaşdırılması üçün kifayət qədər güc sərf etmək tələb olunurdu. Nəhayət, 1913-cü ildə nəinki yüksək çıxımlı, həm də sərfəli qiymətlə benzin alındı. 1914-cü ildə Byorton krekinq prosesini təkmilləşdirdiyinə görə ikinci patent aldı. Bəzi neft növlərindən əvvəllər mümkün olandan iki dəfə çox – 60%-ə qədər benzin almaq mümkün oldu.

1915-ci ildə Byorton qurğusunun məhsuldarlığı ABŞ-da istehsal olunan benzinin miqdarına və qiymətinə hiss olunacaq dərəcədə təsir etdi. 1922-ci ildə artıq 1600 belə qurğu işləyirdi. Onlar gündə 2 mln qallon benzin verirdi.

Ədalət naminə qeyd etmək lazımdır ki, hələ 1891-ci ildə Rusiya mühəndisləri V.Q.Şuxov və S.Qavrilov təzyiq və yüksək temperatur təsirilə ayrı-ayrı fraksiyalara ayıran neft emalı qurğuları üçün patent aldılar. Bu qurğu faktiki olaraq dünyada maye neftin krekinqi üçün ilk qurğu idi. Amma həmin dövrdə yeni üsulla alına bilən məhsullara tələb yox idi, ona görə də bu kəşf tələb olunmamış kimi qalırdı. Təəccüblü deyil ki, məhz maşınqayırma sahəsində lider olan ABŞ-da benzinin yeni üsulla istehsalına dərhal başlandı. SSRİ-də neft krekinqinin ilk sənaye qurğusu yalnız 1929-cu ildə Bakı şəhərində qurulmuşdur. Amerikanların krekinq qurğusunun kəşfini iyirmi beş il qabaqlayan Şuxovun üstünlüyü 1922-ci ildə ABŞ-da Ali Məhkəmə tərəfindən bu məsələnin birinciliyinə iddia edən iki Amerika kompaniyası arasındakı münaqişəni həll edərkən qəbul edilmişdir.



Vladimir Qriqoryeviç Şuxov (1853-1939).

Şuxovun həmin patenti haqqında indi yalnız mütəxəssislər bilir. SSRİ Elmlər Akademiyasının fəxri üzvü, Əmək Qəhrəmanı Vladimir Qriqoryeviç Şuxova digər işləri geniş şöhrət qazandırdı. O, 1896-cı ildə davamlılıqla yüngüllüyün və tikintinin sadəliyinin vəhdəti olan hiperboloid şəklindəki qüllənin konstruksiyasına görə patent (həmin vaxt üstünlük belə adlanırdı) aldı. Rusiyada çoxlu belə qüllələr, həmçinin su qüllələri quruldu. Ən məşhur qüllə Moskvada Şabalovka küçəsindəki hündürlüyü 148,3 m olan qüllədir. O, 1921-ci ildə tikilmişdir və radioverilişlərinin ötürülməsi üçün istifadə olunmuşdu, 1938-ci ildən isə televiziya qülləsidir. 1973-cü ildən etibarən Rusiyanın milyonlarla sakini "Şabalovka"dan verilən televerilişlərə baxır.

kinqin kənar məhsullarının sadəcə olaraq atmosferə tullanan və ya yandırılan propilen və etilenin tətbiqini tapmaq vacib idi. Bax bu propilendən 1920-ci ildə "Stendard Oyl" Amerika kompaniyası üzvi həlledici kimi istifadə olunan izopropil spirtini istehsal etdi. Bu elə ilk neft-kimyəvi məhsul oldu.

Etilen əsasında ilk istehsal 1923-cü ildə yarandı. Onda Amerikanın digər "Yunion Karbayd" kampaniyası etilenqlikol $HOCH_2CH_2OH$ və dixloretan CH_2ClCH_2Cl, bir neçə il sonra etilenxlorhidrin $HOCH_2CH_2Cl$ və ondan polietilenoksidin $(-OCH_2CH_2-)_n$ sintezi üçün ilk məhsul – etilenoksid $CH_2(O)CH_2$ kimi həlledicilər alınır.

Neft emalı proseslərinin müxtəlif məhsulları müasir üzvi sintez sənayesi üçün əla xammal oldu. Karbohidrogenlər əsasında alınan məhsulların çeşidləri çox zəngindir: sintetik liflər, kauçuk, plastmas monomerləri, yuyucu maddələr, həlledicilər, partlayıcı maddələr, bitki ziyanvericilərinə qarşı dərmanlar, dərman maddələri və müasir insan həyatının sadəcə onlarsız mümkün ola bilmədiyi çoxlu digər maddələr və s.

* * *

Neftin əsas kütləsi (90%-dən çoxu) yanacaq kimi, yalnız 10%-ə yaxını kimyəvi emala sərf olunur. Axı onun ehtiyatları da o qədər çox deyil. Təbii qaz və daş kömürün də daxil olduğu ümumi karbon saxlayan sənaye xammalının ümumi həcminin yalnız 3%-ni "qara qızıl" tutur. Ona görə də XXI əsrdə kimyaçı-texnoloqlar qarşısında neftin yanacaq kimi deyil, kimyəvi xammal mənbəyi kimi tətbiqini genişləndirmək məsələsi durur. Neftdən alınan yanacağın harda mümkündürsə, qaz və ya kömürlə əvəz olunması qiymətli mayenin düşüncəsiz istehsalından imtina üsullarından biridir. Burada D.İ.Mendeleyevin bu sözünü necə yada salmayaq: "Neft yanacaq deyil. Kağız pulu da yandırmaq olar!"



Neft və qaz hasilatı dünyanın bir çox ölkəsinin əsas energetikasıdır.

QİYMƏTLİ YANACAQ

Detonasiya – yanacağın xarakterik səslə baş verən və mühərrikin tez sıradan çıxmasına səbəb olan partlayışlı alışmasıdır. Detonasiya zamanı alov axını 2-2,5 km/san sürətlə yayıldığı halda, yanacağın silindrdə normal yanması zamanı yalnız 15-60 m/san ilə yayılır.

Müasir sivilizasiya üçün yanacaq canlı orqanizmlər üçün qida kimidir. İlk tarixi yanacaq növü oduncaq idi, yalnız XVII əsrin əvvəllərindən daş kömür çıxarılması başlandı. Neft məhsullarından motor yanacağı kimi istifadə olunmağa XIX əsrin sonlarında, alman mühəndisi Nikolaus Avqust Ottonın (1832-1891) 1876-cı ildə ilk daxili yanma mühərrikini ixtira etdikdən sonra başlanır. Digər alman mühəndisi Qotlib Daymler (1834-1900) 1883-cü ildə yanacağın mühərrikə verməmişdən qabaq hava ilə qarışması üçün xüsusi qurğu – karbüratoru ixtira etdi. Nəticədə benzinlə işləyən yüksək gedişli yüngül mühərrik yaradıldı. Rudolf Dizel (1858-1913) 1897-ci ildə onun adı ilə bağlı olan Dizel mühərrikini kəşf etdi. 1939-cu ildə Almaniyada aviasiya tarixində yeni era açan turboreaktiv mühərrik kəşf olundu.

OKTAN VƏ SETAN ƏDƏDİ

Daymler və Dizel mühərriklərinin prinsipial müxtəlif quruluşlu olmalarına görə benzin və dizel yanacaqlarına əks tələblər qoyulur.

Daxili yanma mühərriklərində yanacaq və hava qarışığı silindrdə sıxılan zaman alışmamalıdır. Əgər bu baş verirsə, *detonasiya* baş verir.



Qədim avtomobil. XX əsrin 10-cu illəri.

Benzinlərin detonasiyaya qarşı davamlılığı ilk dəfə olaraq Amerika mühəndisi Q.Rikardo tərəfindən 1921-ci ildə təsdiq edilmişdir. O, ilk dəfə olaraq benzinlərin detonasiya qabiliyyətləri üçün şkala təklif etmişdir.

30-cu illərin əvvəllərində ən yüksək detonasiya qabiliyyətinə malik olduğuna görə izooktan (2,2,4-trimetilpentan) standart kimi qəbul olunmuşdur. Bu birləşməni normal quruluşlu heptanla (o detonasiyaya çox meyillidir) müxtəlif nisbətdə qarışdırmaqla hər bir nümunənin detonasiya qabiliyyəti ölçülürdü. Verilmiş benzin növünün *oktan ədədi* ədədi qiymətcə standart təcrübə şəraitində tədqiq olunan yanacaqla eyni detonasiya qabiliyyətinə malik olan izooktan və *n*-heptan qarışığındakı izooktanın həcm payına bərabərdir. Oktan ədədi 100-dən böyük ola bilər (əgər benzin detonasiyaya qarşı təmiz izooktandan daha davamlı olarsa).

Əgər benzin üçün onun hava ilə qarışığının hətta yüksək dərəcədə sıxılması zamanı alışmaması vacibdirsə, əksinə, dizel yanacağı üçün onun silindrdə alışması vacibdir. Müxtəlif dizel yanacağı növlərinin alışma xassələrini xarakterizə etmək üçün *setan ədədindən* istifadə olunur. Verilmiş yanacağın və setan karbohidrogeni ilə (heksadekan $C_{16}H_{34}$, t_{qay} = 287°C) α-metil naftalin (t_{qay} = 245°C olan maye) qarışığının alışma qabiliyyətlərini müqayisə etməklə, setan ədədini təyin edirlər.

Setan ədədi setanın qarışıqdakı faizlə miqdarına uyğun gəlir: o nə qədər böyük olarsa, sıxılma zamanı yanacaq tez alışar.

Yanacaqda şaxələnməmiş doymuş karbohidrogenlər nə qədər çox, şaxələnmiş və aromatiklər nə qədər az olarsa, onun öz-özünə alışma və detonasiya qabiliyyəti bir o qədər yüksək olar.

Avtomobillərin benzin çənləri neft emalının müxtəlif proseslərində ayrılmış benzin fraksiyaları qarışığı ilə doldurulur. Benzinin əsas komponentləri birbaşa qovulma benzini ilə yanaşı katalitik və termik krekinq və riforminq prosesləri nəticəsində alınan fraksiyalardır (“Neft. Metamorfozlar” məqaləsinə bax). Bu fraksiyaların oktan ədədi bir qayda olaraq 90-dan çox olmur.

Ona görə də avtomobil benzininə xüsusi sənaye reaksiyaları gedişində alınan yüksək oktanlı yeni komponentlər əlavə olunur.

Məs., aşağıdakı reaksiyada qarışığın oktan ədədi 70-75-dən 92-yə qədər artır:

$$n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow (C_2H_5)_2CHCH_3 + (CH_3)_2CHC_3H_7 + (CH_3)_2CHCH(CH_3)_2.$$

Karbohidrogen zəncirinin uzanması ilə oktan ədədini 105-ə qədər artırmaq olar.

Bütün bu komponentləri qarışdırmaqla tələb olunan oktan ədədli benzin almaq olar.

MƏQSƏD = KEYFİYYƏT + UCUZLUQ

Benzinlərin oktan ədədlərinin artırılması problemini xüsusi əlavələr etməklə (onları antidetonasiya əlavələri adlandırırlar) həll etmək olar. Belə ki, 1 kq izooktana 0,82 q qurğuşun tetraetil əlavə etsək, benzinin oktan ədədi 110-a yüksələr. Bu maddənin (*etil mayesi*) çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, onun yanması zamanı yüksəkzəhərli qurğuşun birləşməsi əmələ gəlir və onun böyük hissəsi tullantı qazı ilə atmosferə tullanır. Bu səbəbdən əksər ölkələrdə qurğuşun-tetraetilin istifadəsi qadağan olunmuşdur.

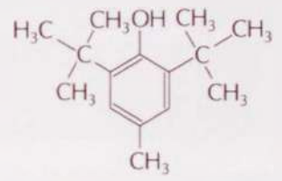
İndi benzinlərin oktan ədədini artırmaq üçün əsas əlavələr oksigenli birləşmələrdir – etil spirti, *tret*-butil spirti $(CH_3)_3COH$, metil-*tret*-butil efiri $(CH_3)COCH_3$, metil-*tret*-amil efiri $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$. Bu birləşmələrin oktan ədədi yüksəkdir (məs., $(CH_3)_3COCH_3$-də 120-yə bərabərdir), onların özləri və yanma məhsulları (su və karbon qazı) az zəhərlidir.

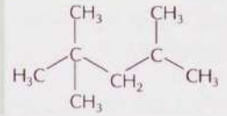
YANACAQLARA QOYULAN TƏLƏBLƏR

Mühərrikin növünə uyğun olaraq müəyyən oktan ədədinə malik olması tələbindən başqa, yanacaqlar bir neçə digər vacib tələblərə də cavab verməlidir. Bunlardan ən birincisi onun fraksiya tərkibidir, yəni benzində müxtəlif qaynama temperaturuna malik olan ayrı-ayrı fraksiyalar var. Mühərrikin işə salınması, qızdırma müddəti, yanacağın tam yanması fraksiyanın tərkibindən asılıdır.

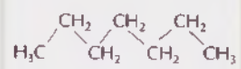
Benzinin sənaye istehsalında onda həm yüksək oktan ədədinə, həm də yüksək doymuş buxar təzyiqinə malik olan xətti və şaxələnmiş butan qazları həll edilir.

Daha bir tələb onun kimyəvi davamlılığıdır. Benzinə saxlama müddətində davamlılığını artırmaq üçün xüsusi birləşmələr – antioksidantlar əlavə olunur. Onların təsiri aktiv radikalları azaktivlərə keçirməklə oksidləşmə prosesini ləngitməyə əsaslanır. Misal kimi, 2,6-di-*tret*-butil-*n*-krezolu göstərmək olar:

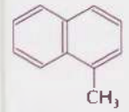




2,2,4-trimetilpentan (oktan ədədi 100).



n-heptan (oktan ədədi 0).



α-metilnaftalin.

Etil mayesi – qurğuşun-tetraetilin C_2H_5Br etilbromiddə məhluludur. Onun yanması zamanı qurğuşun uçucu qurğuşun-bromidə $PbBr_2$ (t_{qay} = 370°C, $t_{ər}$ = 893°C) çevrilir.

Benzində qurğuşun-tetraetilin olmasını Kimştedtin adını daşıyan vəsfi reaksiyanın köməyilə müəyyən etmək olar. Bir neçə damcı benzini filtr kağızına töküb qurudurlar. Onu hidrogen-bromid və ammonium-bromidlə işlətdikdə qurğuşun-sulfid əmələ gəlir və filtr kağızında intensiv qara rəng görünür.

MÜTTƏFİQLƏRİN MÜHARİBƏNİ UDMASINA FRANSIZ KİMYAÇISI NECƏ KÖMƏK ETDİ

İkinci dünya müharibəsini həm də "motorlar müharibəsi" adlandırırlar. Motorlar – tanklar, özüyeriyən toplar, təyyarələrdir. Onların çalışması üçün yanacaq tələb olunur. Almaniyanın və onun müttəfiqlərinin məğlub olmasında yanacaq çatışmaması müəyyən rol oynadı. Amma antihitler koalisiyası daha keyfiyyətli benzinə malik idi. Onların aviasiya benzinlərinin oktan ədədləri 100-dən az olmadığı vaxtda, düşmənlərdə 87-90-dan böyük deyildi.

Fərqin kiçik görünməsinə baxmayaraq, təyyarəçilər bunu tamamilə qiymətləndirirdilər: yüksəkoktanlı yanacaq uçuş zamanı və yüksəkliyə qalxmaq üçün mühərrikin gücünü 30% yüksəltməyə; yanacaq sərfini 20% azaltmağa və uçuş məsafəsini o qədər artırmağa; faydalı yükdaşımanı 25% artırmağa (bu yüklər bombalar, mərmilər, əlavə silahlardır); maksimal sürəti 10%, hündürlüyü 12% yüksəltməyə imkan verirdi. İngilis naziri Devid Lloyd Corcun qeyd etdiyi kimi, ingilis təyyarəçilərində 100 markalı benzin olmasaydı, onun ölkəsi 1940-cı ildəki "Britaniya uğrunda" hava döyüşündə qalib gələ bilməzdi.

Bu yanacağın kütləvi istehsalına XX əsrin 30-cu illərinin axırlarında ABŞ-da başlanıldı. Həmin dövrdə sənaye Ejen Qudrinin kəşf etdiyi neft emalı proseslərinə çevrilmişdi. O, 1892-ci ildə Paris yaxınlığında anadan olmuş, 1911-ci ildə xüsusi mühəndis-mexanik sənətinə yiyələnmişdi. Qudrinin hobbisi motoyarış idi. Belə ki, o keyfiyyətli benzinin qədrini bilirdi. Qudri yüksək temperaturda neftin katalitik krekinqinin tədqiqinə uğurla başladı. O, digər kimyaçıların qarşılaşdığı problemləri həll edə bildi. İş burasındadır ki, katalizatorlar əsas işləri uzun karbohidrogen zəncirlərinin daha qısalarına parçalanması və onların quruluşunun dəyişməsi (izomerləşmə prosesi) ilə yanaşı, əlavə proseslərin getməsinə səbəb olurlar. Nəticədə, xırda dispers şəkilli sərbəst karbon tozu – duda əmələ gəlir. Bununla katalizatorlar özlərini məhv edirlər: duda onların səthinə nazik qatla yığılır, katalizatorun aktivliyini tədricən azaldır və sonda onu tam sıradan çıxarır. Qudri reaktora duda ilə katalizatoru "yandıraraq" birgə çıxaran havanın fasiləsiz olaraq üfürülməsini təklif etdi.

Qudri 1930-cu ildə ABŞ-a köçdü. Tədqiqatları davam etdirmək və irimiqyaslı istehsalı tənzimləmək üçün xeyli pul lazım idi. Ancaq Amerikanın əksər qabaqcıl neft kompaniyaları Qudrinin təklifinə tam laqeydliklə baxdılar. Gördüyümüz kimi, yeni elmi-texniki kəşflərin tətbiqində çətinliklərlə təkcə bizim tədqiqatçılar rastlaşmırlar. Nəhayət, Qudri "Vakuum Oyl" kompaniyası ilə birgə katalitik krekinqin işlənilməsi üçün razılığa nail oldu. Birinci təcrübələr ümidverici oldu. Nəticədə, Qudri, onun fransız həmkarları və "Vakuum Oyl" kompaniyası tədqiqatçının şərəfinə adlandırılan yeni "Qudri-proses" korporasiyasını yaratdılar.

Qudri ona ayrılan 6 mln dolları tezliklə xərclədi. Təcrübələri davam etdirmək üçün yeni maliyyə mənbələri axtarmaq lazım idi. Qudri 1933-cü ildə "San Oyl" kompaniyası ilə razılıq imzaladı və onların mühərrikləri ilə iki ildən artıq birgə işlədi; 2 mln dollardan çox vəsait xərclədi, amma əbəs yerə yox. 1936-cı il iyunun əvvəllərində sutkada 2 min barel istehsal edən yarımsənaye qurğusu fəaliyyətə başladı (*ing.* "barrel" – "çən" deməkdir). Belə ki, nə vaxtsa mayelərin və dənəvər məhsulların ölçülməsində istifadə olunan çənlər müxtəlif olduğundan barellər də müxtəlifdir. Xam neft və neft məhsulları üçün xüsusi barel Britaniyada 159 litr, ABŞ-da 139 litrə bərabərdir.

Qudrinin təcrübi qurğusunun əsas xüsusiyyəti onun yarım fasiləsiz tsikllə işləməsidir: o bir neçə reaktorlardan ibarət idi, onlardan biri çalışanda, digəri katalizatorun bərpa olunması (regenerasiyası) üçün hava ilə üfürülürdü. Qurğunun uğurlu işi artıq on aydan sonra gücü sutkada 15 min barel benzin olan tam miqyaslı zavodun fəaliyyətə düşməsinə imkan verdi. Bu əsl qələbə idi: digər kompaniyalar da öz müəssisələrində belə qurğular qurmaq istəyirdilər. 1939-cu ildə, İkinci Dünya müharibəsi ərəfəsində onların ümumi istehsalı sutkada 220 min barelə çatdı. 1940-cı ildə Qudri təbii gili daha məhsuldar stefik alümosilikat katalizatoru ilə əvəz etməklə reaktorların işini yaxşılaşdırdı. Nəticədə, "Qudri benzini"nin oktan ədədi 82-yə bərabər oldu, digər kompaniyaların ən yaxşı aparatlarında oktan ədədi 72-dən böyük deyildi. Məhz Qudri qurğularından alınan benzin həmin dövrdə oktan ədədinin eşidilməyən qiymətinə – 100 və daha yüksək olan yeni yüksək keyfiyyətli yanacağın geniş miqyasda alınması üçün əsas oldu.

Amma bu benzin həmin dövr üçün tam defisit idi. Onu aviasiya benzininə (o da öz növbəsində məhdud həcmli yüksək keyfiyyətli benzindən alınırdı) xüsusi qiymətli komponentlər – qurğuşun tetraetil $Pb(C_2H_5)_4$, izooktan, izopentan və digər maddələr əlavə etməklə alırdılar. Qudri tərəfindən təklif olunmuş metod "benzin-100"-ün alınması üçün lazım olan qiymətli əlavələrin miqdarını azaldırdı. Qudri prosesi əsasında işləyən qurğular artıq 1941-1942-ci illərdə antihitler koalisiyası ölkələrinin bütün aviasiya benzininin 90%-ni verirdi. 1944-cü ildə onların istehsalı maksimuma çatdı – sutkada 373 min barel. Yalnız 1942-ci ildə Şimal dəniz yolu ilə İngiltərədən SSRİ-yə digər yüklərlə yanaşı, 42 min ton aviasiya benzini göndərilmişdir.

Qudrinin əməyi Amerika hökuməti tərəfindən layiqincə qiymətləndirildi: ABŞ müharibəyə qoşulandan az müddət sonra o, Amerika vətəndaşlığı aldı. Bu onu göstərir ki, ABŞ-ın müdafiə qabiliyyətində xarici mənşəli şəxsin böyük əməyi olmuşdur.

Müharibədən sonra Qudri ətraf mühitin qorunması, havanın mühərriklərdən çıxan qazlarla çirklənməsi problemləri ilə məşğul olmuşdur. O bununla ömrünün axırına kimi – 1962-ci ilə kimi məşğul oldu. Qudri yanmamış karbohidrogenlərin atmosferə tullanmasını azaltmaq üçün yanacağı daxili yanma mühərriklərində tam yandırmağı təklif etmişdir. O, sintetik kauçuk almaq üçün butadienin katalitik istehsal üsulunu işləyib hazırladı və bir sıra kəşflər etdi. Jurnalistlər Qudriyə həsr etdikləri çoxlu nəşrlərində onu "Mister Kataliz" adlandırmışlar.



MÜXTƏLİF BENZİNLƏRİN OKTAN ƏDƏDİ

Birbaşa qovulmuş benzin	40–70
Termiki krekinq benzini	70–75
Katalitik krekinq benzini	80–90
Riforminq benzini	80–90

Aktiv radikalın OH-qruplarındakı hidrogen atomlarını ayırmaqla qeyri-aktiv radikala çevirmək və zəncirvari oksidləşmə reaksiyanı qırmaq olar.

• • •

Mürəkkəb təkrarolunmaz qoxulu bahalı ətir ilə benzindoldurma avtomobil çənlərinə doldurulan xarakterik (özünəməxsus) iyli yağlı sarımtıl mayeni müqayisə edin. İlk baxışdan elə alınır ki, ətriyyatın şah əsəri diqqətli nəfis işdirsə, benzin isə yalnız yüksək tonlu kimya sənayesi məhsuludur. Əslində, adi benzin kompozisiya mürəkkəbliyinə görə yaxşı ətir ilə müqayisə oluna bilər, amma müasir cəmiyyət tərəfindən yanacağın keyfiyyətinə, dəyərinə, ekoloji təmizliyinə qoyulan tələblər dünyada yüzlərlə kimyəvi laboratoriyaların işini stimullaşdırır. "Britiş Petroleum", "Şell", "Şevron" hər il daha müasir, təbiət üçün təhlükəsiz antidetonasiya aşqarlarının, yeni unikal yanacaq kompozisiyalarının axtarışına milyonlarla dollar xərcləyir. Amma Yerdə neft ehtiyatlarının tükənəcəyi gün uzaqda deyil. Kimyaçılar qarşısında mürəkkəb bir məsələ durur – olanları ağılla necə işlətmək və sonra isə nə ilə əvəz etmək olar.



◄ Sintez kauçuk zavodu.

BENZİNİN TƏRKİBİNDƏ OLAN BƏZİ ZƏHƏRLİ MADDƏLƏR

Maddə	Havada maksimal yol verilən qatılığı, mq/m³
Doymuş karbohidrogenlər	300
Toluol	50
Etilbenzol	50
Benzol	10
Qurğuşun-tetraetil	0,005

ÜZVİ DÜNYANIN NƏHƏNGLƏRİ – POLİMERLƏR



Bu marka (AFR, 1971-ci il) nitrosellülozun K.F.Şyonbeyn tərəfindən kəşf olunmasının 125 illiyinə həsr olunmuşdur. 38 il sonra ondan ilk süni polimer lif alınmışdır.

Quruluş və xassələrinə görə fərqlənən üzvi maddələr arasında daha bir sinif – *polimerlər* (*yun.* "poli" – "çox" və "meros" – "hissə" deməkdir) xüsusi yer tutur. Hər şeydən əvvəl bu maddələr üçün nəhəng molekul kütləsi – on mindən milyonlara qədər atom kütlə vahidi xarakterikdir, ona görə də onları çox vaxt *yüksəkmolekullu birləşmələr* (qısaca YMB) adlandırırlar.

Molekulyar nəhənglərə, məs., vacib təbii birləşmələr (zülallar, nuklein turşuları, polisaxaridlər), sintetik materiallar (polietilen, polivinilxlorid, kauçuk və s.) daxildir. Ona görə də YMB bioloji proseslərdə və insanın praktik fəaliyyətində vacib rol oynayır.

Üzvi polimerlər *aşağı molekul kütləli* maddə molekulları qalıqlarının (*monomerlər*) öz aralarında birləşərək, dəfələrlə təkrar olunması ilə elementar həlqələrdən qurulmuşlar. Makromolekulun uzunluğu monomer həlqəsinin sayının orta qiymətilə, polimerləşmə dərəcəsilə ifadə olunur.

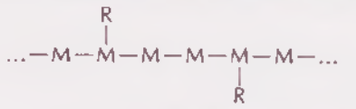
Polimerlər xətti, şaxələnmiş və torşəkilli quruluşlu ola bilər. Əgər monomer həlqəsini şərti olaraq M ilə işarə etsək, xətti quruluşlu makromolekulu belə olar:



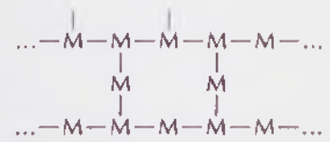
Belə qızdırılmış cisimlərdən plastik şüşə qablar üfürülür.

...—M—M—M—M—M—M—...

Bu halda hər bir elementar həlqə yalnız iki qonşusu ilə birləşir və şaxələnməmiş zəncir əmələ gəlir. Makromolekulların əsas zənciri qısa şaxəli ola bilər və onda bu qayda ilə qurulmuş polimerlər şaxələnmiş olar:



Torşəkilli polimerlərdə (tikilmiş) uzun xətti zəncirlər bir-birilə daha qısa köndələn (eninə) zəncirlərin vahid torunda birləşirlər:



Əgər monomer molekulu qeyri-simmetrikdirsə ($CH_2=CH-X$, burada X – əvəzedicidir), onda müntəzəm və qeyri-müntəzəm polimerlər əmələ gələ bilər. Müntəzəm polimerdə ya "baş quyruğa":

$$—CH_2—CHX—CH_2—CHX—,$$

ya da "baş-başa" birləşə bilər:

$$—CH_2—CHX—CHX—CH_2—.$$

Polimer makromolekulları müxtəlif monomer qalıqlarından qurula bilər; belə tipli YMB sopolimerlər adlanır. Bu zaman ayrı-ayrı həlqələrin növbələşməsindən asılı olaraq müntəzəm və qeyri-müntəzəm quruluşlu ola bilər:

...—M—M—M—M—M—M—..
müntəzəm polimer

...—M—M—M—M—M—M—..
qeyri-müntəzəm polimer

YMB-lər mənşəyinə görə təbii – biopolimerlər (məs., nişasta və sellüloz) və sintetik (polietilen, polistirol və s.) olurlar.

Təbii polimerlər bitki və heyvan orqanizmlərinin hüceyrələri tərəfindən sintez olunur, sintetik polimerləri isə insanlar təbii qazın, neftin, daş kömürün emal məhsullarından almağı öyrənmişlər.

Polimerlər amorf və ya kristal ola bilər. Yüksək molekullu birləşmələrin kristallaşması üçün molekulyar zəncirin kifayət qədər uzun hissələrinin nizamlı düzülüşü vacibdir.

Yüksək molekullu birləşmələr dəqiq ərimə temperaturuna malik deyillər. Qızdırıldıqda əksər polimerlər ərimir, yalnız

yumşalırlar. Bu isə onlardan plastik deformasiya – presləmə, sıxılma, tökmə ilə müxtəlif məmulatları formalaşdırmaq olur. Belə polimerlər plastik kütlələr adlanır (plastmas, plastika). Plastmaslar kiçik sıxlıqlı olur, onlar ən yüngül metallardan belə (maqnezium, alüminium) yüngüldür və ona görə də qiymətli konstruksiya materialları sayılır. Bəzi plastiklər davamlılığına görə isə demək olar ki, bütün metalları qabaqlayır. Onlar hidrogen və oksigenə, turşu və qələviyə qarşı davamlı ola bilərlər. Adətən, plastmaslar dielektrikdirlər (elektrik cərəyanını keçirmirlər) və onların ayrı-ayrı növləri müasir texnikada istifadə olunan ən yaxşı izolyasiya materialıdır.

POLİMERLƏŞMƏ NƏDİR VƏ O NECƏ BAŞ VERİR

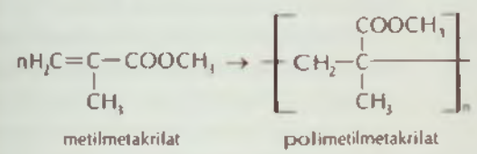
Doymamış karbohidrogenlərin – alken və dienlərin əsas kimyəvi xassələrindən biri onların molekullarının bir-birilə uzun zəncirdə birləşmə qabiliyyətidir. Bu proses ikiqat rabitələrin qırılması ilə baş verir və *polimerləşmə* adlanır:

$$nR—CH=CH_2 \rightarrow +CHR—CH_2+_n$$

Doymamış birləşmələrin polimerləşməsi mexanizmdən asılı olaraq radikal və ya ion polimerləşməsi ola bilər. Radikal polimerləşməyə qızdırıldıqda sərbəst radikallara parçalanan maddələr (onlar təşəbbüskarlar adlanır) səbəb olur ("Dəlisov

ÜZVİ ŞÜŞƏ OLA BİLƏRMİ?

İnsanlara qədimdən bəllidir ki, şüşə bərk şəffaf, istiliyədavamlı materialdır. Təəssüf ki, o kövrəkdir – hamı yaxşı bilir ki, şüşə qablar sınır. Yalnız XX əsrdə polimer kimyasının inkişafı xassələrinə görə qeyri-üzvi şüşəyə oxşayan plastmas – polimetilmetakrilat (PMMA) almağa imkan verdi. Bu yüksək molekullu birləşmə metakrilat turşusunun metil efirinin radikal polimerləşməsi nəticəsində əmələ gəlir:



PMMA makromolekullarında karbon atomuna iki əvəzləyici – polyar mürəkkəb efir və metil qrupları birləşmişdir. Polimer molekulları arasındakı cazibə qüvvəsi olduqca böyükdür, ona görə də PMMA – ən sərt polimerlərdən biridir: onu çilingər dəzgahında mişarla kəsmək və işləmək olar.

Bu rəngsiz şəffaf polimer 110°C-dən yüksək temperaturda yumşalır və asan axıcı hala keçir. Ona görə də asanlıqla PMMA-dan formalaşdırmaqla və təzyiq altında tökməklə müxtəlif məmulatlar almaq olur. Polimetilmetakrilat ən istiyədavamlı polimerlərdən biridir, o yalnız 300°C-dən yüksək temperaturda dağılmağa başlayır.

PMMA-dan, həmçinin digər polimerlərdən (polistirol, polikarbonat və s.) hazırlanmış yüngül şəffaf təbəqələri kimyaçı-texnoloqlar üzvi şüşə (qısaca, orqsteklo və ya pleksiqlas) adlandırmışlar. Bu materialın əsas üstünlüyü onun yüksək davamlılığıdır. O adi şüşədən (silikat) on dəfələrlə möhkəmdir: üzvi şüşədən hazırlanmış əşyalar zərbəyə davamlıdır. Adi şüşədən fərqli olaraq, üzvi şüşə bitkilər üçün vacib olan ultrabənövşəyi şüaları yaxşı keçirir və məhz ondan istixanaları şüşəbənd etmək məsləhətdir. Amma belə şüşə adiyə nisbətən bərklikdə (iti əşyalar üzvi şüşədə cızıq salır) və kimyəvi davamlıqda geri qalır.

Üzvi şüşə unikal xassələrinə görə silikat şüşəni bəzi sahələrdə sıxışdırıb çıxararaq sənayedə və məişətdə geniş tətbiq olunur. O, hərbi texnikada, aviasiyada, müxtəlif ölçü cihazlarında, saat mexanizmlərində istifadə olunur. Bu materialın şamdan, reklam, yol nişanları və "tripleks" qəlpəsiz şüşə hazırlanmasında istifadəsi əlverişlidir. Üzvi şüşə insan orqanizmi üçün praktiki olaraq zərərsiz olduğundan, ondan diş ptozerləri və kontakt linzaların istehsalında istifadə olunur. Beləliklə, peşəkar şüşəsalanların və kimyaçı-texnoloqların çoxəsrlik arzuları yerinə yetdi: yüngül, bərk, sınmayan şüşə – üzvi birləşmələrdən şüşə alındı.

reaksiyalar" məqaləsinə bax). Onlar monomer molekullarına birləşərək yeni radikal – gələcək polimer makromolekulunun nümunəsini əmələ gətirir. Bu hissəciklər yeni-yeni molekullara birləşib tədricən nəhəng radikallara çevrilir.

Radikal təşəbbüskarlar üzvi peroksidlər R–O–O–R′, azobirləşmə R–N=N–R′, oksigen ola bilər. Ultrabənövşəyi və γ-şüalanma radikal polimerləşməyə səbəb olur.

Makroradikallar qeyri-aktiv və ya az aktiv radikallara çevrilən molekulla toqquşaraq, sürətlə böyüyən zəncirin qırılmasına səbəb olur. Bu polimerləşmə zamanı zəncirin böyüməsini nizamlamaq üçün maddələrdən istifadə etməyə imkan verir.

İon polimerləşməsi monomer molekullardan reaksiyaya daxilolma qabiliyyətli ionların əmələ gəlməsilə başlayır; bu proses uyğun olaraq kation və ya anion proses ola bilər. Kation polimerləşmə çox kiçik temperaturlarda qeyri-üzvi turşuların, alüminium-xloridin və ya bor-xloridin iştirakında aparılır. Bu zaman aralıq hissəcik makrokationlar olur.

Əgər böyüyən kationla anion tutularsa və ya uclarda ikiqat rabitələr yaranarsa, onda zəncir qırılar.

Anion polimerləşmənin katalizatorları – qələvi metallar, onların amidləri, metal-üzvi birləşmələrdir; onlar monomerləri anionlara çevirir, onlardan isə polimer makromolekulları alınır.

Monomerlər polimerləşmə qabiliyyətinə görə güclü fərqlənirlər. Bəziləri havada qaldıqda belə özləri polimerləşirlər (məs., stirol); digərləri radikal təşəbbüskarları, üçüncülər isə bahalı ekzotik katalizatorlar və ya çox sərf şərait (yüksək temperatur və təzyiq) tələb edirlər.



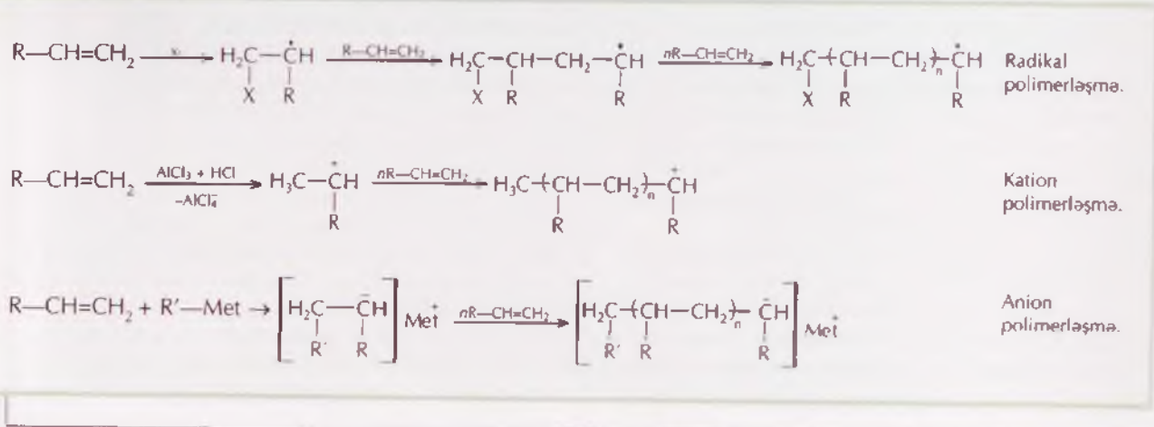
İtaliyada Culio Nattaya Nobel mükafatının verilməsinin 20-illiyini poçt markası buraxmaqla qeyd ediblər.

POLİETİLEN VƏ ONUN AİLƏSİ

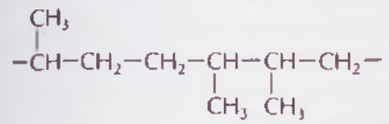
Alkenlərin ilk nümayəndəsi olan etilen kimyaçılar üçün "sınmayan qaz" kimi idi – alimlər 1933-cü ilə kimi onu polimerləşdirə bilmirdilər.

İlk növbədə etilenin radikal polimerləşməsi kəşf edildi. Adətən olduğu kimi onu da təsadüfən kəşf etdilər. 1933-cü ildə yüksək təzyiqdə benzol və etilen qarışığından stirolun alınması zamanı tədqiqatçılar reaksiya məhsullarından özlü şəffaf kütlə – polietilenin ilkin nümunəsini ayırdılar. Dörd il sonra, 1937-ci ildə ingilis kimyaçıları polietilen istehsalının ilk sənaye alınma üsulunu işləyib hazırladılar, 1946-cı ildə isə polietilen butulkalarının istehsalına başlandı.

Etilenin radikal polimerləşməsini aparmaq üçün təşəbbüskar kimi oksigendən



istifadə olunur. Oksigenin miqdarı 0,01% olan etilenlə qarışığını 200°C-yə qədər 1000 atm təzyiqdə qızdırdıqda yüksək təzyiqli polietilen alınır:



Belə polimer molekulları zəncirində çoxlu şaxələnməyə malikdir və ona görə də material az dərəcəli kristallığa və aşağı davamlılığa malik olur.

1954-cü ildə Karl Tsiqler və Culio Natta yeni metalüzvi katalizator kəşf etdilər. Onlar bunun köməyilə yüksək atmosfer təzyiqində və 60°C temperaturda polietilenin ion polimerləşməsini həyata keçirdilər (Tsiqler – Natta katalizatoru haqqında "Elementüzvi kimya. Karbon + ..." məqaləsinə bax).

Etilenin aşağı təzyiqdə polimerləşməsi çox vaxt yüksək alkenlər qarışığını əmələ gətirir: buten-1; heksen-1; 4-metilpenten-1 və s. Bu növ polietilendə şaxələnmə olduqca azdır, o, müntəzəm, kristallik və möhkəmdir.

Belə bir qanunauyğunluq ödənilir: yüksək təzyiqdə az sıxlığa və möhkəmliyə malik, kiçik təzyiqdə isə əksi xassəli polietilen əmələ gəlir. Daha bir fərq: aşağı təzyiqli polietilendə polimerləşmə dərəcəsi yüksək olur; 300000-ə, yüksək-təzyiqli polietilendə isə 50000-ə çatır.

Polietilen ən geniş yayılmış sintetik polimerdir. Bu hamımıza məlum olan polietilen plyonkalar, gözəl qablaşdırıcı materiallar, korroziyaya uğramayan polietilen borular, yüngül və rahat qablardır.

Etilenin yaxın homoloqu propilendir. 1955–1956-cı illərdə Culio Natta trietilalüminium $(C_2H_5)_3Al$ və titan-tetraxlorid $TiCl_4$ əsasında hazırlanmış kompleks katalizatordan istifadə edərək ion polimerləşmə üsulu ilə müntəzəm quruluşlu polipropilen ala bildi.



Polietilen plyonka üfürməsi.

ƏN DAVAMLI, ƏN MÖHKƏM. TEFLON

Polietilenin quruluşca oxşar olan yaxın qohumları onun özündən xassələrinə görə bəzən kəskin fərqlənir və qiymətli yeni xassələrilə alimləri təəccübləndirirlər.

Əgər etilen molekulundakı bütün hidrogen atomlarını flüor atomları ilə əvəz etsək, etilen tetraflüor-etilenə çevrilər ki, onun kimyaçı-texnoloqlar tərəfindən polimerləşməsindən ilk flüorlu plastik kütlə alınmışdır (flüoroplast): $nCF_2=CF_2 \rightarrow (—CF_2—CF_2—)_n$.

Sonradan teflon adlandırılan politetraflüoretilenin əksər, mexaniki, fiziki, kimyəvi xassələrinə görə, təkcə polietileni deyil, məlum olan digər polimerləri də geridə qoyması aşkar olundu. Bu material istənilən həlledicilərin təsirinə qarşı davamlıdır və 327°C-yə bərabər olan qeyri-adi yüksək yumşalma temperaturuna malikdir. Teflonun dağılma temperaturu polimerlər içərisində rekord qiymətə malikdir – 425°C!

Teflon ifrat kimyəvi davamlılığa malikdir: o, ümumiyyətlə yanmır, ona qatı turşu və əsaslar təsir etmir, hətta teflon halogenlər, çar arağı və hidrogen-flüorid kimi kimyəvi irticaçı maddələrin də "xörəkləri deyil". Əbəs deyil ki, obrazlı olaraq onu "kərgədan dərisində almaz ürək" adlandırmışlar.

Bu qiymətli material irticaçı mühitli kimyəvi cihazların, yanmayan elektroizolyasiyaların, həmçinin yağlanmaya ehtiyacı olmayan podşipniklərin və detalların hazırlanmasında əvəzolunmazdır. Bundan başqa, metal qabların və ütülərin ütüləyən səthləri teflon qatı ilə örtülür. Bu qatla örtülmüş tavada bişirilən yemək heç vaxt yanmır, ütüyə isə heç nə yapışmır. Mərhəmətli və təmkinli teflon gələcəyin plastik kütləsi adlandırılır.



Polipropilen lifi.



Bu avtomat qələmin korpusu polistiroldan hazırlanıb.

Polipropilendən hazırlanmış məhsullar.



$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-$$

Polietilenin bu homoloqu qiymətli xassələrə malikdir: o, yüksək yumşalma temperaturuna (170°C-yə yaxın), polietilenə nisbətən yüksək sərtliyə və möhkəmliyə malikdir. Bu xassələrə, həmçinin ilkin monomerin asan əldə olunmasına görə polipropilen boruların, kimyəvi aparatların və müxtəlif ev əşyalarının hazırlanmasında tətbiq olunur.

Etilen molekulundakı hidrogen atomlarından birinin benzol nüvəsilə əvəz olunmasından – vinilbenzol (stirol) $CH_2=CH—C_6H_5$ polimer alınması üçün ilkin maddə əmələ gəlir.

Stirolun radikal polimerləşməsindən qeyri-müntəzəm polistirol əmələ gəlir:

$$-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-$$

Belə polimerlər tərkibində həcmli qeyri-polyar əvəzləyicilər olan qeyri-müntəzəm makromolekullar olduğundan kristallar əmələ gətirə bilmirlər. Ona görə də polistirol asan əriyir və əksər üzvi mayelərdə həll olur, otaq temperaturunda isə amorf halda olur. Polistirol 100°C-də yumşalır, 185°C-də isə özlü mayeyə çevrilir.

Ucuz və asan işlənilən olmasına görə polistirol geniş yayılmışdır. Amma, onda ciddi bir çatışmayan cəhət çox davamsız və kövrək olmasıdır. Hər kəs diyircəkli qələmi tapdalayanda buna əmin olur. Avtomat qələmin şəffaf korpusu, kasetlər, lazer disklər üçün qutular və digər yüksək davamlılığa ehtiyacı olmayan materiallar hamısı polistiroldan hazırlanmışdır.

Etilendə hidrogen atomlarından birini xlor ilə əvəz etsək, yeni bir monomer – vinilxlorid $CH_2=CH—Cl$ əmələ gəlir. 1872-ci ildə alman kimyaçısı Eygen Bauman (1846-1896) ilk dəfə olaraq onun polimerləşməsini həyata keçirmişdir. Tədqiqatçının əsas əməyi üzvi peroksidlər iştirakında vinilxloridin radikal polimerləşmə üsulunu işləyib hazırlamasıdır.

$$n CH_2=CH—Cl \xrightarrow{R—O—OH} +CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{CH}+_n$$

Bu zaman müntəzəm polimer əmələ gəlir. Onun əmələ gəlməsinə vinilxloridin yüksək polyarlığı imkan verir. Polimerləşmə zamanı vinilxlorid böyüyən makromolekul zəncirinə yalnız bir tərəfi ilə hücum edir:

$$-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)-CH_2-$$

Polivinilxloridin (qısaca PVX) aktiv praktik tətbiqinə nisbətən yaxın vaxtlardan – XX əsrin ortalarından başlanılmışdır. Problem onda idi ki, təmiz PVX çoxlu çatışmazlıqlara malik idi. O, otaq temperaturunda çox kövrək və qeyri-elastikdir. Bundan başqa onu həll etmək və əritmək



çox çətindir, bu isə polimerin emalını çətinləşdirir. 30-cu illərdə alimlər PVX-nin istiliyə və işığın təsirinə qarşı davamlılığını artıran xüsusi maddələri – stabilizatorları tapmağa nail oldular. Yeni material – plastifikasiya olunmuş polivinilxlorid geniş yayıldı. İndi ondan elektrik naqillərinin izolyasiyasında istifadə olunur – burada o daha yanıcı və az kimyəvi davamlı olan rezini sıxışdırıb çıxarır. Yağış plaşları, oyuncaqlar, parket lövhələr, süni dəri növlərindən biri – bax bunlar "qədim" polimer – PVX-dan hazırlanmış gündəlik məişətimizdəki əşyaların heç də tam siyahısı deyil.

KAUÇUK, REZİN VƏ BAŞQALARI

Polietilen ailəsinin yüksək molekullu maddələrilə yanaşı qoşulmuş dienlərdən əmələ gəlmiş polimerlərin böyük bir sinfi var: butadien-1,3; 2-metilbutadien-1,3 (izopren) və onların analoqlarını buna misal göstərmək olar:

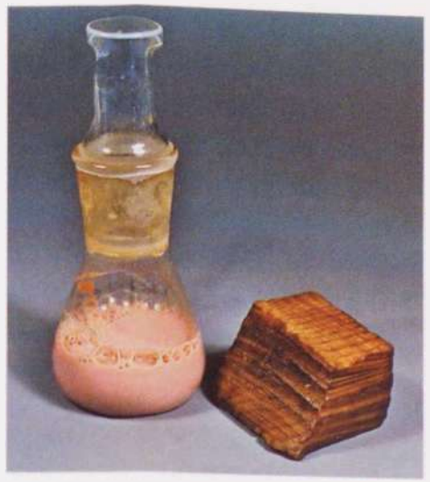
$$H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

2-metilbutadien-1,3 (izopren)

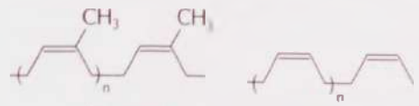
$$H_2C=CH-CH=CH_2$$

butadien-1,3

Bu doymamış karbohidrogenlərin polimerləşməsi nəticəsində kauçuk adlanan yüksək molekullu birləşmələr əmələ gəlir:







təbii izopren kauçuku

sintetik butadien kauçuku

Avropada təbii kauçuk hələ XV əsrin sonunda məlum oldu. Bu kauçuku avropalılardan ilk olaraq görənlər Xristofor Kolumbun Amerikaya ikinci səfərinin (1493-1496) iştirakçıları olmuşdur. Onda onlar amerikalı hindilərin tropik heveya bitkisinin südlü şirəsindən "ağacın göz yaşlarını" (onların dilində "kau" – "ağac", "uçu" – "axıb getmək", "ağlamaq" deməkdir) aldıqlarını və ayaqqabı, toplar, sınmayan qablar hazırladıqlarını öyrəndilər. Amma Avropada bu ekzotik material uzun müddət ərzində heç bir tətbiq tapmadı. Yalnız 1823-cü ildə İsveçrə tədqiqatçısı Çarlz Makintoş (1766-1843) parçaya kauçukun üzvi həlledicilə qarı-

◀ Təbii lateks və ondan alınmış kauçuk.

◀◀ Polistirol.



Hər il şinlərin hazırlanmasına milyonlarla ton kauçuk sərf olunur.

Butadien kauçuku nümunəsi.



Heveyanın süd şirəsinin çıxarılması.

Vulkanlaşma prosesində kauçuka kükürdün böyük miqdarı (kütləcə 32%) əlavə olunarsa, sərt ebonit materialı alınar. O elektrotexnikada izolyator kimi istifadə olunur.

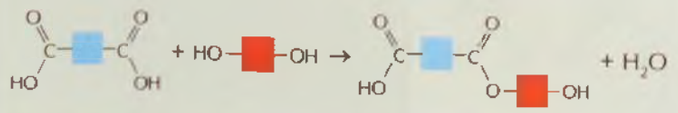
şığını hopdurmağı təklif etdi. Nəticədə islanmayan material alındı. Makintoş ilk dəfə olaraq belə parçaların istehsalını və onlardan yağış plaşlarının tikilməsini təklif etdi. Düzdür, belə plaşların böyük bir xoşagəlməyən çatışmazlığı vardı – onlar isti havada bədənə yapışır, soyuqda isə çatlayırdı.

Amerika tədqiqatçısı Çarlz Qudir (1800-1860) 1834-cü ildə kauçuka maqnezium-oksid və kalsium-oksid əlavə etməyi təklif etdi, 1839-cu ildə isə xam kauçukla qurğuşun-oksid və kükürd qarışığına qızdırmanın təsirini öyrənmişdir. Nəticədə alınan yeni material rezin (*yun.* "rezina" – "qatran"), kauçukun kükürdlə qızdırılaraq rezinə çevrilmə prosesi isə vulkanlaşma (Roma od allahı Vulkanın adı ilə) adlandırılmışdır.

Kauçukdan fərqli olaraq rezin tikilmiş polimerdir. Makromolekulların tikmələri arasında böyük məsafə olduğuna görə dartıldıqda düzlənmə və mexaniki yükü götürdükdə yumağa dönmə qabiliyyətini itirmir. Digər tərəfdən, tikmələr rezini qızdırdıqda əriməyə və soyuduqda kristallaşmağa qoymur. Beləliklə, amorf halda olan rezin kauçuka nisbətən daha geniş temperatur diapazonunda öz mexaniki xassələrini saxlayır.

POLİKONDENSLƏŞMƏ NƏDİR?

Monomerlərdən polimer makromolekullarının əmələ gəlməsi doymamış rabitəli birləşmələr üçün xarakterik olan yalnız polimerləşmə yolu ilə mümkün deyil. Polimerlərin alınması üçün başqa bir proses – polikondensləşmə mövcuddur. Əgər polimerləşmədə monomerin polimerə çevrilməsi heç bir digər maddənin alınması ilə gedirsə, polikondensləşmə reaksiyasında monomer molekullarının funksional qrupları qarşılıqlı təsirdə olur və su, ammonyak və ya hidrogen-xloridin ayrılması ilə müşayiət olunur. Məs.:



"SEHRLİ REZİN"

Cisimlərin qızdırıldıqda genişlənməsi hamıya məlum olan bir faktdır: qazların, mayelərin və bərk cisimlərin həcmi artır. Düzdür, əgər temperaturu onlarla dərəcə dəyişsək, bərk cisimlərdə bu effekt hiss olunmayacaq. Yüksək molekullu birləşmələr – polimerlər üçün isə bunu deyə bilmərik. Amma istənilən deyil, yüksək elastikli və hətta xeyli uzun polimerlər üçün ödənir.

1805-ci ildə ingilis alimi Con Qux heyrətamiz bir hadisəni müşahidə etdi: təbii kauçuk milindən olan dartılmış bağ qızdırıldıqda qısalır, soyudulduqda isə uzanır. Onun həmyerlisi Ceyms Preskott Coul yarım əsr sonra ciddi ölçmələr apararaq öz sələfinin müşahidələrini təsdiq etdi. Elmi ədəbiyyatda bu hadisə Qux-Coul effekti adlanır.

Quxun təcrübəsini asanlıqla həyata keçirmək olar. Ştativə bərkidilmiş rezin lentə (nə qədər uzun və elastik olarsa, bir o qədər yaxşı olar) çəki daşları asılır, təbii ki, bu da onu dartır. Əgər sonra lenti isti hava ilə üfürsək (məs., fen ilə) və ya qaynar su ilə sulasaq, lent özü də kifayət qədər güclü qısalar. Əksinə, soyudulma zamanı lent uzanır, çəki daşları isə aşağı düşür. Əgər bütün bunları dartılmamış lentlə aparsaq, bərk maddələr üçün adi olan qızdırılma zamanı qismən uzanma və soyudulma zamanı zəif sıxılmanı müşahidə edərik.

Dartılmış rezin lent adisindən nə ilə fərqlənir? Qux-Coul effektini formal olaraq Le-Şatelye prinsipi əsasında izah etmək olar: tarazlıq halında olan sistemə göstərilən istənilən xarici təsir zamanı sistemdə elə bil ki, bu xarici qüvvələri azaldan istiqamətə proses baş verir. Bu halda xaricdən olan təsir – qızdırılma və ya soyudulmalıdır. Əgər elastik rezin binti tez və güclü dartsaq, o zəif qızar (ona dodaqlarımızla toxunmaqla əmin olmaq olar). Əgər müəyyən vaxtdan sonra (bint otaq temperaturunda olan andan) yükdən cəld azad etsək, qısalan rezin əvvəlkinə nisbətən soyuyar. Le-Şatelye prinsipinə əsasən dartılmış rezin lent qızdırılan zaman onda onu soyutmağa yönəldən proses baş verir. Təcrübədə olduğu kimi, soyuma lentin məhz qısalması zamanı baş verir. Və əksinə, dartılmış rezinin soyuması zamanı onda istiliyin ayrılmasına səbəb olan proseslər baş verir, ona görə də lent daha da uzanır.

Bu və termodinamiki baxımdan aparılan istənilən izahatlar formal xarakter daşıyır. Burada lentin "daxilində" – molekulyar səviyyədə nə baş verdiyi haqqında heç nə danışılmır. Belə alınır ki, lentin dartılması və qısalması (sabit temperaturda) onun daxili enerjisinin dəyişməsinə səbəb olmur, ondakı bütün proseslər isə entropiyanın dəyişməsi ilə bağlıdır ("Reaksiya baş versin, yoxsa yox? Kimyəvi termodinamika" məqaləsinə bax). Yəqin ki, hadisənin mahiyyətini bir polimer molekul misalında daha asan izah etmək olar. Yaxşı olardı ki, daha sadə analogiyadan – uzun kəndirdən başlayaq.

Aydındır ki, kəndiri bütün uzunluğu boyunca açsaq da, ilan şəklində və ya kip yumaq şəklində yığsaq da bütün hallarda onun daxili enerjisi eyni olacaq. Entropiya, yəni nizamsızlıq dərəcəsi isə kəndirin tel şəklində dartılması halında minimal (bu hal yeganədir), onun ucları arasındakı məsafənin $\sqrt{l}$ (burada, l – kəndirin uzunluğudur) qiymətində isə maksimal olacaqdır.

Polimer molekulu isə kəndirdən fərqli olaraq qəzəblənmiş ilana bənzəyir və daimi hərəkətdədir. Bu molekulun hər bir fraqmenti müxtəlif rəqs hərəkətləri edir. Temperatur artdıqca bu hərəkətlər daha da intensivləşir. Molekulun daxili enerjisi isə kəndirdəki kimi onun formasından asılı deyil. Əgər polimerin ucları bağlanmayıbsa, onda bu uclar arasındakı məsafə çox ehtimalla $\sqrt{l}$-yə (entropiyanın maksimal halında) bərabər olacaqdır. Əgər molekulun uclarından yapışa bilsəydik, onda heç bir istiqaməti olmayan və bütün tərəflərə bərabər paylanmış xaotik kəsilməz təkanlar hiss edərdik. Əgər indi molekulu qəflətən dartsaq, onun ayrı-ayrı fraqmentləri böyük tezliklə rəqs edəcəkdir – molekul "qızacaqdır" (analoji hadisəni ipi dəstəklərə tərəf dartdıqda da müşahidə etmək olar). Termodinamiki baxımdan isə aşağıdakı baş vermişdir: molekulun dartılması üçün görülmüş iş, onun daxili enerjisinin artmasına sərf olunmuşdur.

Əgər molekulu dartılmış vəziyyətdə bir müddət saxlasaq, o tezliklə "soyuyacaq". Bu ona görə baş verir ki, o istilik enerjisinin az hissəsini "qonşulara" (hava molekuluna) və onu saxlayan "əllərə" verir. Bu halda da onun daxili enerjisi dəyişməz qalır. Molekulun entropiyası isə azalacaq. Bu ona görə hiss olunur ki, molekulun uclarının yaxınlaşmasına yönəlmiş təkanların sayı, sonrakı dartılmaya səbəb olan təsadüfi təkanların sayından çox olur. Sadə dildə desək, dartılmış molekul sıxılmağa can atır. Əgər molekulu xarici mənbə hesabına qızdırsaq, onun ayrı-ayrı fraqmentlərinin rəqsi hərəkətləri intensivləşəcək. Bu ona gətirib çıxarır ki, molekulun uclarına verilmiş və onların yaxınlaşması istiqamətində yönəlmiş güclü təkanlar yaranır. Və əgər uclara verilmiş xarici yükləmə sabit qalarsa, onlar yaxınlaşacaq! Və əksinə, əgər molekulu məcburi soyutsaq, məs., onu soyuq hava ilə "üfürsək", onun uclarına verilmiş təkanların sayı azalar və zəifləyər, nəticədə dəyişməz yükləmədə molekul dartılar.

Dartılmış molekulun temperaturu artıq ətraf mühitin temperaturuna bərabərdir. İndi əgər yükləməni götürsək, yəni molekulun uclarının birləşməsinə imkan versək (onlar bir-birindən yenə ən çox ehtimal olunan $\sqrt{l}$ qədər məsafədə olacaqlar), onun ayrı-ayrı fraqmentlərinin rəqslərinin intensivliyi azalacaq: molekul "soyumuşdur" – temperaturu aşağı düşmüşdür. Termodinamik dildə desək, molekul daxili enerjisinin hesabına iş görmüşdür. Bir müddətdən sonra molekulun temperaturu artıq ətraf mühitin temperaturuna bərabər olacaq.

Rezin yüksək elastikliyə malik polimerdir. Rezində karbon atomlarından ibarət zəncirlər (kükürd atomlarından ibarət "körpülərlə" az da olsa bərkidilmişdir) nizamsız yerləşmişdir. Lakin onlar özlərini bizim baxdığımız ayrıca molekul kimi aparırlar, yəni dartılma zamanı xaotik burulmuş zəncirlər bir istiqamətdə dartılır, yükləmə götürüldükdə isə ilkin vəziyyət maksimal entropiya ilə bərabər olunur. Beləliklə, entropiyanın dəyişməsi Qux-Coul effekti üçün, əsas "hərəkətverici qüvvə" rolunu oynayır.

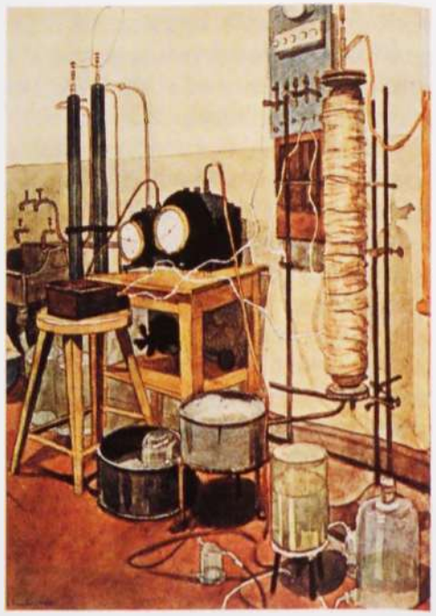
Bu baxımdan yüksək elastikli rezinlə ideal qaz arasında oxşarlıq vardır. Qazın sürətli sıxılması zamanı sərf olunmuş işin hamısı onun daxili enerjisinin, yəni temperaturun artmasına sərf olunur. Sıxılmış qaz soyuduqda, daxili enerji ilkin qiymətini alacaq. Əgər sıxılmış qazı genişləndirsək, o iş görər, onun temperaturu isə bir neçə müddət ərzində azalar.

Qux-Coul effektinə çox maraqlı bir təcrübə əsaslanır. Velosiped təkərinə oxşar təkərdə metal millərin yerinə rezin bağlar bərkidib vertikal vəziyyətdə elə asırlar ki, o, az sürtünmə ilə fırlana bilsin. Bağları eyni bərabərliklə dartsaq, oymaq təkərin düz mərkəzində yerləşəcəkdir. Bundan sonra əgər təkəri isti hava ilə üfürsək, rezin bağlar qısalacaq və oymağı özünə tərəf çəkəcək. Təkərin ağırlıq mərkəzi yerini dəyişəcək və təkər çevriləcək: qızmış hissə yuxarı hərəkət edəcək və isti axının təsirinə digər bağlar məruz qalacaqdır. Nəticədə təkər daimi hərəkət edəcəkdir.

▶
Serqey Vasilyeviç Lebedev.



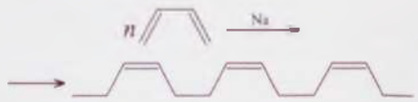
▶▶
S.V.Lebedevin ilk təcrübə laboratoriya sobası.



XIX əsrin sonunda maşınqayırmanın inkişafı ilə avtomobil şinlərinə tələb sürətlə artdı. Elastikliklə yüksək mexaniki davamlılığın vəhdəti olan rezin onların hazırlanması üçün yeganə uyğun material oldu. İldən-ilə şin istehsalı üçün daha çox rezin, ona görə də daha çox təbii kauçuk tələb olunur. Həmin dövrlərdə kauçuk köhnə üsulla – heveyanın südlü şirəsindən alınırdı. Bu qiymətli təbii polimerin əsas tədarükçüləri tropik ölkələr – Braziliya, Cənub-Şərqi Asiyada ingilis və fransız koloniyaları idi. 1000 ton bitki polimeri almaq üçün 3 mln kauçuk verən ağac emal olunmalı və buna bir il əvəzində 5,5 min insan əməyi sərf etmək lazımdır.

Beləliklə, rezin hazırlanması üçün tələb olunan təbii kauçuk kifayət qədər bahalı və defisit materialdır. Bu səbəbə görə XX əsrin birinci yarısında kimyaçılar kauçuku əvəz edə bilən və asan tapılan ucuz birləşmələrdən sintez olunan maddələri inadla axtarırdılar.

Sintetik kauçukun sənaye istehsalını yaradan ilk ölkə – Sovet İttifaqı oldu. 20-ci illərin sonunda rus kimyaçısı Sergey Vasilyeviç Lebedev (1874-1934) butadien-1,3-ün polimerləşmə problemləri ilə məşğul oldu. Alim və onun həmkarları uyğun katalizator – natrium metalı olduğunu tapdılar. 1927-ci ildə tədqiqatçı ion katalitik polimerləşmə aparmaqla sintetik natrium-butadien – kauçukun ilk nümunələrini aldı:



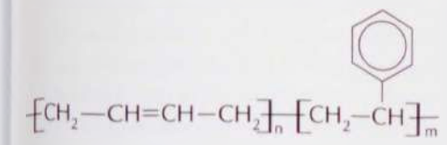
Lebedev və onun qrupu butadien-1,3-ün etil spirtindən ucuz alınma üsulunu kəşf etdilər:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-2H_2O,\ H_2]{ZnO-MgO,\ 450\ ^\circ C} CH_2=CH-CH=CH_2.$$

Butadien kauçukunun sənaye istehsalının 1932-ci ildə Yaroslavl və Voronejdəki təcrübə zavodlarının işə düşməsilə əsası qoyuldu.

1935-ci ildə sintetik kauçuklar istehsalında yeni era başlandı – 1,3-butadienin stirol, akrilonitril və digər birləşmələr iştirakında radikal polimerləşməsilə əmələ gələn sopolimerlər əsasında almağa başladılar. Butadien sopolimerləri avtomobil şinləri istehsalında digər kauçukları aradan çıxarmağa başladı.

Bu sahədə butadien-stirol kauçuku – butadien və stirolun radikal sopolimerləşmə məhsulu ən geniş yayılmışdır:



O, minik avtomobilləri üçün rezin istehsalında geniş tətbiq olunur, amma yük maşınları və təyyarələrin şinləri əvvəlki kimi təbii və ya sintetik poliizopren kauçukundan hazırlanır. Tsiqler-Nata katalizatoru kəşf olunduğuna görə 1953-cü ildə alimlər, axır ki, həmin dövrdə məlum olan bütün sintetik kauçuklardan müntəzəm polibutadien və poliizopreni almağa nail oldular.

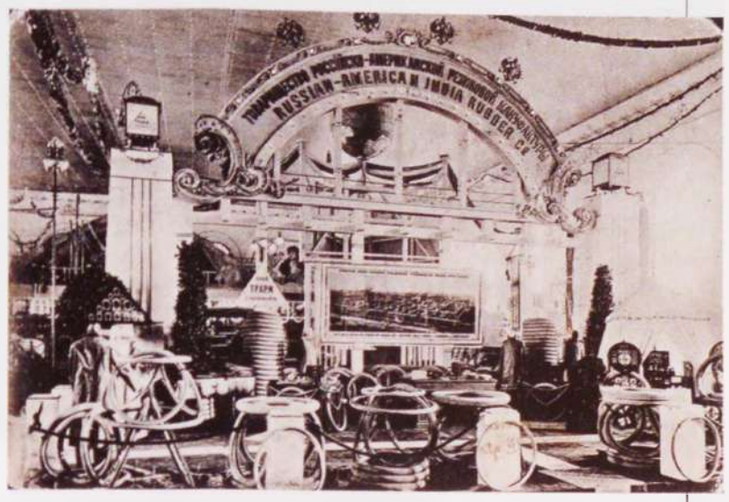
Tezliklə müəyyən olundu ki, tərkib və quruluşuna görə müntəzəm poliizopren təbii kauçukla eynidir və kimyaçılar özlərinin çoxdankı arzusuna çatdılар – onlar sənaye miqyaslı heveya kauçukunu əldə etdilər.

Sintetik kauçuklar böyük miqyasda təbii kauçuku sıxışdırıb çıxardı; məs., 1985-ci ildə dünyada 12 mln ton sintetik və yalnız 4 mln ton təbii kauçuk istehsal olundu. Amma son illərdə bu fərq azaldı. Belə ki, 2004-cü ildə 8 mln tona yaxın təbii və 12 mln tona yaxın isə sintetik kauçuk istehsal olundu.

FENOLFORMALDEHİD QATRANLARI

Adı həyatımızda şam, küknar və digər bəzi ağac qabığının kəsiyindən axan qatı yapışqan mayeni qatran adlandırırlar.





▲
Avtomobil sərgisi. Şinlər. Moskva. 1908-ci il.

▲
▲
Rezin qaloşların reklamı. Riqa. 1910-cu il.

Əvvəllər sintetik qatranlar olmayanda təbiilərdən istifadə olunurdu. Onların əksəriyyəti, məs., fol (kiçik Asiyada qədim yunan şəhəri olan Kolofonun adından götürülüb), kəhrəba, kopal (qazıntı qatranı), təbii kauçuk bitki mənşəlidir, amma heyvanların istehsal etdikləri qatranlar da, məs., şellak vardır.

Əvvəllər təbii şellak praktiki əvəzolunmaz material idi: ondan qrammofon lövhələri və məişətdə istifadə olunan əşyalar düzəldirdilər. Onun spirt məhlulu isə ağaclar üçün lak kimi istifadə olunurdu. Şellak çox baha idi: avropalılar

SILLY PUTTY – "AXMAQ SUVAQ"

Moskvada keçirilən Beynəlxalq kimya sərgisində (1965) Amerika şirkəti "Ceneral Elektrik"-in pavliyonunda qeyri-adi maddə nümayiş üçün qoyulmuşdu. Üzdən bu maddə pəncərə suvağını və ya bərk plastilini xatırladırdı: onu əllə yoğurub müxtəlif fiqurlar düzəltmək mümkün idi. Bir sözlə, ilk baxışdan heç bir qeyri-adilik yox idi. Lakin ondan hazırlanmış kürəni daş döşəməyə atdıqda, o yapışmır, əksinə hündürə sıçrayırdı. Əgər kürəni çəkiclə döysək, o, şüşə kimi qəlpələrə parçalanar. Bu kiçik qəlpələri yenidən bir yumaqda birləşdirmək olar.

Amerika kimyaçıları ilk dəfə olaraq bu maddəni sintez edəndə qiymətli xassələrə malik yeni polimeri qarşılarına məqsəd qoysalar da, nəticədə hansısa bir axmaq suvaq aldılar. Bəli, o məhz elə belə adlandırılmışdır. Bu maddəni yalnız uşaq oyuncaqları mağazasına vermək olar.

Necə olur ki, maddə eyni zamanda bir neçə müxtəlif xassə göstərə bilir? Elə gəlir ki, axıcılıq və elastiklik bir-birini inkar edir və maddənin maye və ya bərk olmasını həmişə söyləmək olar. Sən demə, bu həmişə mümkün olmur. Buna konkret misal "axmaq suvaq" (digər adı "tullanan suvaq") ola bilər və bu misal yeganə deyil. Eyni zamanda həm axıcı həm də elastiki xassələrə malik cisimlərin mövcud olması, həmçinin maye və bərk cisimlər arasında nəzərə çarpacaq sərhədin olmaması haqda fikri ilk dəfə XIX əsrdə ingilis fiziki Ceyms Klark Maksvell (1831-1879) söyləmişdir.

Əslində burada qeyri-adi heç nə yoxdur. Doğrudan da suya böyük sürətlə zərbə endirdikdə o, zərbəyə bərk maddə kimi müqavimət göstərəcək (buna, suya uğursuz olaraq qarnı üstə düşdükdə və ya ona əlin içi ilə zərbə endirdikdə əmin olmaq olar). Mayenin bu xassəsini daha təhlükəsiz üsulla yoxlamaq olar: borudan axan özlü maye şırnağına çəkiclə zərbə endirdikdə, o kövrək cisim kimi iti kənarlara malik qəlpələrə parçalanır (bunu sürətli kinokamera və ya obyektivin açıq qalma müddəti az olan fotoaparatla qeydə almaq olar).

Digər tərəfdən bərk qatran və ya bitum böyük yüklənmə zamanı özülü maye kimi tədricən axır. Deməli, hər şey maddəyə təsir müddəti ilə, molekulların xarici təsirə cavab vermək müddəti arasındakı nisbətdən asılıdır. Xarici təsir altında maye molekullarının yerdəyişməsinə lazım olan zaman müddəti reaksiya müddəti adlanır. Əgər təsir müddəti reaksiya müddətindən xeyli azdırsa və hissəciklər xarici qüvvənin təsirilə lazımi şəkildə yerləşə bilmirlərsə, molekullararası (hətta molekuldaxili) kimyəvi rabitələrin qırılması baş verir. Relaksiya müddəti geniş intervalda – saniyələrin hissələrindən, bir neçə əsr, hətta minillik arasında dəyişə bilər. Məhz, elə bu "axmaq suvaqda" müşahidə olunur. Bundan başqa, o, polimer maddə olduğundan elastiki xassələrə də malikdir. Bu zaman daha yaxşı təzahür edir ki, təsir müddəti təxminən relaksiya müddətinə bərabər olsun. Axırıncısı temperaturdan çox asılıdır (buna yayda və qışda asfalt örtüyünün müşahidəsi zamanı əmin olmaq olar). Yalnız otaq temperaturunda "axmaq suvaq" hər üç xassəni göstərə bilir: zəif təsir zamanı o özünü özülü maye kimi, qısamüddətli təsir zamanı rezin kimi, qəfləti təsir zamanı isə bərk cisim kimi aparır.

Kimyəvi cəhətdən bu qeyri-adi maddə 0,5-7,5% bor saxlayan və polidimetilborasiloksan adlanan silisium üzvi polimerdir. Silikon polimerlər kimi o dimetilsiloksan zəncirlərindən $(-(CH_3)_2Si-O-)_n$ təşkil olunmuşdur. Bu qruplardan başqa burada siloksan zəncirləri birləşdirən borsaxlayan qruplar –O–B–O– vardır. Polimerin molekulyar kütləsi bir neçə yüzdən on minə qədər, konsistensiyası isə mayedən demək olar ki, bərkə kimi dəyişə bilər. Əgər zəncirlər o qədər də uzun deyilsə, artıq otaq temperaturunda polimer bərk səth boyunca tədricən yayılmağa başlayır. Zəncirin uzanması ilə maddə tədricən bərkiyir və onun "tullanmağı" yaxşılaşır: "tullanan suvağın" bəzi sortları bərk səthə atıldıqda ilkin hündürlüyə kimi sıçraya bilir. "Axmaq suvağın" bu xassəsi imkan verir ki, məs., ondan qolf oyunu üçün toplar hazırlansın.

Polimer mayelərin nəzərə çarpacaq elastikliyini daha bir təcrübədə müşahidə etmək olar. Əgər içərisində bu tip maye olan stəkanı əysək, maye stəkanın kənarında yerləşdirilmiş qaba axacaq. Əgər indi axının fasiləsizliyini saxlamaqla stəkanı ilkin vəziyyətə qaytarsaq belə maye stəkandan qurtaranadək yenə həmin qaba axmaqda davam edəcək. Aydındır ki, belə fokus su ilə keçməyəcək, onun şırnağı dərhal kəsiləcək.

Oxşar təcrübələri evdə aparmaq üçün heç də silisium-üzvi polimer sintez etmək mütləq deyil. Belə ki, qatılaşdırılmış süd, balın və şampunun bəzi növləri, orta qatılıqlı rezin yapışqan "çox maraqlı" relaksasiya müddətinə malikdir. Axırıncını adi maye kimi stəkandan stəkana tökmək olar. Və eyni zamanda bu şırnağı, sözün hərfi mənasında, qayçı ilə kəsmək olar (lakin əvvəlcədən qayçını yağlamaq lazımdır, əks halda yapışqan ona yapışar). Kəsilmədən sonra şırnağın aşağı hissəsi boşaltmaq istədiyimiz stəkana düşəcək, yuxarı hissəsi isə elastiklik xassəsi göstərərək axıdıldığı stəkana qayıdacaq.

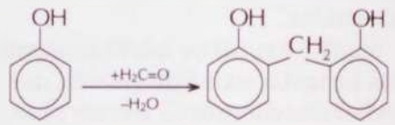
Lazımi qatılığa malik şampunla çox maraqlı təcrübə aparmaq olar. Əgər onu nazik axınla kiçik nəlbəkiyə tökək, bir neçə vaxtdan sonra bu axın nəlbəkidə ilgəklər şəklində yayılacaq. Sanki bu şampun maye yox, kəndirdir. Baxmayaraq ki, "kəndir" tədricən yayılır, bir neçə vaxtdan sonra onun ilgəkləri bütün tərəflərə (bəzən yuxarıya da) sıçramağa başlayır.

"Tullanan suvaqla" olan təcrübəni isə silikat yapışqanı (natrium silikatın suda məhlulu) və etil spirtinin köməyilə aparmaq olar. Kiçik kasaya 10 ml yapışqan töküb fasiləsiz qarışdırmaqla bərabər həcmə spirt əlavə edirlər. Tezliklə maye qatılaşaraq həlməşik kütlə əmələ gətirir: ondan kürə düzəldib və su ilə yumaq lazımdır (və xüsusilə də qabı yapışqandan əsaslı surətdə təmizləmək lazımdır).

Silikagelin (onun tərkibi $SiO_2 \cdot nH_2O$) alınmış elastiki şəkildəyişməsi "tullanan suvağın" bütün xassələrinə malik olur. Mayeyə tədricən güc tətbiq etdikdə, o özünü soyuq plastilinə oxşar çox özlü maye kimi aparır: ondan düzəldilmiş kürəni əllə övkələmək olur, bərk səthə yerləşdirdikdə isə tədricən axır. Bərk səthdən, rezin kürədən heç də pis sıçramır, güclü zərbədən isə səpələnir. Təəssüflər olsun ki, vaxt keçdikcə kürə quruyaraq kövrəkləşir və bütün xassələrini itirir.

onu cənub ölkələrdən – Hindistan və Hind-Çindən daşımalı idilər. Şellakın təbii xammaldan alınma prosesi çox uzun və çətin idi. Bütün bu səbəblərə görə kimyaçılar XIX əsrin sonunda şellakı əvəz edə biləcək material axtarmaqla məşğul idilər. Belə material tapıldı. Bu fenolun formaldehidlə qarışığını qızdırdıqda alınan sintetik qatran – fenolformaldehid oldu.

Fenolformaldehid qatranının əmələgəlmə reaksiyası ilk dəfə olaraq alman alimi Adolf Bayer tərəfindən 1872-ci ildə təsvir olunmuşdur. Bu reaksiya nəticəsində formaldehid molekulları öz aralarında birləşir və bu zaman su molekulları ayrılır:



Formaldehid fenol molekulları ilə *orto-* və *para-* vəziyyətlərində qarşılıqlı təsirdə olaraq torşəkilli polimer əmələ gətirir.

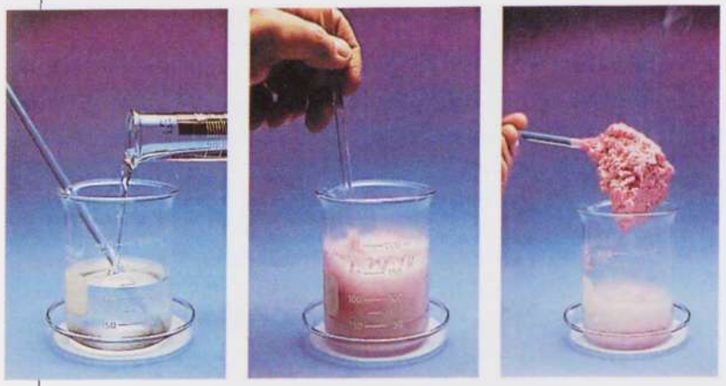
İlk sintetik qatranın əsas çatışmayan cəhəti onun kövrəkliyi idi. Bundan başqa, onun sintezi çox yüksək temperaturda (140-180°C) aparılır və əmələ gələn su buxar şəklində ayrılır. Bu isə köpmə və boşluq yaradır.

Bütün problemlərin həllini hamıdan əvvəl Amerika kimyaçısı Leo Xendrik Bakeland (1863-1944) tapdı. O, 1905-ci ildən 1909-cu ilə qədər olan dövrdə reaksiya qarışığına bərkimədən əvvəl 40-60% oduncaq unu əlavə etməklə polimerin kövrəkliyini azaltmağı müəyyən etdi. Sonradan oduncaq unu və alınan polimerdə həll olmayan digər bərk maddələri aşqarlar adlandırırdılar. Bakeland müəyyən etdi ki, əgər sintez yüksək təzyiqdə aparılarsa, hətta reaksiya qarışığının temperaturu 100°C-dən yüksək olduqda su maye halda qalır və möhkəm, boşluqları olmayan qatran əmələ gəlir. Belə texnologiya ilə alınan material rezol və ya bakelit (onu ilk kəşf edənin şərəfinə) adlanır.

Bakeliti digər sintetik qatranlardan əvvəl – 1910-cu ildə sənaye üsulu ilə istehsal etməyə başladılar.

Bakelit çox möhkəm, sərt, elektrik cərəyanını keçirməyən materialdır. Ona görə də ondan elektrik cihazlarının, rozetkaların, lampa patronlarının hazırlanmasında istifadə olunur.

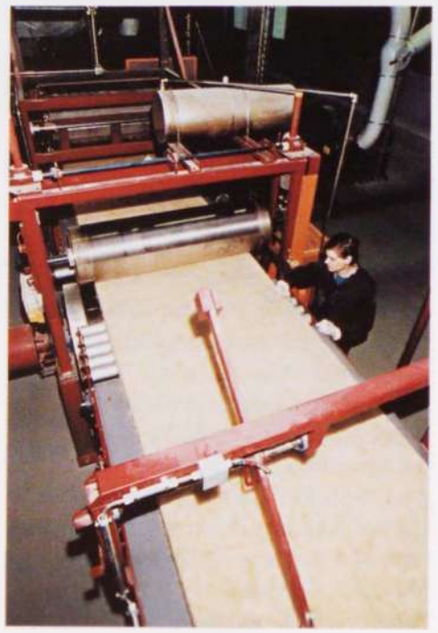
Əgər kağızı qatranla isladıb qurutsaq, dəstə şəklində yığsaq və 150-160°C temperaturda 10-15 atm təzyiq altında presləsək, bərk qetinaks əmələ gələr. Qızdırıldıqda o yumşalmır, amma kömürləşir. Kağız əvəzinə parça götürsək, tekstolit (*lat.* "textum" – "parça" və *yun.* "litos" – "daş" deməkdir) əmələ gəlir.



▲
Fenolformaldehid qatranının alınması.



▸
Fenolformaldehid qatranından hazırlanmış məhsullar.



▸
Şüşə parça istehsalı.

Amerikalı kimyaçı L.X.Bakelandın anadan olduğu və oxuduğu Belçika onun yeni materialı yaratmasına başlamasının 50-illiyinə belə marka buraxmışdır.



Qetinaks və tekstolitdən, məs., elektrik və radioelektron qurğuların platası hazırlanır.

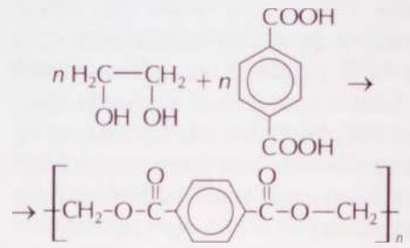
Qızdırılmağa yüksək davamlı tekstolit almaq üçün şüşə parça və ya asbest parçası götürülür. Şüşə tekstolit və asbestekstolitdən raketlərin istilik izolyasiya qatını hazırlamaq üçün istifadə olunur.

POLİEFİRLƏR, POLİOMİDLƏR VƏ BAŞQALARI

Fenollar və aldehidlərdən başqa polikondensləşmə reaksiyasına karbon turşuları və spirtlər də daxil ola bilir. Turşu və spirtin hər birinin molekullarında iki funksional qrup varsa, onlar arasında poliefir makromolekulunun əmələ gəlməsilə polieterifikasiya baş verir.

Amerika kimyaçısı Yolles Hyum Karozers (1896-1937) belə qeyri-adi polimerləri tədqiq etməyə başlayanlardan birincisi idi. Amma onun aldığı poliefirlər su ilə asanlıqla reaksiyaya daxil olurdu və aşağı ərimə temperaturuna malik idi. Ona görə də kimyəvi liflərin istehsalına yaramırdı.

Sonradan etilenqlikolun tereftal turşusu ilə polikondensləşməsindən polietilen tereftalat polimerinin əmələ gəldiyi müəyyən olundu:



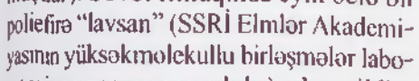
İndi bu polimer sınmayan şəffaf butulkaların istehsalında geniş istifadə olunur. Polietilen tetraftalatdan həmçinin parçaların hazırlanmasına yararlı olan liflər hazırlamaq olar. Bu poliefirdən alınan liflər ilk dəfə 1941-ci ildə İngiltərədə

alınmışdır və onu "terilen" adlandırmışlar (tereftal turşusunun qısa adından götürülmüşdür). Sovet İttifaqında eyni belə bir poliefirə "lavsan" (SSRİ Elmlər Akademiyasının yüksəkmolekullu birləşmələr laboratoriyasının qısaca adıdır) adı verildi.

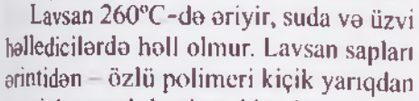
Lavsan 260°C-də əriyir, suda və üzvi həlledicilərdə həll olmur. Lavsan sapları ərintidən – özlü polimeri kiçik yarıqdan təzyiqlə vurub keçirməklə alınır. Sonra lif bir neçə dəfə uzadılır. Nəticədə onun davamlılığı yüksəlir. Su, sabun, yuyucu tozlar lavsana dağıdıcı təsir göstərmir, bundan başqa güvə tərəfindən yeyilmir və işığa qarşı davamlıdır.

Lavsan və pambıq liflərin qarışığı parça istehsalında istifadə olunur. Belə parçalar az əzilir (qırışır) və yuyulduqdan sonra korlanmır – onlardan tikilmiş paltarlar öz formasını uzun müddət saxlayır. Lavsandan brezent, pərdə və üzlük materialları, tesma və lentlər, həmçinin avtomobil şinlərinin möhkəmliyini artırmaq üçün istifadə olunan kord sapları (*frans.* "corde" – "ip" deməkdir) hazırlanır.

Sintetik liflər və parçalar istehsalında poliamidlər daha böyük əhəmiyyət kəsb edir:



poliheksametilenadipinamid (naylon)



polikaproamid (kapron)

1936-cı ildə Yolles Hyum Karozers adipin turşusu və heksametilendiaminlə



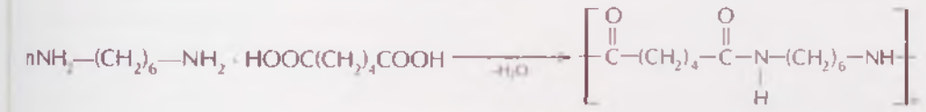
Polidimetiltereftalat və onun məhsulları.



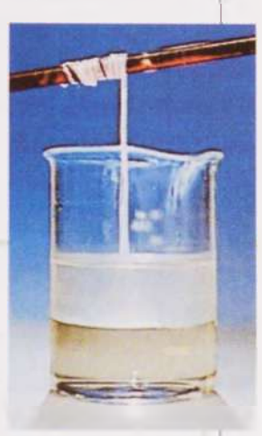
Poliefir lifinin rənglənməsi.

təcrübə apararaq AQ adlanan duz aldı: $NH_2—(CH_2)_6—NH_2 \cdot HOOC(CH_2)_4COOH$. Onun yüksək təzyiqdə qızdırılması zamanı məhsulu ilk sintetik poliamid – poliheksametilenadipinamid olan polikondensləşmə reaksiyası baş verir.

1939-cu ildə ABŞ-da polimer əsasında ilk sintetik lif – naylon 66 alındı. Onun adı N.Y. (Nyu-York) və Lon. (London) sözlərinin qısa adından götürülüb: sözdəki ilk ədəd diamindəki, ikinci isə

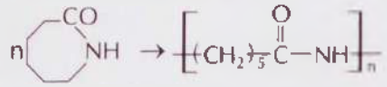


Naylonun alınması.



dikarbon turşusundakı karbon atomlarının sayını göstərir.

Həmin ildə Almaniyada digər poliamid – polikaproamid alındı. Onun üçün ilkin monomer tsiklik birləşmədir – ε-kaprolaktamdır (ε-aminokapron turşusunun laktamı). Onu təzyiq altında qızdırmaqla polikondensləşməyə uğradırlar:



Bu polimerin lifləri kapron adlandırıldı (ilkin kapron turşusunun adına uyğun olaraq).

Saplar almaq üçün kapron və ya naylon ərintiləri təzyiqlə filyerdən vurulur. Saplar soyudulduqdan sonra ona əlavə möhkəmlik vermək üçün mütləq dartıb uzadırlar.

Poliamid sintetik liflər bir neçə üstün xassələrə malikdir. Onlar istənilən təbii liflərdən möhkəmdir, yüksək temperaturdan qorxmur, elastikidir və sürtülməyə davamlıdır. Bundan başqa, belə lifləri ərimiş polimerə boyaq maddələri əlavə etməklə istənilən rəngə boyamaq olar.

Naylon və kapron sapları bir çox cəhətdən təbii ipəyi xatırladır. Bu liflərdən paraşüt parçaları, kanatlar, iplər, torlar, corab və trikotaj məmulatları hazırlanır.

Polimerlər və onlar əsasında hazırlanan plastmaslar, liflər və digər sintetik polimerlər tədricən təbii materialları,



Kimyəvi lifli bobina.

BASMA KAĞIZDAN HAZIRLANMIŞ İPƏK

Təbii ipəyi insanlara baramaqurdunun "kəpənək qurdu hədiyyə" edir. Onun başının ön hissəsində iki vəzi vardır. Bu vəzilərin ifraz etdiyi maddə qatılaşaraq ipək saplar əmələ gətirir. Kəpənəkqurdu pupa çevrilməzdən qabaq öz ətrafını uzunluğu 3,5 sm və diametri 2 sm olan oval formalı barama ilə sarıyır. Onda olan ipək sapının uzunluğu isə 3500 metrə çatır. İpək sap çox nazik olduğundan (0,02 mm tükdən bir neçə dəfə nazikdir, onun 1 q-nın uzunluğu 3600 m-dir) ayrılmədən qabaq bir neçə sapı birlikdə sarıyırlar.

Kimyəvi tərkibinə görə təbii ipək maddəsi – fibroin (*lat.* "fibra" – "lif") $C_{15}H_{23}N_5O_6$ formuluna uyğundur. Bu maddə zülal mənşəlidir və əsasən qlisin, alanin və tirozin aminturşuları qalıqlarından təşkil olunmuşdur.

Bir neçə əsrlər boyu ipəyin istehsalı (b.e.ə. III minillikdə Çində meydana gəlmişdir) çoxlu miqdarda alınan təbii xammala əsaslanırdı. Belə ki, 1900-cü ildə bütün dünyada 17 min ton ipək istehsal edilmişdir, onun da 11 min tonu Çində və Yaponiyada istehsal olunurdu.

Baxmayaraq ki, artıq XX əsrin əvvəllərində ipək istehsalı (o cümlədən baramadan açılması) mexanikləşmişdir, o yenə də çox baha idi. Rusiyada 1 pud (16 kq) xammalın qiyməti 400 qızıl manat (müqayisə üçün: 1 pud taxıl 1 manatdan da ucuz idi) idi.

Süni ipəyin alınmasının mümkünlüyü haqda fikir ilk dəfə 1734-cü ildə fransız alimi Rener Antuan Reomür (1683-1757) tərəfindən həşəratların həyatına həsr edilmiş altı cildli əsərdə söylənilmişdir (indi onun adı Reomürün termometrik şkalası ilə daha çox məşhurdur). İdeya çox sadədir: ipəkvari maddənin məhlulunu alıb toxucu dəzgahı üçün yararlı olan ip əyirmək lazımdır.

Lakin təcrübədə bunu yalnız əsr yarımdan sonra etmək mümkün olmuşdur. 1885-ci ildə fransız kimyaçı-texnoloqu Lui Şardonne (1839-1924) Bezanson şəhərciyində yerləşən özünün şəxsi fabrikində süni ipəyin – nitroipəyin istehsalını təşkil edir. XX əsrin əvvəlində bu müəssisə artıq ildə 1000 t məhsul buraxırdı. Xammal rolunu sellüloz – $(C_6H_{10}O_5)_n$ polisaxaridi oynayırdı. Sellüloz sonradan nitrat turşusunun təsiri ilə $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ tərkibli nitrata (nitrasellüloza) çevrilirdi. Bu maddə spirt və efir qarışığında həll olur. Bu məhluldan isə nazik saplar əyirmək olur.

Şardonne nitrasellülozun isti məhlulunun özlülüyünü azaltmaq üçün onu nazik kapillyar borulardan soyuq suya keçirirdi. Ona su ilə toxunduqda dərhal sap əmələ gətirirdi ki, bu sap da avtomatik olaraq makaraya sarınırdı. İlkin məhlula boya əlavə etməklə rəngli süni ipək alırdılar. Sonradan Şardonne "quru əyirmə" tətbiq etdi: sapı suda deyil, daimi olan isti hava cərəyanında qurudurdular. Bu imkan verirdi ki, spirt və efir tam olaraq istehsala qaytarılsın. Şardonnenin patentləri əsasında süni ipək fabrikləri Fransada, Almaniyada, Belçikada tikilməyə başladı. İpəkdən başqa, sellüloz nitrat və kamforadan ibarət qarışıqdan keçmişdə məşhur olan və sellüloid adlanan plastmas hazırlayırdılar.

Lakin sellülozun nitratları çox təhlükəli maddələrdir. Onlar nəinki çox yanıcıdırlar, hətta partlayıcı xassələrə malikdirlər. Demək kifayətdir ki, nitrat qruplarının sayından (x qiymətlərindən) asılı olaraq tüstüsüz barıt və dinamit istehsalında geniş tətbiq olunan kolloksilin ($0{,}6 < x < 0{,}9$) və piroksilin ($x = 3$) kimi maddələr alınır. Nitrosellüloz ipəyindən tikilmiş paltar bir göz qırpımında yana bilər. Bu səbəbdən sellülozun nitrat turşusu ilə işləmədən məhlula keçirilməsi üçün müxtəlif üsullar icad edildi. Belə ki, nə mis atomu, nə də ammonyak molekulu saxlamayan mis-ammonyak ipəyi meydana gəldi.

Süni ipəyin bu növünün alınma üsulunun elmi əsasını İsveçrə kimyaçısı Matias Edvard Şveyserin (1818-1860) işləri təşkil etdi. Az müddət yaşamasına baxmayaraq o, mineralogiyaya, qeyri-üzvi kimyaya, təbii birləşmələr kimyasına öz töhfəsini vermişdir. Əlbəttə ki, onun ən məşhur kəşfi bütün dərsliklərdə öz əksini tapmış Şveyser reaktivi – mis-2-tetraamin hidroksididir. Onun kimyəvi tərkibi $[Cu(HN_3)_4](OH)_2$. 1856-cı ildə alim müşahidə edir ki, misin gözəl tünd-göy rəngli bu kompleksi qeyri-adi xassələr göstərir: o hətta otaq temperaturunda iplik parçaları, kağızı, ipəyi və yunu, nisbətən isə saçı həll edir. Lakin çox qəribədir ki, bu göy mayedə nişasta həll olmur, baxmayaraq ki, kimyəvi cəhətdən o, sellülozun "yaxın qohumudur". 1858-ci ildə fransız kimyaçısı Ejen Peliqo (1811-1890) Şveyser reaktivinin çox sadə alınma üsulunu tapdı: o çox xırdalanmış misə hava iştirakında naşatır spirtilə təsir edirdi.

Sellülozun həll olmasının səbəbi isə 1948-ci ildə tapıldı: Cu^{2+} kationları məhlulda $(C_6H_8O_5)_2^{2-}$ anionları ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir. Bu anionlar isə məhlulda yalnız qüvvətli qələvi mühitdə mövcud ola bilir. Məhlulu turşulaşdırdıqda sellüloz çökür:

$$n\mathrm{Cu}^{2+} + (\mathrm{C_6H_{10}O_5})_n + 2n\mathrm{OH}^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [\mathrm{CuC_6H_8O_5}]_n\downarrow + 2n\mathrm{H_2O}.$$

Şveyserin kəşf etdiyi prosesin əsasında 1890-cı ildə mis-ammonyak ipəyinin sənaye miqyaslı istehsalın metodu işlənib hazırlandı. İstehsal isə 1896-cı ildə Almaniyada təşkil edildi. Təbii polimer-sellüloz əsasında yaradılan bu maddə süni liflərə aiddir. Hal-hazırda az da olsa mis-ammonyak ipəyi istehsal edilir. Lakin onun istehsal prosesini istənilən kimya dərnəyində təşkil etmək olar.



Süni ipək.



Asetat lifi.

Bu təcrübə üçün ilk növbədə malaxit lazımdır. Əlbəttə ki, burada söhbət təbii əlvan daşdan deyil, eyni tərkibə malik və süni yolla alınmış maddədən – əsasi mis 2-karbonatdan $(CuOH)_2CO_3$ gedir. Onun yaşıl çöküntüsü $CuSO_4$ və Na_2CO_3 məhlullarının qarışdırılması zamanı alınır. Çöküntünün təqribən 2 q-nı 20 ml qatı ammonyak məhlulunda həll edirlər. Alınmış tünd-göy məhlula əyirilmə məhlulu adlanan özülü mayenin alınmasına kimi kiçik porsiyalarla aptek pambığı və ya ağ filtr kağızı (basma kağız) qırıntıları tökürlər. Belə məhluldan sınaq şüşəsinə töküb və duzu xlorid turşusu ilə turşulaşdırdıqda təmiz sellülozun ağ rəngli lopaları çökər. Şveyserin təcrübəsi təkrar olundu.

Əlbəttə ki, əsl sapı almaq daha maraqlıdır. Bunun üçün əyirilmə məhlulunu tibb şprisinə çəkib iynə vasitəsilə 10%-li sulfat turşusu məhluluna vururlar. Alınmış sapı pinsetlə tutub və onu sulfat turşusu məhlulu boyunca uzatmaq lazımdır. Bundan sonra isə onu yaxınlıqda yerləşən və içərisində su olan qaba daxil etmək lazımdır. Turşusu yuyulmuş sapı asanlıqla çarxa sarımaq olar.

Təxminən elə bu üsulla sənayedə süni ipək emal edirlər. Ancaq Şveyser reaktivinin yerinə digər həlledicilər, sellülozun əvəzində isə onun sirkə turşusu və ya ditiokarbon turşusu HO–CS–SH ilə əmələ gətirdiyi efirlərdən istifadə edirlər. Nəticədə hamıya məlum olan asetat və viskoz lifləri alınır.

həmçinin metalları sıxışdırıb çıxarırlar. Bu gün polimerlər texnikanın müasir sahələrində – atom energetikası, elektronika, raket texnikası və təyyarəqayırmada geniş istifadə olunur. Nəhayət, onlar bizim məişətimizdə dərin kök salmışlar. Qablar, bəzək və qablaşdırma materialları, laklar və boyaqlar, sintetik parçalar və onlardan hazırlanan paltarlar, oyuncaqlar, idman inventarları – bütün bunlar polimerlərdən hazırlanmış məmulatların tam siyahısından çox uzaqdır. Bunlarsız müasir insan həyatı çətin təsəvvür oluna bilər.

Polimerlərin və plastmasların əksər növləri XX əsrdə kəşf olunmuşdur. Ona görə də XX əsr doğru olaraq polimerlər yüzilliyi "plastmas əsri" adlanır.

ASETİLENDƏN ALINMIŞ LİF. POLİAKRİLONİTRİL

Müasir kimya sənayesinin inkişafı sayəsində insanlar sadə üzvi maddələrdən çox qəribə materiallar almağa yiyələnmişlər. Hələ 100 il bundan əvvəl heç kimin ağlına belə gəlməzdi ki, möhkəm sintetik lif alınan yanıcı asetilen qazından iki çevrilmə ilə polimer almaq olar. Bu yüksək molekullu birləşmə akrilonitrilin polimerləşmə məhsulu olan poliakrilonitrildir.

$$nH_2C{=}CH{-}CN \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_2{-}CH \\ | \\ CN \end{array}\right]_n$$

Akrilonitril öz növbəsində asetilenə hidrogen sianidin birləşməsi ilə alınır:

$$HS{\equiv}CH + HCN \xrightarrow{CuCN} H_2C{=}CH{-}CN.$$

Poliakrilonitrildən alınmış lif çoxlu sayda üstünlüklərə malikdir: o, işığa və nəmliyə qarşı çox davamlıdır və dartıldıqda molekulların eyni istiqamətdə oriyentasiyası hesabına daha da möhkəm olur. Bu səbəbdən bu lif tentlərin, yelkənlərin, bayraqların və s. hazırlanmasında geniş tətbiq olunur. Təmiz poliakrilonitrildən və ya onun təbii polimerlərlə qarışığından hazırlanmış paltarlar tez quruyur və formasını itirmir. Odur ki, bu materialdan çimərlik paltarları üçün parçalar hazırlanır.



Lavsan.



Kapron qırıntıları və kapron lifi.



Poliamid lifinin məhsulları.

"PESTİSİD" – BU PİS SÖZ DEYİL!

Pestisidlərə tələbat qədim dövrdən – kənd təsərrüfatı yaranan vaxtdan meydana gəldi. İnsanlar heyvanları əhliləşdirəndən, bitkilər becərəndən və mənzil tikməyə başlayandan onların yeməyinə və həyat sahəsinə şərik çıxan orqanizmlər - ziyanvericilər əmələ gəldi. Bunlar məhsulları məhv edən həşəratlar və gəmiricilər, alaq otları, həmçinin çağırılmamış "ev heyvanları" – milçəklər, tarakanlar, ağacovanlar, güvə və gənələrdir. Heyifsiləndirici haldır ki, həm kolorado böcəyi - kartofun ziyanvericisi, həm kələm kəpənəyi, həm də mənənə (bitki biti) çox məşhurdur. Alaq otları, həşəratlar, göbələk və virus xəstəlikləri dünya məhsulunun yarısına qədərini məhv edir.

İnsanlar bu bəlalarla necə mübarizə aparmışlar? Homer ziyanverici həşəratları qovan "ilahi və təmizləyici" kükürd tüstüsündən istifadəni xatırlatmışdır. Onun yanmasından alınan kükürd-dioksid SO_2 görünür ki, ilk *pestisidlərdən* (*lat.* "pestis" - "yaramaz" və "caedo" – "öldürürəm" deməkdir), yəni ziyanvericiləri məhv edən maddələrdən biri olmuşdur. Qədim yunan filosofları Demokrit və Böyük Pliniy öz işlərində bitki ziyanvericilərinə və xəstəliklərinə qarşı mübarizədə müxtəlif maddələrin istifadə olunması üçün məsləhətlər vermişlər. Çoxdan məlumdur ki, bəzi bitkilər, məs., çobanyastığının bəzi növləri həşəratlar üçün zəhərli olduqları halda insanlar üçün ziyanlı deyil. Ondan təbii pestisid kimi geniş istifadə olunur. XIX əsrdə arsen və civə birləşmələri də istifadə olunmağa başlandı. Düzdür, bu maddələr təkcə ziyanvericilərə deyil, həm də insanlara təhlükəli olduğuna görə onlardan çox məhdud istifadə olunur.

XX yüzillikdə sintetik pestisidlər yarandı və indi dünyada ziyanvericilərə qarşı mübarizə üçün 500-ə yaxın müxtəlif məmulatlardan istifadə olunur. Pestisidlər təyinatına görə bölünürlər. *İnsektisidlər* (*lat.* "insectum" – "həşərat" deməkdir) həşəratları, *funqsidlər* (*lat.* "fungus" – "göbələk" deməkdir) göbələkləri, *herbisidlər* (*lat.* "herba" – "ot" deməkdir) alaq otlarını və lazımsız bitkiləri və s. məhv edir.

Sintetik üzvi pestisidlərin geniş tətbiq tarixi 1939-cu ildən başlanır. Həmin vaxt İsveç kimyaçısı Paul German Müller (1899-1965) bütün növ həşəratlar üçün yüksək zəhərli, ətraf mühitin təsirinə qeyri-adi davamlı, insanlar və digər istiqanlı orqanizmlər üçün cüzi zəhərli olan DDT-nin unikal insektisid xassələrini kəşf etdi. DDT milyonlarla insan həyatını



Çəyirtkələrin əkini tələf edən hücumu həmişə qorxulu bəla sayılırdı. Çəyirtkə hələ Bibliyada Allah tərəfindən göndərilən qorxulu cəza kimi təsvir olunmuşdur.



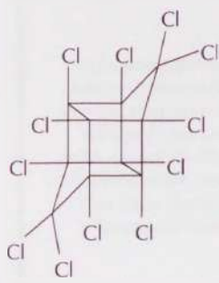
Pomidor fitoftoraları.

DDT – birləşmənin köhnə adının – dixlordifeniltrixlormetilmetan birləşməsinin qısa adıdır; indiki zamanda ümumi qəbul olunmuş İUPAK nomenklaturasına görə bu birləşmə 1,1,1-trixlor-2,2-di(*p*-xlorfenil) etan adlanır.

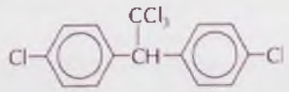
Qabıqyeyən böcək.



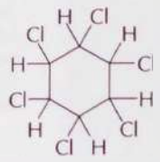
XLORÜZVİ PESTİSİDLƏR



Mireks – qarışqa əleyhinə dərman.



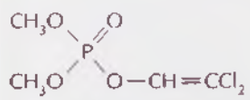
DDT – geniş təsir spektrinə malik insektisid.



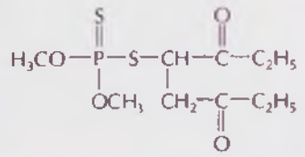
Lindon (heksaxlortsikloheksanın səkkiz izomerindən biri) pambıq, düyü əkinlərini, oduncağı məhv edən ziyanvericilərə qarşı effektivdir.

Əksər ölkələrdə xlorüzvi pestisidlərin istifadəsi qadağan olunub və ya ciddi məhdudlaşdırılıb.

FOSFORÜZVİ PESTİSİDLƏR



Dixlofos – ev həşəratlarına qarşı dərman.



Karbofos meyvə ağaclarının və tərəvəz bitkilərinin ziyanvericilərini, həmçinin ağcaqanadları məhv edir.

Bu və buna bənzər birləşmələr nəinki həşəratlar üçün, həm də istiqanlı heyvanlar və insanlar üçün çox zəhərlidir.



Çəyirtkələri məhv etmək üçün insektisidlər vertolyotlarla sahələrə səpilir.

Xlorüzvi insektisidlər ətraf mühitə düşdükdə on illər ərzində parçalanmırlar. Adama elə gəlir ki, onun belə davamlı olması xeyirlidir, insektisidlə işlənilmiş bataqlıqda malyariya ağcaqanadları tezliklə yenidən yaranmayacaqdır. Amma bu dərmanın bir neçə on il ərzində istifadəsi ətraf mühit üçün ağır nəticələrə səbəb oldu. Axı onlar su hövzələrinə, Dünya okeanına düşür və bütün Yer kürəsinə yayılır. Bu birləşmələr suda pis həll olur, amma orqanizmlərində ləngidikləri heyvanların yağlı hüceyrələrində yaxşı həll olurlar. Onların balıq bədənindəki qatılığı balığın yaşadığı sudakı qatılığından çox böyükdür. DDT hətta Antarktidada pinqvinlərin ciyərlərində tapılmışdır. Xlorüzvi pestisidlər canlı orqanizmlərdə toplanaraq qida ilə insan və digər heyvan orqanizminə sağlamlıq üçün təhlükəli miqdarda düşə bilər. DDT-nin balıqda yüksək miqdarı suda üzən quşların tam populyasiyasının ölməsinə səbəb olmuşdur. Ona görə də indi dünyanın əksər ölkələrində xlorüzvi insektisidlərin istehsalı qadağan olunub.

Xlorüzvi pestisidləri digər maddələr əvəz etdi. Onlardan bəziləri, məs., fosfor üzvi birləşmələr təkcə həşəratlar üçün deyil, həm də istiqanlı heyvan və insanlar üçün zəhərlidir. Məşhur karbofos və dixlofos insektisidlərinin "yaxın qohumları" yaxın vaxtlara qədər əksər ölkələrin silahlı ordusunda kimyəvi silah kimi istifadə olunurdu. Dünyada hər il milyona yaxın insan pestisidlərlə zəhərlənir.

Pestisid arsenalını mütləq daimi təzələmək lazım gəlir. Əlbəttə, bu ilk növbədə insan və ətraf mühit üçün daha az təhlükəli olan preparatların sintez olunması ilə bağlı idi. Amma digər səbəblər də var. Pestisidlərlə bir neçə dəfə işlədikdə, o effektivliyini itirir və ziyanvericilərin sayı "partlayışla" artır. Məs., adi DDT-nin tətbiqinin artıq ikinci ilində ev milçəklərində ona qarşı davamlılıq yarandı.

xilas etmişdir: onun köməyilə malyariya, tif və s. kimi xəstəliklərin daşıyıcıları olan həşəratlar məhv edildi. Təəccüblü deyil ki, bu və digər xlorüzvi insektisidlər və herbisidlər geniş tətbiq olunurlar. Müller 1948-ci ildə öz kəşfinə görə fiziologiya və tibb sahəsi üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.



Bunun səbəbi ondadır ki, pestisidə qarşı həssas olmayan ziyanvericilər yaşayır və özləri kimilərini həyata gətirirlər.

Bəs sonra nə etmək lazımdır? Daha güclü kimyəvi zəhərlər istehsal etmək və daha həyata davamlı ziyanvericiləri qırmaq lazımdır. Bəs niyə təbiətin özünə "məsləhət üçün" müraciət etməyək? Ziyanvericilərə qarşı yeni dərmanların hazırlanması bir neçə istiqamətlərdə aparılır. Alimlər bitki və heyvan mənşəli pestisidləri ayırır və onların sintetik analoqlarını yaradırlar. Çobanyastığında olan birləşmə əsasında yeni insektisidlər – piretroidlər sinfi yaradıldı. Başqa üsul da mövcuddur. Həşəratlar qeyri-adi xassələrə malikdir: onlar ətraf mühitə buraxılan maddələrin *feromonların* (*yun.* "fereyn" – "daşımaq" və "norman" – "həyəcanlandırmaq" deməkdir) köməyilə ünsiyyətdə ola bilir. Üzvi kimyaçılar müxtəlif feromonlar sintez etməyi öyrəndilər. İnsektisidlər əvəzinə həşəratları uzaqlaşdıran repellentlər (*lat.* "repellentis" – "itələyən" deməkdir) – feromonlar və həşəratları tələyə cəlb edən atrokatantlar (*lat.* "attraho" – "özünə cəzb edirəm") istifadə olunur.

Ziyanvericilərlə mübarizədə bioloji üsulları yaddan çıxarmaq olmaz. Bunlar təbii düşmənlərdən istifadə olunması (tələb olunanda onları sahəyə yerləşdirirlər) və ziyanvericilərə qarşı genetik



Həşəratlar insektisidlərin çoxuna tez öyrəşir, ona görə də kimyaçılar həşəratlarla mübarizə üçün yeni dərmanlar kəşf etməlidirlər.

FEROMONLAR

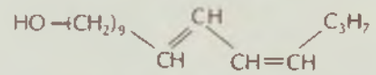
İnsanlar məlumat mübadiləsi üçün nitqdən istifadə edirlər. Heyvanlar isə səslər vasitəsilə bir-birilə təmasda olurlar. Lakin, bu yeganə təmas üsulu deyil. Gəzintidə olan it hər bir ağacı iyləyir, bu zaman digər itlərdən məlumat alır və öz məlumatlarını onlar üçün qoyur. Canlıların daxili sekresiya vəziləri feromonlar adlanan xüsusi maddələr ayırır və hər bir canlı bu maddələrin köməyilə öz növünün nümayəndələrinə məlumatlar ötürür.

Həşəratların həyatında feromonlar daha böyük əhəmiyyətə malikdir. Həşəratlar arasında inkişaf etmiş (mükəmməl) kimyəvi "nitq" mövcuddur. Çox müxtəlif təsirlərə malik feromonlar məlumdur. Məs., cinsi attraktantlar – erkəyi dişiyə cəlb edən maddələrdir. Təhlükəyə düşmüş qarışqalar həyəcan feromonu ayırırlar. Yaxınlıqdakı qarışqalar bu iyi hiss edən kimi köməyə tələsir və özləri də həmin feromonu ifraz edirlər. Tezliklə, bütün qarışqa yuvası hərbi hazırlıq vəziyyətinə keçir. Həşəratlar qida mənbəyinə gedən yolu iz feromonları ilə nişanlayır ki, bu maddə də onlara sürü halında toplaşmağa və eyni istiqamətdə hərəkət etməyə kömək edir.

Həşəratların feromonlara qarşı həssaslığı çox yüksəkdir. Məs., tut ipəkqurdunun erkək kəpənəyi, havada cinsi feromonun qatılığı 10-12 mq/l olduqda, onu aşkar edir. Həşəratlar arasında tarakanlar feromonları aşkar etməkdə çempiondurlar, onlar cinsi feromonu 10-14 mq/l qatılıqda hiss edirlər.

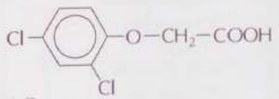
İnsan və həşəratın iy duyğusu həssaslığının müqayisəsi maraqlıdır. 1996-cı ildə məlum oldu ki, insan çaxır laktonu adlanan maddənin iyini, onun qatılığı 10-14 q/l-dən çox olduqda hiss edir.

Feromonlar, təbiətcə üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinə aiddir. Bir və ya bir neçə ikiqat rabitəli doymamış karbohidrogenlər, doymamış spirtlər, aldehidlər, turşular və s. daha çox rast gəlinir. Molekulun bioloji aktivliyi onun həndəsi quruluşu ilə müəyyən olunur. Məs., tut ipəkqurdunun cinsi feromonu – bombikola *trans-sis*-heksadekadien-10, 12-ol-1-dir:

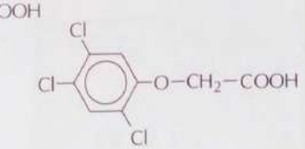


Maraqlıdır ki, bu molekulda ikiqat rabitə ətrafındakı əvəzedicilərin vəziyyətini dəyişsək (məs., *sis-sis*-izomer götürsək), bu maddə artıq kəpənəkləri cəzb etməyəcək.

XLORFENOKSİ TURŞUSUNUN TÖRƏMƏLƏRİ

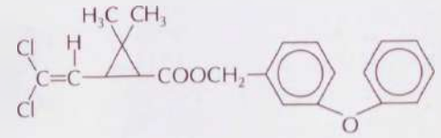


2,4-D
(2,4-dixlorfenoksi sirkə turşusu).



2,4,5-T (2,4,5-trixlorfenoksi sirkə turşusu).

2,4-D və 2,4,5-T herbisidləri bitkiləri, xüsusi halda alaq otlarını məhv etmək üçün istifadə olunur. Onlar çox zəhərli dioksin qarışığı saxladıqlarına görə bir sıra ölkələr onların istehsalını qadağan etmişlər. Vyetnamdakı müharibə zamanı Amerika qoşunları bu maddələri difoliantlar kimi – yarpaqları tökən dərman kimi istifadə etmişlər. Onlar Vyetnam partizanlarının yerini müəyyən etmək üçün bu maddələri cəngəlliklər üzərində təyyarələrdən səpələyirdilər.



Peremetrin.

Piretroidlər – piretrinlərin (piretrumun təbii insektisidləri) sintetik analoqlarıdır. Onların kiçik miqdarı olduqca effektivdir, təbii şəraitdə tez parçalanırlar. Ondan bağlarda istifadə edirlər. Yun məmulatlarını gənədən qorumaq üçün onunla isladırlar. Piretroidlərin dünyada istehsalı sürətli artır. Onlar fosforüzvlü birləşmələrə nisbətən daha az zəhərlidir. Amma piretroidlə zəhərlənmə ilə bağlı olaraq xəstəlik halları məlumdur. Parlaq işıqla işıqlandırılmış lüminofor boyaq müəyyən müddətdə öz-özünə işıq saçmaqda davam edir.

davamlı olan kənd təsərrüfatı məhsullarının daxil olmasıdır. Belə ki, ziyanvericilər zəifləmiş bitki və heyvanlar üçün daha çox təhlükəlidir. Buna uyğun olaraq, onlara düzgün, savadlı qulluq etməklə pestisidlərin istifadəsinə tələbatı azaltmaq olar. Evdə olan təmizlik milçək və tarakanlar kimi "kirayəkeşlərdən" qorunmaq üçün qəşəng zəhərli flakonlardan daha effektivdir.

BÜTÜN RƏNGLƏR

"RƏNGARƏNG TORPAQLAR"

Bütün dövrlərdə insanlar, imkan daxilində mənzillərini bəzəməyə cəhd etmişlər. Bu ənənə bizim eradan əvvəl bərqərar olmuşdur. İbtidai rəssamlar mağara divarlarında çoxlu sayda heyvan təsvirləri və həyat səhnələri yaratmışlar. İlk rəsmlər qədimi rəng – hislə (duda ilə) işlənmişdir. Artıq 30 min il bundan əvvəl bizim əcdadlarımıza tabaşir və oxra məlum idi. Təxminən 6 min il əvvəl, rəssamlar piqment kimi malaxit, lazurit və kinovardan istifadə etməyə başladılar. Bizim eradan əvvəl V əsrdə piqmentlər siyahısına qurğuşun belili, surik və qleyt də əlavə edildi.

İlk rəsmlər narın xırdalanmış bərk rəngli maddələr – piqmentlər vasitəsilə yaradılırdı. Sonralar piqmentlərin tərkibinə birləşdirici maddələr (heyvan qanı, yumurta sarısı) daxil etməklə rəngləri aldılar. Mineral rənglərin uzunömürlülüyü sayəsində, yaşı yüz, hətta min ildən çox olan təsvirlər bizim günlərə qədər gəlib çatmışdır.

Lasko mağarasında qayaüstü rəsm. Fransa.





Oxralar (*yun.* "oxros" – "solğun", "sarımtıl" deməkdir) təbii piqmentlərin geniş qrupunu təşkil edir. Oxralar hidratlaşmış dəmir oksidləridir ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$; $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$). Közərtdikdə oxra hidratlaşma suyunu itirir və piqment qırmızıtəhər çalara malik olur. Bizim dövrümüzdə oxra rezin, sement, kağız, plastik materiallar istehsalında istifadə edilir. Son dövrlərdə təbii oxra, sarı rəngli sintetik dəmiroksid piqmentlərilə tədricən sıxışdırılır.

Manqan oksidləri saxlayan minerallar qonur rəngli olur. Belə piqmentlər umbra adlanır.

Dəmir suriki tünd qırmızı rəngli piqmentdir. Surik piqmenti alüminium-silikat və kvars qatışığı olan dəmir(III) oksiddir. Surik işığa davamlı, universal piqment olduğundan, taxta, metal və beton səthlərinin rənglənməsində geniş istifadə olunur.

Bir vaxtlar Rusiyada göy rəngli təbii lazurit (və ya lyapis-lazur) $Na_3Ca[AlSiO_4]_3S$ mineralı qızıldan qiymətli idi. Bu incə və zərif tozdan hazırlanmış rəngi ultramarin adlandırdılar. Sonralar kaolini natrium-karbonat və kükürdlə (və ya natrium-sulfat və kömürlə) birgə əritməklə süni ultramarin $Na_8Al_6Si_6O_{24}S$ almağa başladılar. Sintetik mənşəli digər məşhur rəng – "Prussiya lazuru" $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ ilk dəfə 1704-cü ildə alınmışdır.

Yaşıl piqment kimi, uzun müddət, bogema torpağı adlanan avqit mineralı $(Ca, Na)(Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Ti)[(Si, Al)_2O_6]$ istifadə edilmişdir. Sonralar yaşıl rəngi xrom(III) oksid və onun hidratı əsasında hazırlamağa başladılar. XX əsrin 30-cu illərində ftalosianinlərin kəşfi xromlu rəngləri sıxışdırıb aradan çıxardı.

Müasir rəngləyici maddələrin 60%-dən çox hissəsini ağ piqmentlər təşkil edir. Ağ piqmentlər yalnız ağ yox, həm də digər rəngli boyaqların; həmçinin plastmas, keramika, kağız, tikinti materialları və s. maddələrin istehsalında geniş tətbiq olunur. Qədimdə qurğuşun belili – əsasi qurğuşun karbonat geniş tətbiq olunurdu. Uzun əsrlər boyu insanlar qurğuşunun zəhərli olması haqqında heç nə bilmirdilər, ona görə də qurğuşun belili hətta, bəzi kosmetik vasitələrin tərkibinə

Sulu boya ilə şəkil.



YAĞLI BOYA RƏSSAMLIĞI

Yağlı boya rəssamlığı artıq bir neçə əsrdir ki, ən geniş yayılmış rəssamlıq texnikası hesab olunur. Rembrandt, Titsian, Repin və Surikov yağlı boya ilə işləmişdir.

Yağlı boyanı hazırlamaq üçün piqmenti kətan toxumlarından alınan kətan yağı ilə ovxalayırlar. Maraqlıdır ki, yağlı boyanı hazırlamaq üçün digər yağlar yaramır. Bu rəssamlıq texnikasının sirri məhz, yağın xüsusi tərkibi ilə əlaqədardır: bu yağlar olein, binol və linolen kimi doymamış turşuların mürəkkəb efirləri olmalıdır. Doymamış turşu qalıqları asan oksidləşir və polimerləşirlər, ona görə də havada yağ quruyur. Bu zaman əmələ gələn quru, şəffaf və elastik təbəqə piqmentləri bərkidir. Bu təbəqə o qədər davamlı olur ki, rəsm əsəri hətta, yağış altında belə islanmır. Ayrı-ayrı molekulların təbəqə şəklində "tikilməsi" və oksidləşməsi, turşu qalıqlarında yerləşən ikiqat C=C rabitələri hesabına baş verir:

$$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$
olein turşusu

$$CH_3—(CH_2)_4—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$$
linol turşusu

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7—COOH.$$
linolen turşusu

Şəkil çəkildikdən sonra onu qurumağa qoyurlar. Qədim ustalar şəkli uzun müddət – yarım ilədək qurudurdular və yalnız bundan sonra, onu kətan yağında həll olan təbii qatranlarla laklayırdılar. Bizim dövrümüzdə rəssamlar yağlı boyaya, onun oksidləşməsini katalitik sürətləndirən maddələr əlavə edirlər. Bu isə şəffaf və elastik təbəqənin yaranmasını – şəklin qurumasını sürətləndirir.



1. Alizarin.
2. Azoboyaqlar.
3. İndiqo.

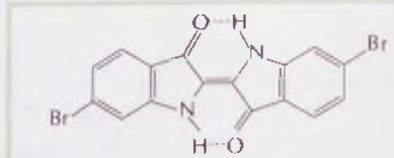
daxil edilirdi. Müasir dövrdə qurğuşun belili, praktiki olaraq tamamilə, titan-dioksid, sink belili (sink-oksid) və litoponla (sink-sulfat və barium-sulfat qarışığı) əvəz olunmuşdur.

Rəssam rənglərinin hazırlanmasında ya yüksək qiymətinə (kobalt rəngləri), ya da zəhərliliyinə görə (məs., civə və kadmium sulfidləri) geniş tətbiq sahələri tapmamış olan piqmentlər də istifadə olunur. Piqmentləri bitki yapışqanları (buğda nişastası, dekistrin və s.) ilə qarışdırdıqda akvarellər (*lat.* "aqua" – "su" deməkdir) alınır.

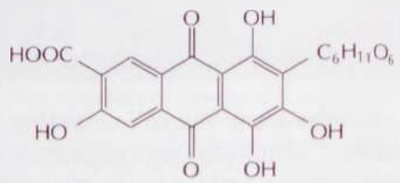


PURPUR, İNDİQO, KOŞENİL...

Qədimdə mineral rənglərlə yanaşı, bitki və heyvan mənşəli rənglərdən də geniş istifadə olunurdu. Bu rənglər nisbətən azömürlü olsalar da, rəngarəng çalarlara malik olurlar. Zəfəran, murdarça, quzu otu, qızılağac, qaragilə və palıd qabığından alınan şirələr lap qədimdən bitki mənşəli boyaqlar kimi istifadə olunurdu. Qədim Roma əyanlarının çox sevdikləri tünd-qırmızı rəng purpur idi. Purpuru Aralıq dənizində yaşayan iynəvari molyusklardan hazırlayırdılar. Bunun üçün ilbizləri əzib xırdalayır və alınan şirəni paltara hopdururdular. Bu şirə havada tünd-qırmızı rəng alırdı. 1 qram purpur boyağı almaq üçün 8000 ilbiz tələb olunduğundan, bu rəngli paltarlar yalnız zadəganlara məxsus olurdu. Qanlı yastıcalardan alınan karmin rəngi (koşenil) də yüksək qiymətləndirilirdi. 200 min böcəkdən yalnız 1 qram rəngləyici maddə alınırdı.



6,6'-Dibromindiqo (əsa purpuru).

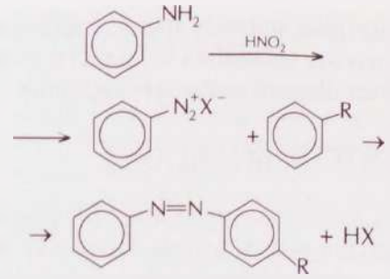


Karmin turşusu (koşenil – qırmızı boyaq).

Digər bir boyaq – indiqo Avropaya Hindistandan gətirilmişdir. Əvvəllər bu boyanı indiqofer ağacının yarpaqlarından alırdılar. 100 kq yarpaqdan 3 kq boyaq (indiqo) alınırdı.

XIX əsrin ortalarında sintetik boyaq maddələrinin sintezi sahəsində ciddi nailiyyətlər əldə edildi. İlk olaraq "anilin qırmızısı" və ya fuksin (qırmızı rəngli fuksi çiçəklərinin adına uyğun) sintez olundu. 1856-cı ildə Varşava universitetinin professoru Yakub Natanson (1832-1884) lehimlənmiş boruda anilin $C_6H_5NH_2$ dixloretanla $CH_2Cl–CH_2Cl$ birgə qızdırdıqda, ipək və yun parçaları gözəl boyayan qırmızı rəngli maddə aldı. Həmin ildə ingilis kimyaçısı böyük Uilyam Henri Perkin təmizlənməmiş anilini oksidləşdirməklə bənövşəyi-qırmızı rəngli maddə aldı. Sonralar bu maddəni movein (*frans.* "mauve" – "ələköməci") adlandırdılar, çünki onun rəngi ələköməci çiçəklərinin rənginə oxşayırdı. Moveinin sənaye istehsalı anilinboyaq sənayesinin başlanğıcı oldu. 1869-cu ildə alman kimyaçısı Karl Qrebe (1841-1927) və Karl Liberman (1842-1914) boyaq maddəsi olan alizarinin quruluşunu müəyyən etdilər. Bu alimlər həmçinin, əvvəllər gicitkən köklərindən alınan alizarin boyağının sənaye sintezi metodunu yaratdılar.

İngilis kimyaçısı Peter Qriss (1829-1888) 1857-ci ildə diazotlaşma reaksiyasını kəşf etdi. Bu kəşfdən sonra üzvi boyaqların ən böyük sinfi olan azoboyaqların sənaye miqyasında sintezi başlandı. Qriss müəyyən etmişdi ki, aromatik aminləri nitrit turşusu ilə işlədikdə davamsız diazoduzlar əmələ gəlir və bu diazoduzların bəzi birləşmələrlə (fenollar, aromatik aminlər) qarşılıqlı təsirindən isə rəngli məhsullar yaranır:



Boyaq maddələrinin sənaye sintezinin bu nailiyyətlərinə baxmayaraq, indiqo hələ də klassik üsulla bitki mənşəli xammaldan alınırdı. 1866-cı ildə Adolf Bayer "boyaqların kralı"nı öyrənməyə başladı. O bu maddənin molekulyar quruluşunu müəyyən etdi və 80-ci illərdə onun labo-

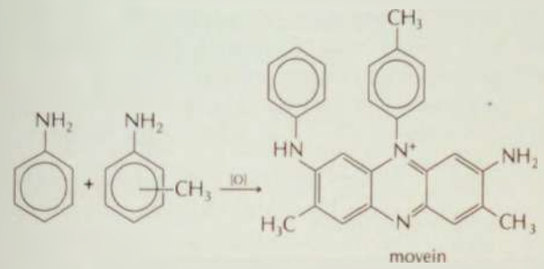


Uilyam Henri böyük Perkin.

XOŞBƏXT TƏSADÜF

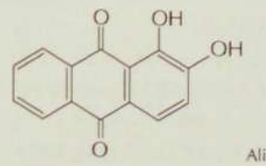
Böyük elmi kəşflərin təsadüf nəticəsində meydana çıxması haqqında dünya elminə çoxlu hadisələr məlumdur. Üzvi boyaqların kəşfi və sintezi sahəsində də bir çox xoşbəxt təsadüflər baş vermişdir.

1856-cı ildə böyük Uilyam Perkin daş kömür qatranından malyariya xəstəliyi əleyhinə dərman olan xinini sintez etmək istəyirdi. Dərman maddəsi alınmadı, əvəzində təmizlənməmiş anilinin kalium-dixromatla oksidləşməsindən boyayıcı xassələrə malik bənövşəyi-qırmızı rəngli maddə alındı. Perkinin bəxti iki dəfə gətirmişdi: birincisi, o səhv nəzəriyyə əsasında kəşf etdi, ikincisi, onun əlinin altında olan anilin toluidin (metiləvəzolunmuş anilin) qatışığı saxlayırdı. Bu iki maddə isə movein boyağının yaranması üçün zəruri idi:



movein

Alman kimyaçısı Henrix Karo (1834-1910) ilə bağlı baş vermiş hadisə də maraqlıdır. Ona tapşırıq vermişdilər ki, BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) firmasının anbarlarında yığılıb qalmış əlavə reaksiya məhsulu – antraxinonu utilizasiya etsin (faydalı məhsula çevirsin). Bu problemin həllini axtararkən Karo antraxinonu oksalat və sulfat turşuları ilə qarışdırıb qızdırdı. Lakin oksalat turşusu reaksiyaya girməyə macal tapmamış parçalanırdı. Müəyyən səbəbdən Karo laboratoriyadan çıxır və bu zaman qızdırıcını söndürməyi unudur. Geri qayıtdıqda isə şişmiş (köpmüş) qalıqlar arasında narıncı "qabıq" görür. Bu alizarin idi. Beləliklə də bu boyağın sintez üsullarından biri kəşf olunur.



Alizarin.

Uzun müddət indiqonun sintetik istehsalını həyata keçirmək mümkün olmurdu. Bu problemlə çox sayda kimyaçılar məşğul olmuşdu, lakin ən böyük töhfəni alman alimi Adolf Bayer vermişdir. İndiqonun quruluşunun öyrənilməsi və onun sintez yollarının axtarışına Bayer 20 il, indiqonun sənaye istehsalı texnologiyasının hazırlanmasına isə 15 il sərf etmişdi. Karl Xeynmon indiqonun 7 mərhələli alınma üsulunu təklif etdi, lakin birinci mərhələ – naftalinin oksidləşməsi yavaş sürətlə və kiçik çıxımla baş verirdi. Yenə də təsadüf köməyə gəldi. Bir dəfə təcrübə zamanı termometr sındı, civə reaksiya qarışığına töküldü və naftalin ani olaraq yüksək çıxımla ftal turşusuna oksidləşdi. Səbəb qaynar qatı sulfat turşusunun civə metalı ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn civə(II) sulfatın katalitik təsiri ilə bağlı idi.



Güllü parçaya nümunə. Rusiya. XVIII əsrin sonu.

ratoriyada sintezini apardı. İndiqonun sənayedə istehsalına yalnız XIX əsrin 90-cı illərinin sonlarında başlanıldı.

SİNTETİK BOYALAR

XX əsrin əvvəllərində artıq 1200 sintetik üzvi boyaqlar alınmışdı. Təəssüf ki, bu boyaqların istehsalı bizim günlərdə də ətraf mühiti ən çox çirkləndirən sahə hesab olunur. Buna görə də, indi tədqiqatçılar yeni boyaq maddələrinin axtarışı ilə deyil, məlum texnologiyaların təkmilləşdirilməsilə məşğuldur.

Müasir boyaqlar mürəkkəb tərkibə malikdir. Onlar rəngləyici piqment və təbəqəyaradan maddə ilə yanaşı həlledicilər, durulaşdırıcılar, sikkativlər (lak boyaq materialının qurumasını sürətləndirən maddələr) və digər köməkçi komponentlərə malik olurlar. Təbəqəyaradan maddənin tipindən asılı olaraq boyalar yağlı, şirəli, emulsion və tozvari olurlar. Yağlı boyaları polimerləşə bilən kətan, çətənə kimi bitki yağları – əliflər əsasında hazırlayırlar. Bəzən isə maye alkid qatranları istifadə olunur. İncə xırdalanmış piqmentlərin təbəqəyaradan maddə – lak məhlulunda suspenziyası şirəli boya adlanır. Emulsion boyaqları su ilə islanan polivinlasetat və poliakrilat polimerləri əsasında hazırlayırlar (su – xırdalanmış polimer sistemlər). Tozvari boyaqları quru polimerlər (polietilen, polivinilxlorid və s.) əsasında istehsal edirlər. Müəyyən temperatura qədər qızdırıldıqda, bu polimerlər əriyir və boya piqmentlərini möhkəm saxlayan örtüyə çevrilirlər.

Hər il dünyada təxminən 10 milyon ton lak-boya materialı istehsal olunur. Bu miqdar Yer kürəsinin ekvatorunu 2,5 km enində kəmərlə örtməyə kifayət edərdi.

Nitrosellülozun partlayıcı xassəsi praktik olaraq hər bir məktəbliyə məlumdur. Birinci Dünya müharibəsindən sonra, çoxlu miqdarda istehsal edilib, anbarlara toplanmış bu maddənin utilizasiya problemi meydana çıxdı. Bu problemi həll etmək üçün nitrosellüloz əsasında lak-boya istehsalının əsasları yaradıldı. İndi avtomobillərin gövdəsinin rənglənməsində istifadə edilən nitrosellüloz, müharibə məqsədləri üçün deyil, sülh naminə daha çox istifadə edilir.

İŞIQSAÇAN BOYALAR

Kimyaçılar soyuq halda işıqsaçan çoxlu birləşmələr sintez etmişlər. Bu maddələr *lüminoforlar* (*lat.* "lumen" – "işıq" və *yun.* "foros" – "daşıyan") adlanır. Qeyri-üzvi lüminoforlar adətən, aktivləşdirici əlavələr (Sb, Mn, Sn, Ag, Cu və s.) saxlayan oksid, sulfid, fosfat və ya silikatlardan ibarət olur. Lüminofor üzərinə ultrabənövşəyi şüa (küçədəki civə lampaları kimi) və ya sürətli elektronlar seli (televizor və kompüter ekranlarındakı kimi) düşdükdə, onlar işıq saçır. Məs., rəngli televizor və monitorlarda gümüşlə aktivləşdirilmiş ZnS mavi; mis və alüminiumla aktivləşdirilmiş ZnS və ya CdS yaşıl; yevropiumla aktivləşdirilmiş $Y_2(O, S)_3$ isə qırmızı rəngli işıq saçır.

Həyəcanlandıqdan sonra lüminoferlər ani olaraq işıq saçırsa, bu hadisə flüorestsein adlanır. Flüorisensiya termini ilk dəfə belə hadisənin müşahidə olunduğu kalsium-flüorit CaF_2 mineralının adından götürülmüşdür. Eozin boyası (onu şampunlara və vanna cövhərlərinə əlavə edirlər), bakenlərin parlaq rəngləri, rəngli afişalar, paltar detalları və xüsusi flamasterlər (markerlər) flüorestsein edirlər. Bu materiallar ultrabənövşəyi və mavi günəş şüalarını udaraq, qırmızı, narıncı və yaşıl işıq saçır.

Malyariya əleyhinə dərman maddəsi kimi istifadə olunan xinin mavi flüorisensiyaya malikdir. Xinin az miqdarda tonus artıran içkilərə də əlavə olunur ki, onlar bir azca acıtəhər dadlı olsunlar. Belə içkilər ultrabənövşəyi şüaların təsirindən parlaq işıq saçırlar. Bir çox ölkələr kağız pullarını saxtalaşdırmaqdan müdafiə etmək üçün, onları ultrabənövşəyi şüa altında parlayan rənglərlə nişanlayır. Banknotların saxtalaşdırılmasının qarşısını almaq üçün onların kağızına xüsusi liflər daxil edilir və flüorisent boyaqlardan istifadə olunur; onlar ultrabənövşəyi işıqda müxtəlif rəngə çalırlar.

Bəzən həyəcanlanma mənbəyinin təsiri kəsildikdən sonra bir müddət lüminesensiya itmir. Bu hadisə *fosforosensiya* (*yun.* "fos" – "işıq" və "foros" – "daşıyan") adlanır. Fosforosensiya bir neçə saniyədən bir neçə sutkaya qədər davam edə bilər. Qeyri-üzvi fosforosentlərlə hamı tanışdır: gündüz işıq lampaları daxildən, küçələrdəki civə lampalarının balonları və bəzi saatların əqrəbləri və rəqəmləri belə maddələrlə örtülmüşdür. Fosforosent maddə ilə örtülmüş cisimlərin üzərinə şüa (məs., maşın işığı) düşdükdən sonra, bu cisimlər bir neçə dəqiqə, bəzən isə bir neçə saat get-gedə öləziyən işıq saçırlar.

Elektrik sahəsinin təsirindən işıq saçan maddələrə *elektrolüminoforlar* deyilir. Onlar adətən, işıq siqnallarının hazırlanmasında istifadə olunur. Konsert zalları, teatr və kinoteatrlarda yaşıl işıq saçan "Giriş" yazısı elektrolüminoforlara bariz nümunədir.



Parlaq işıqla işıqlandırılan lüminofor boyaq müəyyən vaxt ərzində özbaşına işıq saçır.

YALNIZ GÖZƏLLİK ÜÇÜN DEYİL

Metalların rənglənməsində istifadə edilən lak-boya örtükləri həm də onları korroziyadan müdafiə edir. Bəzi piqmentlərin uyğun xassələri hələ Qədim Yunanıstanda məlum idi. Antikorroziya xassəli boyaqlardan biri iki və dördvalentli qurğuşun oksidlərinin qarışığı $2PbO \cdot PbO_2$ – qurğuşun suriki idi.

Zaman keçdikcə əksər boyaqlar yalnız dekorasiya deyil, həm də qoruyucu funksiyasını yerinə yetirməyə başladılar. Piqmentə əlavə edilən bərkidici maddə hesabına boyaq bərabər qalınlıqda çəkilir və parlaq olur. Lakin daha vacibi odur ki, cismin səthində incə təbəqə yaranır və bu təbəqə səthi xoşagəlməz xarici təsirlərdən qoruyur.

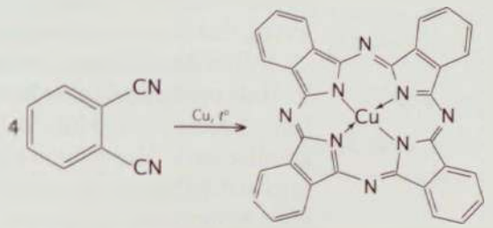
Piqmentlərin xassələrinin rəngarəngliyi müxtəlif "ixtisaslı" boyaqlar almağa imkan verir.

BOYAQLAR VƏ ŞLYAPALAR

İkinci Dünya müharibəsi ərəfəsində Amerikanın hökumət dairələrində belə bir rəy formalaşmağa başladı ki, müharibə vaxtı vətəndaş paltarlarının boyanmasına kütləvi boyaq istehsalı yolverilməz israfçılıqdır və boyanmamış paltarlarla ötüşmək olar. Azad olmuş istehsal sahələrində isə hərbi təyinatlı məhsullar buraxmaq olar. Aydındır ki, boyaq istehsalçıları bununla barışa bilməzdilər. Onlar dövlət komissiyasına boyanmamış parçalardan hazırlanmış paltarlar təqdim etdilər. Əvvəlcə çirkli – ağ rəngli kişi pencəyini nümayiş etdirdilər və sübut etdilər ki, çox kiçik çirk ləkəsi belə boyanmamış pencəkdə aydın görünür. Sonra rənglənməmiş, dəhşətli görünən qadın şlyapasını nümayiş etdirdilər. Bu isə komissiya üzvlərinin səbir kasasını daşırdan son damla oldu. Onlar qərara aldılar ki, əgər 130 milyon amerikalı belə paltarlarda gəzəcəksə, onda müharibədə qələbəyə cəhd göstərmək, heç lazım deyil! Nəticədə, bu plandan imtina edildi.

BOYAQLARIN YENİ NƏSLİ – FTALOSİANİNLƏR

1928-ci ildə Şotland firması "Skottiş Dayz"ın mütəxəssisləri müəyyən etdilər ki, polad reaktorda ftal anhidridi və ammonyakdan ftalamid istehsalı zamanı məhsulun bir hissəsi rəngli olur. Onlar tünd-göy rəngli kristallik maddəni ayırdılar, onun tərkibini və quruluşunu müəyyənləşdirdilər. Sonradan məlum oldu ki, metal saxlamayan ftalotsianın digər tədqiqatçılar tərəfindən hələ 1907-ci ildə; onun mis kompleksi isə 1927-ci ildə alınmışdır. Lakin, o alimlər bu qeyri-adi məhsula kifayət qədər diqqət yetirməmişdilər. Onların şotland həmkarlarının inadkarlığı olmasaydı, ftalotsianin boyaqları daha gec meydana çıxardı.



Məs., "odsöndürən boyaqlar" yüksək temperaturda yanmaya kömək etməyən maddələr ayırırlar. Belə ki, maqnezium-karbonat boyağı $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ yanğın zamanı su və karbon qazı; alüminium-hidroksid $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ və sink-borat boyaqları $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ isə kristallaşma suyu ayırırlar.

Termoindikator piqmentlər temperatur artdıqda və ya azaldıqda kristal quruluşlarını dəyişirlər. Onlar "kobud" termometr rolunu oynaya bilərlər.

Emulsiya bir maddənin çox kiçik damcılarının digərində paylanması zamanı əmələ gəlir.
Dispersiya (kimyada) – maddə hissəciklərinin çox kiçik hissəciklərə xırdalanmasıdır.

ZƏHƏRLƏR VƏ ANTİZƏHƏRLƏR: QƏDİM DÖVRLƏRDƏN BİZİM GÜNLƏRƏDƏK

Toksikologiya (*yun.* "toksikon" – "zəhər" deməkdir) tibbin bir bölməsidir. Zəhərlərin xassələrini və insan orqanizminə təsir mexanizmini, həmçinin zəhərlənmənin sağalmasını və aradan qaldırılmasını öyrənir.

BU NECƏ OLMUŞDUR

Çox uzaq keçmişdə bizim ulu əcdadlarımız müəyyən etmişlər ki, təbiətdə nəinki yeyilməyə yararsız maddələr, həmçinin həm insan, həm də heyvanlar üçün ölümcül qorxulu olan maddələr – zəhərlər mövcuddur. Başlanğıcda bu maddələr hərbi fəaliyyət və ov zamanı istifadə edilirdi – onlarla nizə və oxların ucunu yağlayırdılar. Sonradan zəhərlərin yeni bir tətbiq sahəsi – saray intriqaları meydana çıxdı. Bu sahədə Qədim Şərq dövlətləri daha məşhur idilər.

Uzun müddət toksikologiya çox yavaş inkişaf edirdi: necə müalicə etməyə nisbətən, nə ilə zəhərləmək olar haqqında məlumatlar daha çox idi. Qidada ola biləcək zəhərdən qorunmaq üçün əsilzadələr öz müşayiətçiləri arasında "dada baxanlar" saxlayırdılar. Bu adamlar ağalarının yeyəcəyi xörəyi və içəcəyi içkini ondan əvvəl, dadmaqla yoxlayırdılar.

XVI əsrdən XVIII əsrin ortalarına qədər Romada mükəmməl zəhər hazırlayanların tam şəbəkəsi mövcud idi – onları tofanlar adlandırırdılar. Hər tofanın hesabında bir neçə min qurban var idi. Zəhərlərin əsasını arsen birləşmələri təşkil edirdi. Ağ zəhər As_2O_3 tofanlar arasında çox məşhur idi. Ağ zəhərin öldürücü dozası çox kiçik olmaqla bərabər, zəhərlənmənin əlamətləri yatalaq xəstəliyinin əlamətlərinə çox bənzəyirdi və XX əsrin əvvəllərinə qədər belə zəhərlənmə və yatalağı ayırmaq praktiki mümkün deyildi. Ağ arsenin asan tapılan olması da öz rolunu oynamışdır, belə ki, istənilən aptekdən siçovul əleyhinə vasitə kimi ağ zəhər almaq olardı.



Müalicə edən (atın üstündəki) əlində ilan çalmasına qarşı olan bitki mənşəli vasitə tutub. Ərəb qravürası. XIII əsr.

Uzun bir dövr ərzində arsen (dəqiq desək, arsen birləşmələri) "zəhərlərin şahı" oldu. XIX əsrin əvvəllərində fransız toksikoloqu Matye Jozef Bonavantür Orfila (1787–1853) orqanizmdə arseni aşkar edə bilən metod yaratdı və bununla da arsenin şahlığına son qoyuldu.

Bu dövrdən başlayaraq arsenin cinayət vasitəsi kimi istifadəsi azaldıldı. Orqanizmdə olmasını sübut etmək çox çətin olan zəhərlər meydana çıxdı. Zəhərləyicilərlə toksikoloqların yarışı başlandı. Birincilər yeni-yeni zəhərləyici maddələr axtarırdılar, ikincilər isə yeni aşkarlama üsulları yaradırdılar.

ANTİZƏHƏRLƏR HAQQINDA ELM

Antizəhərlər haqqında elm iki yolla inkişaf edirdi – zəhərlənmənin müalicəsi və zəhərə qarşı davamlılığın yaradılması. Məlum oldu ki, əgər müntəzəm olaraq kiçik dozalarla zəhər qəbul edilərsə, son nəticədə orqanizm buna alışır və zəhər əleyhinə immunitet – *tolerantlıq* (*lat.* "tolerantia" – "dözüm") yaranır.

Bu sahədə Pontiya çarı Mitridat Yevpator (b.e.ə. 120–63) ən məşhur idi. Başqaları tərəfindən zəhərlənməkdən qorxaraq o, saray həkimilə birlikdə zəhərli maddələrin əsl elmi tədqiqatını həyata keçirmişdir. Orqanizminin zəhərlərə qarşı müqavimətini artırmaq üçün Mitridat uzun müddət tərkibinə 54 zəhərli maddə daxil olan tiryək qəbul etmişdi. Qədim eksperimentator məqsədinə nail olmuşdu. Belə ki, müasirlərinin dediyinə görə, Mitridat düşmənləri tərəfindən məğlub ediləndə həyatına qılıncla son qoymuşdu, çünki heç bir zəhər ona təsir etmirdi.

Antidotların (*yun.* "anti doton" – "əks effektli") yaradılması, zəhərə qarşı davamlılığın artırılmasına nisbətən daha böyük maraq kəsb edirdi. Zəhərlənməyə qarşı



Ərəb "Tenəkin padzəhərləri kitabı"nın əlyazmasının frontispisi. 1200-cü il.

müvafiq müalicə vasitələri çox qədimdən məlum idi. Məs., Cənubi Amerika aborigenləri "kurare" zəhərilə zəhərlənmə zamanı bağırsaqları tütün dəmləməsilə yuyurdular. İbn Sina ağır metal duzları ilə zəhərləndikdə süd və yağ qəbul etməyi məsləhət görürdü. Məşhur yunan həkimi Hippokrat (b.e.ə. 460–370-ci illər) belə hesab edirdi ki, hər bir zəhərə qarşı müvafiq antizəhər istifadə etmək lazımdır. Qədim Roma həkimi Klavdiya Qalen (təxminən 130–200-ci il) "Antidotlar" traktatında zəhərlərlə mübarizənin antik metodlarını ümumiləşdirmişdi.

Orta əsrlərdə praktiki olaraq, istənilən tibbi traktat mükəmməl toksikologiya bölməsinə malik idi. IX–X əsrlərdə Salernoda (Cənubi İtaliya) "Antidotariya" yazıldı; sonra isə elə orada Vilanovlu Arnaldo "Sağlamlığın Salern kodeksi"ni yazdı. Bu kodeksdə həmçinin antidotlar təsvir olunmuşdu.

Müxtəlif dövrlərdə universal antizəhər kimi müxtəlif maddələr – sabun, bezoar (gövşəyən heyvanların öd daşı), sirkə, xörək duzu və digər birləşmələr iddialı olmuşdur.

Kimya inkişaf etdikcə, zəhərlərin və antidotların təsiri haqqında təsəvvürlər də mükəmməlləşirdi. Əvvəllər mədəyə düşmüş zəhəri sadə kimyəvi və ya fiziki-kimyəvi metodlarla neytrallaşdırırdılar. Məs., zəhəri həll olmayan çöküntü şəklinə salır və ya *aktiv kömürlə* adsorbsiya edirdilər. Sonradan müəyyən edildi ki, antidotlar zəhər qana düşməmiş təsir edə bilir və bu təsirin mexanizmini bütün hallarda izah etmək mümkün deyil.



Mitridat Evpator. XVI əsr, qravüra.

QƏHRƏMANIN PORTRETİ

Bəs zəhər nədir? Zəhərlənmə orqanizmin funksiyalarının normadan kənara çıxmasıdır. Lakin bu çox ümumi tərifdir.

Bəngotu
Toxumu zəhərə qarşıdır və plastırlara daxildir.
Əgər tərəvəz kimi yeyilsə, bu bitki dəlilik gətirər.
Menli Odo.
"Otların xassəsi"ndən.

Sədəfotu
Onun çoxlu xassəsi
müalicəvi gücə malikdir:
Gizli zəhərdən bilinir,
o ən yaxşı vasitədir.
Çünki bədənimizdən
o, zəhəri çıxarır.
Valafrid Strabon.
"Bağça".

Xardal
Quruluq, həmçinin istilikdir
xırda xardal dənəcikləri
Zəhəri yox edir, yaradır
göz yaşını, təmizləyir başı.
Menli Odo.
"Otların xassəsi"ndən.

Xörək duzu
Yeyənin qarşısına
duzqabını
qoymalı.
Duz zəhərlə bacarır,
dadsızı dadlı edir.
Vilanovalı Arnaldo.
"Sağlamlığın Salern kodeksi".

Cilalanmış məsaməli quruluşlu kömür aktivləşdirilmiş (aktiv) kömür adlanır; onun məsamələrinin ümumi səthi 400 m^2/q-a çata bilər. Onu 500-900°C-də aktivatorların – su buxarı, CO_2, metalların duzları iştirakında odunçaq və qazıntı kömürünün, odunçağın, qoz ağacının və s. közərdilməsindən alınır.

ƏN HƏSSAS REAKSİYA

Kimdə bıçaq yoxsa,
Onda arsen var!
V.Xlebnikov.

Ərəb əlkimyaçılarına hələ XIII əsrdən məlum olan arsen ənənəvi olaraq zəhər anlamına gəlir. Uzun əsrlər boyu onu "yararsız varislər üçün toz" hesab edirdilər. Siyasi rəqibləri aradan götürmək üçün arsenin (daha doğrusu, arsen birləşmələrinin) istifadəsi rəzillik hesab olunmurdu. Məs., nə zamansa Venetsiya sarayında xüsusi zəhərləyici mütəxəssis saxlayırdılar.

Arsen(III) oksidin As_2O_3; arsen saxlayan qeyri-üzvi arsenit və arsenat turşusunun duzlarının 0,1 qramı insan üçün ölümcül dozadır. Həmçinin, məlumdur ki, bəzi birləşmələr böyük dozalarda zəhərləyici, kiçik dozalarda isə müalicəvi təsirə malikdir. Belə ki, uzun müddət canlıların ölüm silahı olmuş ağ zəhər As_2O_3 minimal porsiyada (5 mq-dək) tonus artırıcı və ümumi möhkəmləndirici vasitə kimi daxilə qəbul edilir. Diş həkimləri adətən xəstə dişə arsen turşusu saxlayan pasta qoyurlar. Bir-iki gün müddətində arsen turşusu dişin əsəblərini "öldürür" və bundan sonra müalicə prosedurası ağrısız başa çatdırılır. Arsen saxlayan, çoxlu sayda, digər farmaseptik vasitələr də mövcuddur. Bütün tibb müəssisələrinin emblemində ilan şəklinin – arsenin əlkimyəvi işarəsinin mövcudluğu səbəbsiz deyildir.

Bütün bunlara baxmayaraq, bu maddə "qəmli şöhrətini" hələ də qoruyub saxlayır. Burada, bəlkə də ədəbi qəhrəmanlarını arsen vasitəsilə zəhərləyib öldürən yazıçılar günahkardır. Məs., Aqata Krista saysız detektivlərində personajlarını adətən arsenlə qırıb çatır.

Kimya elminin nailiyyətlərinə əsaslanan kriminalistlər orqanizmdə arsen birləşmələrinin olmasını səhvsiz aşkar edirlər. Bu elementi çox kiçik dozada müəyyən etmək üçün analitik reaksiya mövcuddur. Bu effektiv metodikanı 1836-cı ildə ingilis kimyaçısı Ceyms Marş (1794-1846) təklif etmişdir. O dövrdə Marş Hərbi Kral Akademiyasında, məşhur fizik Maykl Faradeyin assistenti işləyirdi. Marş metodikasının əsasını K.V.Şeyele tərəfindən kəşf olunmuş reaksiya – arsen birləşmələrinin turş mühitdə sinklə reduksiya prosesi təşkil edir. Bu reaksiya nəticəsində qaz halında arsen hidridi – arsin AsH_3 əmələ gəlir. Məs.:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O.$$

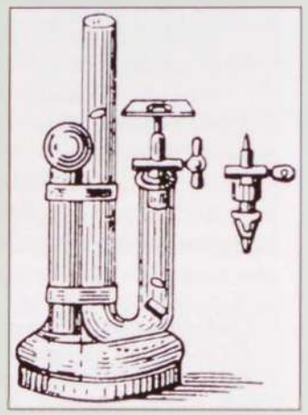
Marş müəyyən etdi ki, 300-400°C qızdırıldıqda arsin parçalanır, bu zaman arsen metalı və hidrogen qazı əmələ gəlir. Kimyaçı reaksiyanın qaz halında əmələ gələn məhsulunu (AsH_3) sonu möhkəm qızdırılmış şüşə boruya buraxır və borunun çıxışında çini lövhə yerləşdirir. Bu zaman çini lövhənin ağ səthində parlaq metal güzgücükləri şəklində ayrılan arsen metalı aydın görünür. Bu sadə qurğu Marşa imkan verdi ki, arseni 0,001 mq (1 mkq miqdarda) aşkar etsin.

Lakin digər kimyaçılar qeyd etdilər ki, uyğun ifrathəssas reaksiya səhvə gətirib çıxara bilər, belə ki, stibium metalı da belə şüşəciklər əmələ gətirir. Onda Marş bu iki elementi fərqləndirən reaksiya axtarışına cəhd etdi və onu tapdı. Tədqiq edilən ləkəyə bir damcı su əlavə edib, Marş onu alovun yaxınlığında saxladı. Arsen sürətlə oksidləşib suda həll olan arsenit turşusuna H_3AsO_3 çevrildi. Bu məhlulu gümüş-nitratla işlədikdə sarı bulantı əmələ gəldi:

$$HAsO_2 + 3AgNO_3 + H_2O = Ag_3AsO_3 + 3HNO_3.$$

Bu reaksiya artıq stibium üçün xarakterik deyildi. 100 il sonra alman kimyaçısı H.Lokerman Marş reaksiyasının həssaslığını 10 dəfə artırdı və arsenin aşkar edilə bilən minimum kütləsi 0,1 mkq-a çatdırıldı.

İngilis kimyaçısının metodunu cəmi dörd il sonra parisli həkim Matye Orfil bir hay-küylü cinayət işində müvəffəqiyyətlə tətbiq etdi. Bu işi yalnız Fransa deyil, bütün dünya ictimaiyyəti izləyirdi. Mari Lafarj adlı birisi "hesabla" ərə getmişdi. Toydan dərhal sonra məlum olmuşdu ki, bəy var-dövləti haqqında söhbətlərdə gəlini aldadıb və o bu nikah vasitəsilə ağlamalı halda olan maliyyə vəziyyətini düzəltməyə çalışıb. Bundan hirslənmiş Mari siçanları öldürmək adıyla aptekdən kifayət qədər arsen alaraq, ərini zəhərləyib öldürür. Bədbəxtin qohumlarının şübhəsinə baxmayaraq, həkim zəhərlənmə əlamətlərini vaxtında aşkar edə bilmir. Düzdür, dəfn mərasimindən sonra dul qalmış gəlini cinayətdə təqsirləndirirdilər, lakin ekspertlər sübut tapa bilmirdilər. Bu işi Marş metodunu mükəmməl öyrənmiş Orfil həyata keçirdi və rəhmətliyin bədənində arsenin yüksək qatılığını aşkar etdi. Dul qadın həbs olundu.



Ceyms Marş qurğusu.

Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif təbii obyektlərdə arsenin nisbi miqdarını da Orfil tədqiq etmişdir. O müəyyən etmişdir ki, əksər nümunələrdə az miqdarda olsa da, arsen vardır və bu element kifayət qədər geniş yayılıb. Müasir məlumatlara görə yer qabığının bir tonunda 5 qram arsen vardır.

Zəhər maddəsinin canlı orqanizmlə, daha dəqiq desək, bioloji molekulların reseptorları ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirinə baxmaq zəruridir. Zəhərlər reseptorların funksiyalarını "blokadaya" alan maddələrdir. Lakin əksər zəhərlər üçün dəqiq təsir mexanizmi məlum deyil. Digər tərəfdən, zəhərli maddənin insan orqanizminə nə miqdarda və hansı yolla daxil olduğunu bilmək çox vacibdir. Buna görə də, *doza* – toksikologiyanın əsas anlayışı hesab olunur.

Çox kiçik dozada, insan hiss etməsə də, orqanizmdə dəyişikliklər müşahidə olunur. Bu miqdar *minimal təsir* dozası adlanır. Dozanı artırdıqda zəhərlənmənin bütün əlamətləri müşahidə olunur – bu *minimal toksik* dozadır. Bu dozanı orqanizm sərbəst sürətdə neytrallaşdırır. *Letal* dozada (*lat.* "letalis" – "ölümcül") insanın ölməməsi üçün tibbi yardım lazımdır. Minimal təsir və minimal toksik dozalar arasındakı fərq kiçik olduqda, zəhər güclü hesab edilir.

Zəhərin toksiklik dərəcəsinin ən geniş yayılmış miqdarı xarakteristikası orta *letal dozadır* LD_{50} (*lat.* "letalis" – "ölümcül" və *yun.* "docuc" – "ölçülmüş miqdarı").

LD_{50} dozasını qəbul etmiş təcrübə heyvanlarının 50%-i olur. Bu göstəricinin qiymətinə görə bütün kimyəvi birləşmələri dörd sinfə ayırırlar: ifrattoksik, yüksəktoksik, toksik və aztoksik. Məs., kalium, kalium-sianid (LD_{50} = 10 mq/kq) birinci sinfə; suleymani $HgCl_2$ (37 mq/kq) və arsen(III) oksid As_2O_3 (20 mq/kq) ikinci sinfə; dietilamin $(C_2H_5)_2NH$ (940 mq/kq) üçüncü sinfə; natrium-xlorid NaCl isə dördüncü sinfə daxil edilir.

Orqanizmə zəhər müntəzəm surətdə düşərsə, tolerantlıqla yanaşı, kumulyasiya və sensibilizasiya hadisələri də inkişaf edə bilər. *Sensibilizasiya* (*lat.* "sensibilis" – "həssas") orqanizmin zəhərə qarşı həssaslığının artmasıdır. Bu proses allergiyanın inkişafına bənzəyir. *Kumulyasiya* (*lat.* "cumulatio" – "artma" "toplama") zamanı zəhər piy qatında, sümüklərdə və birləşdirici əzələlərdə – toxuma depolarında toplanır. Bu zaman zəhərli maddə orqanizmi çox yavaş tərk edir. Məs., benzol yüksək dərəcəli kumulyasiya ilə xarakterizə olunur; benzolla işlər başa çatdıqdan 10 il sonra o, orqanizmi tərk edib qurtarır. Qurğuşun isə insan sümüklərində, praktiki olaraq dönmədən toplanır.

SİANİD TURŞUSU

Sianid turşusu HCN acı badam iyli, suda yaxşı həll olan, rəngsiz, asan-uçucu mayedir (t_{qay}=26°C). Havada 2-5 mq/m³ qatılıqda olduqda sianid turşusunun iyi hiss olunur. Təbiətdə sianid turşusu bəzi meyvə çiyidlərində amiqdalin – hensibioza karbohidrogeninin ($C_{12}M_{22}O_{11}$) və benzaldehidin qlikozidi şəklində rast gəlinir. Məs., acı badamda 5-8%; ərik, şaftalı və gavalı çiyidlərində 4-6% amiqdalin olur. Amiqdalinin hidrolizi zamanı (turşuların və ya fermentlərin təsirindən) sianid turşusu sərbəst halda ayrılır:

$$\underset{\text{amiqdalin}}{C_{12}H_{21}O_{11}—O—CH(C_6H_5)—C{\equiv}N} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{qlükoza}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{benzaldehid}}{C_6H_5CHO} + HCN.$$

Sianid turşusu az miqdarda koks qazlarında və tütün tüstüsündə də olur.

Sianid turşusu və onun duzları (sianidlər) ifrattoksik zəhərli maddələrdir. Havada 100 mq/m³ qatılıqlı hidrogensianid qazı həyat üçün təhlükəlidir! Kalium-sianidin ölümcül dozası 0,12 qramdır. Sianid turşusu orqanizmə düşdükdə tənəffüs fermentlərini və beyin hüceyrələrindəki energetik proseslərin katalitik fermentlərini blokadaya alır, nəticədə ani boğulma baş verir. Qana düşmüş sianidlər hemoqlobinlə davamlı birləşmə əmələ gətirir və qanı oksigen daşımaq qabiliyyətindən məhrum edir.

Buna baxmayaraq sianid turşusu kimya sənayesində, bəzi polimer materialların sintezi zamanı, başlanğıc maddə kimi geniş tətbiq olunur. Bu polimerlərdən polimetil-metakrilatı (üzvi şüşə) və poliakrilonitrili (yuna yaxın tərkibli sintetik parçalar) göstərmək olar. Natrium-sianid filizlərdən qızıl və gümüşün ayrılmasında istifadə edilir.

Maddələrin zəhərliliyinə görə klassifikasiyası:

	LD_{50}, mq/kq
Hədsiz zəhərli	<15
Yüksək zəhərli	16-150
Zəhərli	151-1500
Az zəhərli	>1500

Doza – maddənin orqanizmdəki biokimyəvi proseslərə müəyyən təsir göstərdiyi miqdarıdır.
Reseptorlar – sinir tellərinin mərkəzi sinir sisteminə siqnallar ötürən ucluqlarıdır.

XX ƏSRİN SONUNA MƏLUM OLAN ƏN GÜCLÜ ZƏHƏRLƏR

Qeyri-üzvi və sadə üzvi birləşmələr

Adı	LD_{50}, mq/kq
2,3,7,8-Tetraxloridibenzodiksin (2,3,7,8-TSDD, dioksin)	0,022
Paration (E605, tiofos)	3,6
Kalium-sianid (KCN)	10

Bitki mənşəli zəhərli maddələr

Adı	Mənşəyi	LD_{50}, mq/kq
Risin	Gənəgərçək toxumu (gənəgərçək yağı)	0,0001
Nikotin	Tütün yarpağı	0,3
Strixnin	Öyüdücü qozlar (*Strychnos nux vomica* toxumu)	0,75
Tubokurarin (kurare)	Keçə xondodendronu	33
Atropin	Bəngotu, xanımotu, tiryək	400

Mikrob və ya heyvan mənşəli zülali və digər birləşmələr

Adı	Mənşəyi	LD_{50}, mq/kq
Botulin toksini	*Clostridium botulinum* bakteriyası	0,0000003
Qıcolma toksini	*Clostridium tenati* bakteriyası	0,000001
β-Bunqarotoksin	Cənubi Asiya bunqaros ilanı	0,000019
Palitoksin	Altışüalı zontariya mərcanı	0,00045
Batraxotoksin	Kolumbiya ağac qurbağası	0,002
Tetrodotoksin	Fuqu balığı və bəzi quru qurbağaları və s.	0,01
Muskarin	Milçəkqıran göbələk	0,23

TOKSİNLƏR

Toksinlər heyvanlar və insanlarla münasibətdə yüksək toksikliyə malik olan zülal təbiətli maddələrdir. Adi zəhərlərdən fərqli olaraq, orqanizm toksinləri qəbul etdikdə antigen xassələr nümayiş etdirir və immunitet yaradır. Toksinlər öz-özünə çoxala bilən böyük zülal molekulları ilə klassik zəhərlər arasında aralıq mövqe tuturlar.

Toksinləri daha çox mikroorqanizmlər, bəzən isə bitki və heyvanlar yaradır. Tarixi ənənəyə sadiq olaraq, çox vaxt, zülali təbiəti olmayan zəhərlərin adlandırılmasında da "toksin" termini istifadə edilir. Məs., inciçiçəyi zəhəri konvallyatoksin; fuqu balığının zəhəri tetrodotoksin, dəniz ilbizi zəhəri isə saksitoksin adlanır. İnsanlara məlum olan ən zəhərli maddə botulin toksinidir.

QARA QUTUNUN İÇİ

Geniş və dar təsir dairəsinə malik olan zəhərləri ayırd edirlər. Geniş təsir dairəsinə malik zəhərli maddələr orqanizmə düşdükdə istənilən bioloji molekulla qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zəhərlər, seçim etmədən, əksər quruluşları dağıdır. Halogenlər, iprit və qüvvətli turşular bu tip zəhərlərdir.

Dar təsir dairəsinə malik zəhərlər, orqanizmdə, yalnız bir bioloji quruluşla qarşılıqlı təsirdə olur. Sianidlər, fosforüzvi birləşmələr və toksinlər (bitkilər, heyvanlar və mikroorqanizmlər tərəfindən hazırlanmış zülali maddələr) dar təsir dairəsinə malik zəhərlər hesab olunur.

İkinci tip zəhərlər geniş təsir dairəli zəhərlərə nisbətən daha toksik hesab edilir. Belə ki, orqanizmdə konkret müəyyən tipli *reseptorlar* az olur.

ANTİZƏHƏRLƏR NECƏ TƏSİR EDİR

Antidotun müdafiəedici təsiri zəhərlənmənin istənilən mərhələsində özünü göstərə bilər. Zəhərin ən sadə zərərsizləşdirmə (detoksikasiya) üsulu onun mədədə, dəridə və s. qana keçməsinin qarşısının alınmasıdır. Detoksikasiya zəhərləyici maddənin kimyəvi parçalanması və ya dağıdılması ilə baş verir. Alimlər zəhərin üç tip antaqonizmini – antidotu fərqləndirirlər.

Beləliklə, zəhərli maddə sorbent səthində adsorbsiyası zamanı orqanizmə təsir etməyən formaya çevrilir. Adsorbentlər birbaşa təsir edən antidotlara aiddir. Belə ki, onlar zəhərlə birbaşa qarşılıqlı təsirdə olurlar. Belə reaksiyalar sınaq şüşəsində olduğu kimi, mədədə də asanlıqla baş verir.

Birbaşa zəhərlə qarşılıqlı təsirdə olmayan antidotlar da məlumdur. Məs., məlum olmuşdur ki, xanımotu (*Atropa belladonna*), bəngotu və digər bitkilərdəki *alkaloid* – atropin zəhərli göbələklərdəki muskarin zəhərinə qarşı və əksinə, antidotlardır. Bu maddələr birbirinə qarşı antaqonistlərdir: güclü sinir-iflic zəhəri olan atropin reseptorların funksiyasını sarsıdır, muskarin isə stimullaşdırır. Antaqonizmin bu növü funksional növ adlanır: zəhər və antidot qarşılıqlı təsirdə olmurlar, biokimyəvi reaksiyaların əsas iştirakçıları isə reseptorlardır.

Bəzən antidotlara elə maddələr aid olur ki, onlar zəhərlənmə prosesinə təsir etmir, orqanizmin daxili ehtiyatını, əsasən də qara ciyəri fəallaşdırır. Məhz elə bu orqan zəhərlə mübarizə zamanı əsas zərbəni öz üzərinə götürür. Zəhər qara ciyərdə suda həll olan formaya keçir və sonra qanla, daha sonra sidiklə böyrəkdən və ya ödlə bağırsaqlardan ifraz olunur. Amma qara ciyərin imkanları məhduddur: əgər orqanizmə zəhər tez-tez və ya böyük miqdarda daxil olursa, o fəaliyyətini dayandırır. Şərq təbabətində bu problemi həll etmək üçün tərkibində qlisirrazin karbohidratı olan biyan kökündən istifadə edirlər. Qaraciyər bundan özünün normal fəaliyyətini bərpa edən qlükuron turşusunu istehsal edir.

İndi əksər zəhərlənmənin müalicəsi ciddi çətinliklər törətmir. Müalicəni daha yaxşı aparmaq üçün mübahisələr olur. Və toksikologiya artıq çoxdan dəqiq elmdir.



Solğun zəhərli göbələkdə ölümcül təhlükəli zəhər – falloidin var.

GÖZƏLLİK FABRİKİ

"BƏZƏMƏK İNCƏSƏNƏTİ"

Dərinin, dişlərin, saçın təmiz saxlanması üçün tək su kifayət deyildir. Bunun üçün sabun, diş məcunu, şampun, saç yaxalayıcısı, vanna üçün köpük lazımdır. Hətta bu sadalananlar tam siyahını təşkil etmir.

Baxmayaraq ki, kosmetika (*yun.* "kosmeo" — "qaydaya salıram", "bəzəyirəm") incəsənəti qədim dövrlərdən məlumdur, əksər yuyucu və kosmetik vasitələr yaxın zamanlarda meydana çıxmışdır. Qədim Misirdə kosmetika incəsənəti daha yüksək səviyyədə olmuşdur. Artıq 5 min il bundan əvvəl misirlilər dərinin qidalanması və onun günəş şüalarından müdafiəsi üçün müxtəlif mazlar və təpitmələr tətbiq etmişlər. Bu maz və təpitmələrin tərkibində heyvan (öküz, qoyun) və bitki yağları (badam, zeytun, küncüd) olmuşdur. Qeyri-adi gözəlliyilə məşhur olan Misir çariçası Kleopatra (b.e.ə. 69-30-cu illər) hamı tərəfindən qadın gözəlliyinin sirlərinin bilicisi kimi tanınırdı. Onun "Sifət üçün dərmanlar haqqında" kitabı bizim dövrümüzə qədər gəlib çatmışdır. Ölü dənizin sahilində isə Kleopatraya məxsus olmuş ətriyyat "fabrikinin" qalıqları qalmaqdadır.



İbn Sinanın "Tibb elminin qaydaları"ndan miniatürlər. Əlyazma. XV əsr.

"Bəzəmək incəsənəti" Misirdən Yunanıstana və Romaya keçmişdir. Kosmetikaya həsr olunmuş ilk sistemli dərsliyin müəllifi romalı həkim Klavdiy Qalen olmuşdur. Onun təklif etdiyi bir çox reseptlər (məs., soyuducu maz və ya kold-krem) bizim günlərdə də istifadə olunur. Lakin

o dövrlərdə təbiətin bir çox sirləri açılmamışdı. Yəqin buna görə də, Qədim Romada badam yağı və süddən hazırlanmış qorxusuz losyonla yanaşı, sifət yaxması kimi qurğuşun belili kütləvi şəkildə istifadə olunurdu. Sifətlərini təbii kinovarla qızardan yunan qadınları, öz dəriləri üzərində qorxulu təcrübələr aparan Roma qadınlarından heç də geri qalmırdılar.

Ərəb həkimi və alimi İbn Sina da kosmetikaya böyük diqqət ayırmışdır. "Müalicə elminin kanonları" kitabında profilaktik və müalicəvi xarakterli kosmetik əməliyyatların vacibliyi qeyd edilmişdir. Məs., İbn Sina dərinin rəngini yaxşılaşdırmaq üçün paxla, arpa, buğda unu və döyülmüş sincab ətindən ibarət yaxma təklif edirdi. Onun başqa bir məsləhəti isə belə idi: "Əgər hər axşam südlə qarışdırılmış ağ arsen, qırmızı arsen və ya sarı arsenlə sifətinizi yağlayıb, səhər tezdən mazı yusanız, bu sizin sifətinizi güclü qızardar". Həqiqətən də "gözəllik qurban tələb edir".

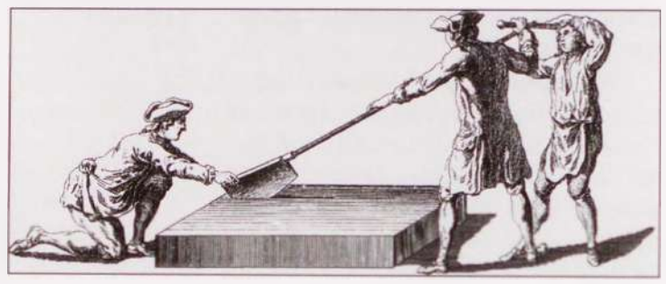
Rusiyada xalq kosmetik vasitələri kimi çörək kvası, xama, qatıq, bitki cövhəri, bal, bitki və heyvan yağları və yumurta sarısı geniş istifadə olunurdu. Bizim ulu nənələrimizin çox gülməli (qəribə) reseptləri də olmuşdur: "Dərinin yumşalması üçün sifətə, yatmazdan əvvəl təzə kəsilmiş dana əti düzmək lazımdır", "Çillərdən xilas olmaq üçün əzilmiş sağsağan yumurtası məsləhət görülür". Göründüyü kimi, "sınaq və səhv" metodu ilə geniş təcrübi nəticələr toplanmışdır.

"ƏTİRLİ SABUNLARA EŞQ OLSUN"

Sabun ixtira olunana qədər dərinin çirki və yağını kul və narın çay qumu ilə kənarlaşdırırdılar. Misirlilər yuyunarkən arı mumu əsasında hazırlanmış pasta istifadə edirdilər. Qədim Romada yuyunma zamanı narın xırdalanmış tabaşir, pemza və küldən istifadə olunurdu. Belə yuyunma zamanı çirklə bərabər dərinin bir hissəsinin də qaşınıb qoparılması, görünür romalıları məyus etmirdi. Sabunun ixtira olunmasında Qall tayfalarının böyük xidməti olmuşdur. Böyük Pliniy yazırdı ki, Qall tayfaları dəri xəstəliklərini müalicə etmək və saçlarını rəngləmək üçün fıstıq ağacının külü və piydən maz hazırlayırdılar. II əsrdən başlayaraq isə, bu maz yuyucu vasitə kimi istifadə olunmağa başladı.

Heyvan yağlarından sabunun hazırlanma texnologiyası çox əsrlər ərzində meydana gəlmişdir. Əvvəlcə yağlar qarışığı hazırlanır, sonra isə bu qarışığı əridib qələvi ilə bişirirdilər. Bu zaman sabun (doymuş turşuların duzu) və qliserin əmələ gəlir. Məhlula xörək duzu əlavə etməklə qliserini və çirkləri reaksiya qarışığından çökdürürlər. Sabun kütləsində iki lay – nüvə (təmiz sabun) və sabunlu torta əmələ gəlir. Sabunu ayırır, soyudur, qurudur və çəkib qablaşdırırlar.

Uzun müddət sabun bişirmək üçün heyvan yağlarının tullantılarından xammal kimi istifadə edilmişdir. 1843-cü ildə Almaniyada yüksək keyfiyyətli ağ piyə kokos yağı əlavə etməklə sabun bişirdilər. Bu sabun əvvəlki sabunlar kimi yanmış yağ iyi vermirdi. Ona görə də alıcılar yeni sabunu keyfiyyətsiz hesab edərək, onu könülsüz alırdılar. Sonradan yeni məhsul hamı tərəfindən bəyənildi və o vaxtdan başlayaraq klassik əl-üz sabununun əsasını 1:4 kütlə nisbətlərində götürülmüş kokos və inək yağındakı doymuş turşuların natrium duzları təşkil edir.



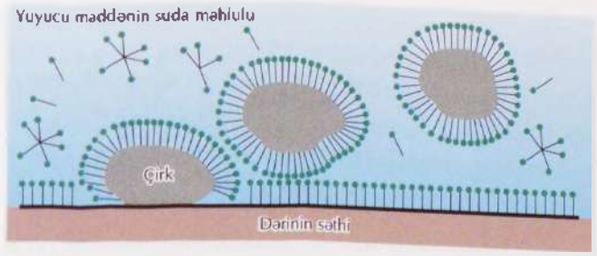
Sabunun hazırlanması. D.Didronun "Ensiklopediya"-sından qravüra.

Sabunun yuma fəaliyyəti doymuş turşu duzlarının xüsusi quruluşu ilə bağlıdır. Sabun molekulu suya qarşı müxtəlif həssaslığa malik olan iki – hidrofil (karboksil qrupu və metal ionu) və hidrofob (karbohidrogen radikalı) hissədən ibarətdir ("Bu sirli kolloidlər" məqaləsinə bax). Yuma prosesində molekulun hidrofil hissəsi suya tərəf çevrilir, hidrofob (qeyri-polyar) karbohidrogen "quyruğu" isə yağ damcısına yanaşır. Belə "ikiüzlü" sabun məhlulu hidrofob çirklərə malik səthi yaxşı islatır. Bu zaman dərinin səthi ilə çirk arasında sabun örtüyü yaranır, bu örtük çirkin dəri ilə əlaqəsini zəiflədir və onun yuyucu məhlula keçməsini asanlaşdırır. Beləliklə, sabun özünü səthi-aktiv maddə (SAM) kimi aparır. Doymuş turşu duzları məhlulda səthi-aktiv anionlar $RCOO^-$ əmələ gətirdiyindən, bu birləşmələr anion tipli SAM-lara aid edilir.

Son dövrlərdə külli miqdarda digər kosmetik vasitələr meydana çıxmışdır. Bunlar maye sabun, şampun, duş üçün gel və vanna üçün köpüklərdir.

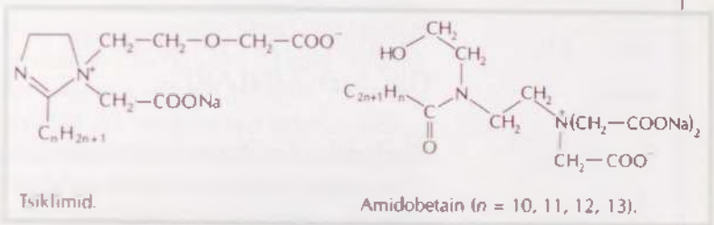
ŞAMPUNLAR HAQQINDA

Sintetik yuyucu vasitələrin bazası əsasında saç yumaq üçün ən müasir kosmetik-gigiyenik vasitələr yaradılmışdır. Bu vasitələrin sabundan çox üstünlükləri var (onlar cod suda saçları yaxşı yuyur və ağ ərp-köpək əmələ gətirmirlər) və yalnız bir çatışmayan cəhəti vardır ki, adları çox uzundur. Adətən şampunların əsasını anion tipli SAM-lar təşkil edir. Daha çox istifadə olunan SAM-lar alkilsulfoturşunun $C_nH_{2n+1}SO_3H$ ammonium, natrium və kalium duzlarıdır. Oksietilləşmiş alkilsulfatlar $C_nH_{2n+1}(C_2H_4O)_mSO_3H$ da geniş tətbiq olunur: natrium-oksietilləşmiş lauril sulfatlar $C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_nSO_3Na$, burada $n = 2, 3, 4$; həmçinin natrium-laurilsarkozinat $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ və natrium-dioktilsulfosuksinat $NaO_3SCH(CH_2COOC_8H_{17})COOC_8H_{17}$.



Bəzi şampunların tərkibinə kation tipli SAM-lar daxil olur. Adətən bu SAM-lar dördlü ammonium əsaslarının duzlarıdır $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$. Uyğun şampunlar anion tipli SAM əsaslı şampunların istifadəsi zamanı yaranan qalıq yükü saçlardan götürür. Nəticədə, saçlar asan daranır və daha yaxşı forma saxlayır. Buna görə də kation SAM əsasında saçlar üçün yaxalayıcılar hazırlanır. Uzun müddət kation və anion tipli SAM-ları bir preparatda uyğunlaşdırmaq mümkün olmurdu. Belə şampunun yuma və köpüklənmə qabiliyyəti kəskin pisləşirdi, çünki səthi aktiv anionlar və kationlar bir-birinə cəzb olunub "cütlüklər" yaradırdı və şampunun suya qarşı hərisliyi azalırdı. Əgər şampunu yaxalayıcı ilə qarışdırsaq, biz bunu asanlıqla müşahidə edə bilərik. Belə qarışıq pis yuyur və dəridə yapışqanlı örtük əmələ gətirir.

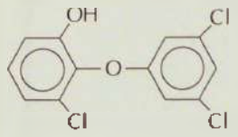
Tsiklomid və amidobetain (imidazol və betainlərin alkil əvəz olunmuş törəmələri) kimi amfoter xassəli SAM-ların istifadəsi bu problemi həll etdi. Amfoter SAM-lar mühitin turşuluğundan asılı olaraq həm kation, həm də anion tipli SAM xassəsini göstərə bilir. Amfoter SAM-lar, praktiki olaraq, gözün selikli qişasını və dərini qıcıqlandırmır, ona görə



ADİ SABUN

Sabunun bərklik, suda həll olma, köpüklənmə və yuma qabiliyyəti kimi əksər xassələri onun piy tərkibi ilə müəyyən olunur. Belə ki, inək və donuz piyinin tərkibindəki palmitin turşusu sabuna bərklik və yaxşı köpüklənmə qabiliyyəti verir. Olein turşusu isə sabunun soyuq suda həll olmasını və yuma qabiliyyətini gücləndirir. Stearin turşusu sabunun isti suda yuma qabiliyyətini gücləndirir. Kokos yağında olan laurin turşusu sabunun soyuq suda həll olmasını çoxaldır, yuma qabiliyyətini artırır və şişməsini azaldır; lakin bu turşu dərini qıcıqlandıra bilər. Donuz piyinin komponenti olan linol turşusu sabuna xoşagəlməz iy verir və belə sabunu uzun müddət saxlamaq mümkün olmur. Ona görə də sabun bişirərkən, piylər qarışığında donuz piyinin miqdarı adətən az olmalıdır.

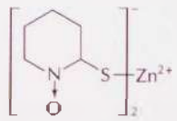
Piy əsaslarından başqa, sabunun tərkibinə müxtəlif əlavələr daxil edilir. Bunlar doldurucular (titan və ya sink oksidi), ətirləyicilər, rəngləyicilər və nəmləndirici vasitələrdir (qliserin, gənəgərçək yağı, heyvan mənşəli mumlar – lanolin və spermaset). Bakteriya əleyhinə istifadə olunan və pis qoxuları yox edən sabunlar adətən antiseptik maddə, məs., triklozan (2-hidroksi-2′,4,4′-trixlordifenil efiri) saxlayır.



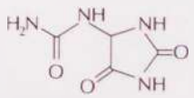
Triklozan.

də uşaq şampunlarında daha çox istifadə olunur.

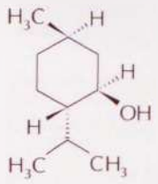
Yuyucu maddələrlə yanaşı, şampunlar qatılaşdırıcı (adətən sellüloz törəmələri), rəngləyici və ətirli əlavələr də saxlayır. Bütün bunlarla yanaşı müasir şampunlar saçlara parlaqlıq və yumşaqlıq (axıcılıq) verməli, onların zədələnmiş quruluşunu bərpa etməlidir. Axırıncı vəzifələri yerinə yetirmək üçün şampunlara təbii piy və yağlar, bitki şirəsi və cövhərləri, hətta pivə və bal qarışdırılır. Kəpək əleyhinə istifadə edilən şampunlara sitostatik (hüceyrələrin bölünməsini yavaşıdan) və antimikrob xassəli əlavələr daxil edilir. Bunlar sink piritionat, selen-disulfid SeS_2, mentol və allantoindir.



Sink-piritionat.



Allantoin.



Mentol.

"A"-dan "YA"-ya QƏDƏR DİŞ MƏCUNLARI

Gigiyenik vasitələrin cəbbəxanasında diş pastaları, nisbətən sonralar meydana çıxmışdır. Uzun müddət tabaşirdən hazırlanmış diş tozları yeganə hökmran olmuşdur. Lakin bu tozlar dişin mina qatını güclü zədələdiyindən, müasir dövrdə praktik olaraq istifadə olunmur. Lap əvvəllər dişləri narın xırdalanmış buynuz və ya pemza ilə təmizləyirdilər, bu maddələr də diş səthini kəskin aşılayıb dağıdırdı. Müasir diş pastalarının əsas komponentləri abraziv (təmizləyici və cilalayıcı), gel və köpük əmələgətirici maddələrdir. Bunlarla yanaşı, istifadə məqsədindən asılı olaraq, diş pastalarının tərkibinə antiseptiklər, ağardıcı maddələr, ətir və dad əlavələri daxil edilir.

Əvvəllər diş pastaları və tozların əsas abraziv komponenti tabaşir idi, indi isə daha çox kalsium-fosfat istifadə olunur. Gel əmələgətirən maddə diş pastasının davamlılığını və keyfiyyətini yaxşılaşdırır. Süd dişlərinə malik uşaqlar və diş emalı pozulmuş yaşlılar üçün abraziv saxlamayan gel pastaları hazırlanır. Təbii gel əmələgətirici maddələr – polisaxaridlərin törəmələri – dəniz yosunlarından alınır. Sintetik gel əmələgətirici maddələr sellülozun törəmələridir, məs., natrium-karboksimetilsellüloz. Saxlanma zamanı nəmin qorunması, həmçinin köpüyün stabilliyi və xoş dadını yaxşılaşdırmaq üçün pastaya sorbit, qliserin və etilenqlikol kimi çoxatomlu spirtlər daxil edilir. Səthi-aktiv maddələrin əlavə olunması isə pastanın təmizləmə və köpüklənmə xassələrini yüksəldir.



▸ Gel diş məcunu.

Kariyes əleyhinə komponentlər kimi natrium-flüorid, qalay-flüorid, kalsium-flüorid, natrium-monoflüorfosfat Na_2PO_3F istifadə edilir. Belə hesab olunur ki, flüorun təsirindən diş minası – hidroksilapatit $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$ (R=OH, Cl və F) flüorapatitə çevrilir, sonuncu isə turşuların dağıdıcı təsirinə qarşı daha davamlıdır. Digər tərəfdən flüor birləşmələri bakteriyaların həyat fəaliyyətini "boğur".

"İNSANDA HƏR ŞEY GÖZƏL OLMALIDIR..."

Dəriyə qulluq üçün kremlər kolloid sistemlər – emulsiyalardır. Onların stabilləşdirilməsi üçün emulqatorlar istifadə edilir. Emulsiyaların iki növü ola bilər: "suda yağ" və "yağda su". Kremin yağ və ya piy komponentləri dəri piyinin itkisini bərpa edir, rütubəti saxlayır və dərini zərərli atmosfer təsirlərindən qoruyur. Su komponenti dərini nəmləndirir və bioloji-aktiv əlavələrin sorulmasına şərait yaradır.

"Suda yağ" tipli təbii emulsiya olan südün dəriyə faydalı təsiri çox uzaq keçmişdən məlumdur. Bizə gəlib çatan məlumatlara görə, imperator Neronun həyat yoldaşı Poppeya sürgünə göndərildikdə, özü ilə 100 dişi eşşəkdən ibarət sürü götürmüşdü. Çariçə Kleopatra da süd vannalarından istifadə edirdi.

Dərinin sağlamlığı üçün pH 5-6 daha əlverişli olduğundan, kremlər zəif turş mühitə malik olmalıdır. pH=5 olan stabil emulsiyaları yalnız qeyri-ion (yüklü funksional qruplar saxlamayan) emulqatorlar istifadə etməklə hazırlamaq olar. Kremlərin tərkibinə belə emulqatorlar kimi etilenqlikol CH_2OH-CH_2OH törəmələri, spirtlər, turşular, alkilfenollar, həmçinin çoxatomlu spirtlərin və doymuş turşuların (məs., laurin və olein) kondensasiya məhsulları daxil edilir.

* * *

Sözsüz ki, "gözəllik fabrikləri" istehsal həcminə görə, məs., sulfat turşusu zavodları ilə müqayisə oluna bilməz. Ancaq, insanlar necə olursa-olsun gözəl olmaq istəyirlər, buna görə də dünyada minlərlə tədqiqat laboratoriyası "Gözəllik fabriki"ni təkmilləşdirməklə məşğuldur.



Dəriyə qulluq etmək üçün kremlər.

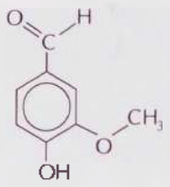
AH, BU MÖCÜZƏLİ ƏTİRLƏR!

ƏNBƏR, LADAN, MÜŞK...

Bizi əhatə edən dünya – əsl iylər okeanıdır. Bu okeanda azmamaq üçün bizə iyləri fərqləndirmə qabiliyyəti – iy duyğusu kömək edir. İy duyğusu bu və ya digər maddə ilə kontaktda (təmasda) olmadan, yəni görmədən, dadına baxmadan, toxunmadan, onun haqqında təsəvvür yaratmağa kömək edir. İylər bizim əhvali-ruhiyyəmizə təsir edir. Məs., incə, zərif ətir insanda müsbət emosiyalar yaradır. Bizim gündəlik istifadə etdiyimiz ətirlər və odekolonlar, kremlər və losyonlar, sabun və yuyucu tozlar xoş iyə malikdir.

Ətirli maddələrin müalicəvi xassələri çox qədim zamanlardan məlumdur. İylərlə müalicə haqqında bütöv bir elm – aromaterapiya yaranmışdır. Qeyd olunmuşdur ki, mərsin limon, nanə iyi sinir sisteminin tonusunu artırır, qızılgül, yasəmən, lavanda iyi isə əsəbləri sakitləşdirir.

Qədim Misirdə müşk, ənbər kimi heyvan mənşəli ətirli maddələr geniş tətbiq olunurdu. Bəzi ətirlərə, məs., buxura



Vanilin.





Bir litr qızılgül yağı almaq üçün üç ton qızılgül ləçəyi yığmaq lazımdır. Bolqarıstanda qızılgül yağının istehsalı sənayenin əsas vacib sahəsidir (dünya istehsalının 60%-indən çoxu).



Balzam hazırlamaq üçün oduncaq şirəsinin yığılması. Plattear Matteusun "Sadə müalicəvi vasitələr haqqında kitabı"ndan miniatür. Fransa. XV əsrin ortaları.



Ətriyyat sənayesi üçün qızılgül ləçəklərinin yığımı.

xüsusi ilahi məna verib, onu dini ayinlərdə istifadə edirdilər. Ətirli maddələr balzam qarışıqlarının tərkibinə daxil edilirdi. 2000 il bundan əvvəl Yaponiyada ətirli qatranlar istehsal edirdilər, nanə yağını alır və hətta ondan mentol efirini ayırırdılar. Qədim Yunanıstan və Romada ətriyyat, ətirli cövhərlər, balzam və mazlar geniş istifadə olunurdu. Lakin Roma imperiyası çökdükdən sonra parfümeriya (*lat.* "parfumare" – "tüstüyə vermək") praktiki olaraq unuduldu.

Bir neçə yüzilliкdən sonra ətriyyat yenidən dəbə mindi və bunun səbəbi isə çox bayağı (canstıxıcı) idi. O zaman belə hesab edirdilər ki, tez-tez yuyunmaq sağlamlıq üçün zərərlidir. Məs., məlumdur ki, 78 il yaşamış Fransa kralı XIV Lüdovik ömründə cəmi 4 dəfə yuyunub. Bu zaman bədəndə yaranan xoşagəlməz iyləri aromatik maddələrin köməyilə ört-basdır edirdilər. Artıq orta əsrlərdə "Şipr" odekolonu istifadə olunurdu. Yəqin ki, bu odekolon adını (Chypre) çoxlu sayda müxtəlif efirli-yağlı bitkilər becərilən Kipr adasından götürmüşdür.

Rusiyada ətriyyat kimi uzun müddət qurudulmuş otlar və çiçəklər, ağac qatranı, bəzi bol meşəli rayonlarda isə sidr və ağ şam yağı istifadə edilirdi. Vizantiya ilə, sonra isə Qərbi Avropa ölkələri ilə artan ticarət əlaqələri sayəsində, Rusiyada ətirli vasitələrin siyahısı genişləndi.

XIX əsrə qədər ətirli maddələrin yeganə mənşəyi təbii məhsullar idi. Üzvi kimya inkişaf etdikcə təbii aromatik maddələri tərkib hissələrinə ayırmaq və onların quruluşunu müəyyənləşdirmək mümkün oldu. Bunların sayəsində XIX əsrin ikinci yarısında ilk dəfə olaraq vanilin, 2-feniletanol (qızılgül yağının komponenti) və indol sintez olundu. Avropada ətirli maddələrin və kosmetik-parfümeriya məmulatlarının sənaye istehsalı başlandı.

Rusiya da geridə qalmaq istəmirdi. 1843-cü ildə Moskvada Rall Yoldaşlıq fabriki (indiki "Svoboda" fabriki), 1860-cı ildə Peterburqda texnokimyəvi laboratoriya (indiki "Simal parıltısı" fabriki), 1864-cü ildə Moskvada Ostroumov (indiki "Dan yeri") və Brokar Yoldaşlığı (indiki "Yeni şəfəq") fabrikləri açıldı. İlk dövrlərdə bu fabriklərin hamısı gətirilmə xammal hesabına işləyirdi. SSRİ-də ətirli maddələrin istehsalı 1925-1927-ci illərdə başlandı. XX əsrin sonunda Rusiyanın Kaluqa şəhərində yerləşən ən böyük sintetik ətirli maddələr kombinatı bir ildə 150 adda – təqribən 60 min ton məhsul istehsal edirdi.

Ətirli maddələrin dünya istehsalı bir ildə 100 min tondan çoxdur (500 addan artıq). Bu sahədə aparıcı istehsalçılar ABŞ, İsveçrə, Niderland və Yaponiyadır.

KİMYAÇILAR İYLƏRLƏ NECƏ İŞLƏYİRLƏR

Bütün ətirli maddələri iki qrupa ayırırlar: təbii və sintetik. Natural ətirləri təbii mənşəli qarışıqlardan, onları kimyəvi çevrilməyə məruz qoymadan ayırırlar. Ətirli maddələrin təbii xammaldan ayrılmasının əsas üsulları buxarla qovma, ekstraksiya və presləmədir. Bunlardan buxarla qovma daha geniş yayılmışdır: xammal kütləsindən qaynar su buxarı buraxılır, sonra isə alınan su və efir yağları buxarlarının qarışığını kondensləşdirir və yağı ayırırlar. Ətirli komponentləri ekstraksiya üsulu ilə ayırdıqda xammal uçucu həlledici (məs., benzol) ilə işlənir, sonra isə həlledici alınan ekstraktdan qovulur. *Efir yağları* ilə zəngin olan sitrus qabığının üst qatını presləməklə sitrus yağları alınır. Müasir dövrdə təbii aromatik maddələrdən efir yağı, müşk və ənbərdən daha çox istifadə olunur.

Əgər naringi qabığını sıxıb, ayrılan aromat şırnağı alova istiqamətləndirsək, parlaq alışma görmək olar – bu yanan



Spirtlərin və essensiyaların istehsalı. "A.Ralle və K°-nın yüksək ətriyyat şirkəti". Moskva. XX əsrin əvvəlləri.

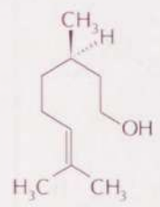
efir yağıdır. Əksər efir yağlarının əsas komponentləri $(C_5H_8)_n$ ümumi formuluna malik olan terpenlər və onların törəmələri – terpenoidlərdir. Efir yağları mürəkkəb tərkibli qarışıqlardır. Belə ki, qızılgül yağı 200 müxtəlif birləşmə saxlayır, onlar arasında gül ətri yaradan iki komponent – 2-feniletanol və sitral terpenin törəməsi – sitronellol (3,7-dimetil-6-okten-1-ol) üstünlük təşkil edir.

Təbii müşkü dişi kabarqa marallarının vəziləri yaradır. Müşkün iy yaradan aktiv komponenti muskon (3-metil-tsiklopentadekanon-1) maddəsidir.

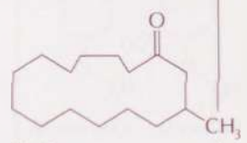
Ənbər kaşalotların (dişli balina) həzm yollarında əmələ gələn mumabənzər maddədir. Ənbərin əsas komponentləri (70%) uçucu olmayan politerpen birləşmələridir (ambrein, epikoprostanol). Bu politerpenlər qoxu fiksatorlarıdır, onlar uçucu ətirli maddələri məhlulda tutub saxlayır, onların aromatik mühitdən buxarlanmasını yavaşıdırlar. Ənbər qoxusu qarışıqda ambreinin oksidləşmə məhsullarının – uçucu birləşmələrin mövcudluğu ilə (0,3 faizdən az) bağlıdır.

Təbii aromatik maddələrin alınması çox bahalı və əziyyətli işdir. Məs., 1 kq gül yağı ayırmaq üçün 3 ton qızılgül ləçəyi emal edilməlidir, 1 kq müşk almaq üçün isə təxminən 30 min maralı məhv etmək lazım gəlir. Buna görə də, müasir ətriyyat sənayesi sintetik xammalla işlə-

Efir yağları bitkilər tərəfindən yaradılan və onların iyini əmələ gətirən uçucu maye üzvi birləşmələrin qarışığıdır.



Sitronellol.



Muskon.



Efir yağları üçün qarışdırıcı.



Akademik Sergey Semyonoviç Namyotkin (1876-1950) bitsiklik karbohidrogenlər və ətirli maddələr kimyasının mütəxəssisidir.

yir. Sintetik ətirli maddələr həm sintetik, həm də təbii xammalın kimyəvi yolla işlənməsiylə alınır. 2000-ci ildə artıq, bütün təbii ətirli maddələrin və həmçinin təbiətdə mövcud olmayan ətirli maddələrin analoqlarının istehsalı başlanmışdır.

Ətirli maddələr üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinə aid olur. İndiyə qədər maddənin molekulyar quruluşu və onun qoxusu arasındakı əlaqəni müəyyən etmək mümkün olmamışdır. Yalnız bəzi qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir.

Maraqlıdır ki, xətti karbon zəncirinə malik ətirli maddələrin (spirtlərin və aldehidlərin) qoxusu adətən şaxələnmiş zəncirə malik homoloqlara nisbətən zəif olur. Həmçinin zəncirdə karbon atomlarının sayı altıdan çox olduqda, xoş ətir müşahidə olunur. Karbon atomlarının sayı artdıqca, müəyyən qiymətdən sonra xoş ətir zəifləyir və nəhayət, tamam itir.

Aldehidlər uyğun spirtlərlə oxşar, lakin daha kəskin iyli olur. Zəncirdə 7-12 karbon atomu saxlayan şaxəli quruluşlu birləşmələr limon və ya portağal çalarlı piy iyinə malik olur. Karbon zənciri 14 atoma qədər uzandıqda aldehidlərin iyində gül notları müşahidə olunur. Mürəkkəb efirlər gül-meyvə və meyvə iyinə malik olur.

Aromatik aldehidlərin qoxusu aromatik həlqədəki əvəzedicilərin vəziyyəti və təbiəti ilə müəyyən olunur. Məs., vanilal (4-hidroksi-3-etoksibenzaldehid) vanilinə (4-hidroksi-3-metoksibenzal-



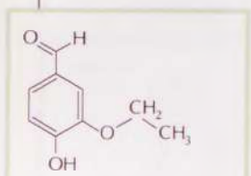
Lavandanın yüklənilməsi.

dehid) nisbətən 2-2,5 dəfə; 3,4-dimetoksibenzaldehid isə vanilindən 16 dəfə intensiv qoxuya malikdir.

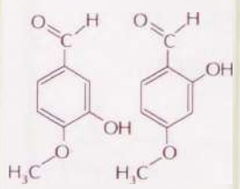
Qoxuların intensivliyi və xarakteri müxtəlif izomer formalardan hiss olunacaq qədər asılıdır. Belə ki, izomentol, neomentol və neoizomentolun qoxusu adi nanə qoxusundan zəifdir və kamfora çalarına malikdir.

Ətirli maddələrin qoxusu bəzən, onların qatılığı ilə müəyyən olunur. Məs., indolun qatı məhlulu xoşagəlməz qoxuludur, lakin onun çox duru məhlulu yasəmən ətirlidir.

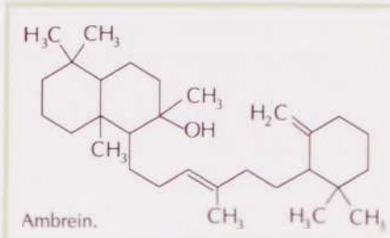
Müxtəlif molekulyar quruluşlu maddələrin oxşar qoxulara malik olmasına aid çoxlu misallar məlumdur. Məs., benzaldehid, nitrobenzol və benzonitril acı badam qoxuludur. Rozeton, feniletanol, qeraniol və pelarqol qızılgül qoxusuna malikdir, lakin onlar quruluşca kəskin fərqlənir.



Vanilal.



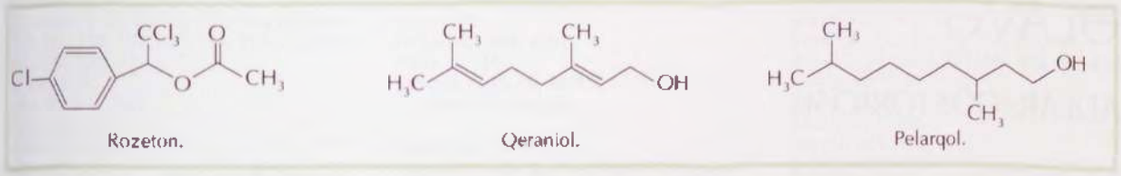
İzo-vanilin. Orto-vanilin.



Ambrein.



Epikoprostanol.



Rozeton. Qeraniol. Pelarqol.

Təbii ətirli maddələrin qoxuları da çoxlu sürprizlərə malikdir. Məs., bənövşədən alınan efir yağı bənövşə yox, təzə xiyar qoxusu verir. Öksinə, kökümsovlu süsənin köklərindən alınan yağ bənövşə qoxusu verir. Lakin süsənin müxtəlif növlərinin çiçəkləri inciçiçəyi və ya hətta... şokolad qoxulu ola bilər.



ƏTİRLƏR KOMPOZİTORLARI...

Ətirli maddələr adətən mürəkkəb qarışıqlar şəklində tətbiq olunur. Onların yaradılması ilə kompozitorlar adlanan parfümeriya mütəxəssisləri məşğul olur.

Müasir ətriyyat məmulatlarının tərkibinə təbii və sintetik ətirli maddələrdən başqa, qoxu fiksatorları, etil spirti, su, qatran, ekstraktlar, balzamlar və rəngləyicilər daxildir. Parfümeriya məmulatları ətirli maddələrin və spirtin miqdarına görə üç qrupa bölünür: ətirlər (20-50% ətirli maddə, qalanı spirt), odekolonlar (2-8% ətirli maddə, 80%-ə qədər spirt, qalanı su), əl-üz suları (1-1,5% ətirli maddə, 59-68% spirt, qalanı su). Ətir ən davamlı iyə, uyğun olaraq ən baha qiymətə malikdir. Qədimdə ətirlər qızıl qiymətinə satılmışdır.

Qəribədir ki, adi naftalinin köməyilə ətirlərin qoxusunu gücləndirmək olar! Bunun üçün flakona iki-üç naftalin kristalçığı atmaq kifayətdir. Lakin ananızın sevimli ətiri ilə bu təcrübəni aparmazdan əvvəl, ətir məmulatının qoxusuna yeni komponentin təsirini bir neçə damcı ətir mayesi ilə sınaqdan keçirin.



Bu poçt markasında kəskin ətirşah, göyərti və qızılgül iyli rəngsiz maye-rozenoksidin (2-(2-metil-1-propenil)-4-metiltetrahidropiran) quruluş formulu verilmişdir. Rozenoksid qızılgül, ətirşah və bəzi digər efir yağlarının tərkibinə daxildir, onun ətri həşəratları cəlb edir. Rozenoksidin izomerləri çox bahalı limonotu yağında olur.

ƏLAVƏ

ADLAR GÖSTƏRİCİSİ

Aqrikol 194, 225, 241, 276, 293, 295, 362, 576
Alimarin İ.P. 11
Amper A.M. 52, 97, 247, 248
Anaksimen 42
Araqo D.F. 92, 112
Aristotel 24, 42, 44, 447
Arrenius S. 35, 83, 86-89, 126, 127, 129, 135, 166, 167
Auer fon Velsbax K. 219, 303-305, 306
Avitsenna (İbn Sina) 19, 615, 620
Avoqadro A. 32, 50-57, 98, 155, 157

Bax A.N. 11, 12
Bakeland L.X. 599, 600
Bakton C. 410, 413
Bafandin A.A. 571
Bartlet N. 256, 257
Bayer A. 334, 371, 372, 403, 593, 611
Bexer İ.İ. 352
Beketov N.N. 99
Bekkerel A.A. 38, 144, 145
Bekon F. 23
Bekon R. 21
Berezin İ.V. 523
Bertlo M. 9, 35, 34, 107, 113, 115, 119, 157, 324, 325, 353, 354, 354, 437, 498
Bertolle K. 30, 31, 251
Bertran Q.E. 520
Bertselius Y.Y. 9, 10, 32, 34, 51, 53, 112, 154, 155, 161, 192, 217, 245, 301, 303, 306, 326, 327, 331, 332, 340, 360, 377, 417, 435, 517, 570
Bessemer H. 277
Bio J.B. 26, 52
Blaqden Ç. 82
Blek C. 113, 444
Bodenşteyn M. 131, 135-137, 140-143
Bolsman L. 45, 116
Bor N. 312
Borodin A.P. 155, 364, 365
Boş Q. 567
Boyl R. 22, 23, 24-26, 85, 166, 203, 359, 360
Bötqer R. 233
Böyük Albert 21
Böyük Pliniy 18, 189, 200, 206, 221, 223, 236, 270, 275, 288, 290, 297, 325, 345, 576, 605
Brandt Q. 27, 280
Brensted İ.N. 167
Buxner E. 434, 517
Bunzen R.V. 33, 135, 189, 208, 304, 417, 432, 433, 436
Butlerov A.M. 35, 328, 330, 331, 334, 341, 346, 367, 370, 371, 383, 411
Byerton U. 579, 582, 583

Cabir ibn Həyan 19
Coul C.P. 110, 594

Çarqaff E. 541, 544
Çiçibabin A.Y. 14, 400, 401, 403
Çuqayev L.A. 14, 31, 63, 171, 174, 182, 377, 489

Dalton D. 32, 84,153 , 154, 155, 158, 160, 161, 346
Daniel C.F. 98
Darvin Ç. 566
De Bur İ. 258
Debay P. 342, 343
Debereyner İ.V. 233, 570, 571
Demokrit 42, 44, 605
Demyanov N.Y. 376
Deryagin B.V. 105
Devi E. 353, 570
Devi H. 94, 96, 108, 189, 193, 197, 199, 247, 271, 570
Döринq U.E. 328
Düar C. 382, 383
Düma J.B. 53, 158, 329, 333, 334, 341
Dyulonq P. 32, 110

Eksberq A. 263
Eltekov A.P. 357
Emanuel N.M. 109, 125
Erlenmeyer E. 398, 433
Erlix P. 417

Ər-Razi 21, 385

Falberq K. 406
Fales 42
Faradey M. 35, 95, 96, 97, 98, 103, 173, 282, 299, 327, 376, 377, 379, 381, 383, 570, 616
Farenheyt D. 46, 47
Fersman A.Y. 470
Feynman R. 40
Fişer E.G. 328, 403, 404, 488, 489, 504, 520
Fişer F. 346
Fişer Q.E. 496, 504
Fleminq A. 524
Flyorov G.N. 146, 311
Franklend E. 35, 62, 409, 410
Franklin R.E. 541
Frederik L. 541, 496
Frezenius K.R. 33
Fridel Ş. 386, 388, 410
Fritsşe Y.F. 327, 397

Gey-Lüssak J. 32, 50, 51, 85, 154, 193, 203, 247

Haber F. 458, 574
Han Y.Q. 200, 270
Harvey V. 477, 496
Helmont van B. 23, 45, 444, 477, 517, 566
Heraklit 42, 525
Hess G.İ. 29, 111, 112, 570
Heyger H. 57
Hibbs C. 35, 119
Hilbert U. 488
Hippokrat 615
Hofman A.V. 327, 357, 366, 376
Hükkel E. 342, 384, 385, 405, 419

Xariton Y B. 140, 312
Xeveşi D. 262
Xeyors U.N. 514, 515
Xinşelvud S. 135, 139-143, 426
Xoll Ç.M. 207-209
Xyuz E.D. 427

İnqold K. 343, 425-427, 429
İoffe A.F. 572
İpatyev V.N. 571

Jerar Ş.F. 155, 330, 333, 339
Joffrua K.J. 497
Jolio-Küri F. 146
Jolio-Küri İ. 146

Kammerlinq-Onnes X. 111, 257
Kannisearo S. 54, 55, 155,
Karno S. 116, 117
Karozers Y.X. 600, 601
Kavendiş H. 26, 27, 185, 225, 254, 345
Kekule F.A. 35, 58, 335, 371, 374, 379-381, 382, 384-385
Kendryu C.K. 490
Kirxhof K.S. 29, 432, 505, 517, 570
Kirxhof Q.R. 33, 189
Kistyakovski V.A. 87
Klaprot M.Q. 196, 258, 261, 303, 306
Klark F.U. 302
Klaus K.K. 281
Klauzius R. 109, 115
Kolbe A.V. 360, 361, 397
Kolding L.A. 110
Konovalov M.İ. 348
Kopp G. 15-17, 22
Kori R. 489
Kornberq A. 545
Krafts C.M. 386
Krebs H.A. 514, 532, 533, 536,
Krik F.H. 481, 542
Kronstedt A. 280, 581
Kruks U. 212
Kruykşenk U. 29
Kuçerov M.Q. 353, 412
Kurçatov İ.V. 307
Kurtua B. 248
Küri P. 144-146

Qadolin Y. 303
Qalen 615, 619
Qalvani L. 90-93
Qassendi P. 23
Qiton de Morvo L. 30, 214
Qlauber İ.R. 195, 225, 229, 348, 360, 463
Qomberq M. 138, 139
Qomberq V. 203, 204
Qrem T. 38, 101, 102
Qudri E. 586, 587
Quldberq K. 35, 123
Qumboldt A. 51, 154

Labarrak A.X. 251
Ladenburq A. 269, 382

Landau L.D. 105, 257
Lavuazye A. 23, 28, 30, 113, 154, 161, 164, 175, 185, 186, 193, 197, 213, 214, 226, 239 241, 247, 326, 517
Le Bel A. 35
Lebedev S.V. 596
Leblan N. 194
Leman İ.Q. 266
Lemeri N. 26
Lenqmür İ. 262
Le-Şatelye A.L. 133, 134, 191, 251, 354, 594
Levkipp 42
Libavi A. 295, 325, 359, 392
Libbi U.F. 150
Liberman K. 610
Libix Y. 17, 34, 53, 164, 248, 329, 331, 340, 361, 377, 378, 409, 431, 434, 435, 471, 566, 567
Lomonosov M.V. 14, 23, 24, 26, 28, 29, 108, 140, 161, 271, 287, 293
Loran O. 378
Loşmidt Y. 56
Lourens E.O. 148, 149
Louri T. 167
Lovis T.Y. 29, 355, 455, 505
Lukresi 43
Lullіy R. 18, 20, 325
Lyuis H. 58, 60, 66, 168, 169, 342

Makmillan E.M. 310, 311
Maksvell C.K. 45, 598
Makyor P. 17
Maltus T. 566, 567
Manasseina M.M. 517
Markovnikov V.V. 350, 369, 429, 577
Marqqraf A.S. 189, 207, 234, 326, 505
Marş C. 616
Mayer Y.R. 108, 109, 110, 113
Maykelson A.A. 156
Mellor U. 152
Mendeleyev D.İ. 14, 30, 33, 36, 38, 39, 62, 74, 85, 86-89, 107, 112, 152, 154-157, 159, 161, 177-184, 189, 193, 196-199, 201, 211, 212, 219, 237, 263, 276, 281, 291, 294, 296, 301, 308-311, 401, 446, 450, 570, 249, 254, 274, 303, 309, 310, 570
Meyer V. 400
Miçerlix E. 32, 377, 378
Mişer Y.F. 538
Mor K.F. 110
Morli E. 156, 158
Morvo L.Q. 329
Muasson A. 248

Namyotkin S.S. 626
Natt C. 413, 414, 590, 591, 597
Nernst V. 77, 99, 135-138, 141
Nesmeyanov A.N. 11, 13, 409, 410
Nirenberq M. 548
Nortrop C.X. 519
Nyuton İ. 22, 58,168, 169, 193, 238, 299

Odlinq U. 99, 410, 413
Ol Q. 168
Orfila M.J. 614, 616
Ostin U. 154
Ostvald V. 35, 48, 54, 157
Ovçinnikov Y.A. 525

Panet F.A. 138
Parasels 16, 21, 22, 24, 185, 294, 295, 325, 357, 463
Paster L. 332, 333, 477, 487, 517
Peliqo E. 306, 603
Pere M. 195
Perkin U.H. 209, 223, 328, 610, 611
Perren J.B. 56
Petrjak K.A. 146
Petrov V.V. 92, 241
Pilatro de Roze 187
Pisarjevski 74
Polani M. 138
Polinq L.K. 36, 330, 384, 489
Poltorak O.M. 523
Poson P. 418, 420
Praut U. 32, 155, 156-160,
Pristli C. 27, 30, 175, 225, 239, 269, 326, 352, 449
Prust J. 31

Ramzay U. 27, 157, 254, 255, 406
Raul F. 83
Rebinder P.A. 104, 105, 107
Reley C.U. 48, 56, 57, 253-255
Reley R.C. 48, 49
Remsen A. 406
Rentgen V.K. 144
Reomür R.A. 602
Rezerford D. 27, 225
Rezerford E. 41, 57, 147, 148, 255
Riçards U. 158
Rixter İ.V. 50, 54, 99, 355
Rixter T.Y. 31, 211
Roqinski S.Z. 572
Rosko H.E. 135, 263
Rouland H.A. 110
Rujiçka L.S. 374, 376
Runqe F.F. 366, 393, 399

Sabatye P. 570, 571
Samner C.B. 519
Seqin M. 110
Semyonov N.N. 139-143, 426, 626
Senqer F. 488
Sent-Dördi A. 533
Sent-Kler Devil A. 157, 207, 209
Serqeyev P.Q. 394
Seyze V.K. 409, 422
Siborq Q. 308, 310-312
Skladovskaya-Küri M. 144, 145, 198
Smit A. 63, 154
Solve E. 194
Stas J.S. 155, 156, 158, 160

Şardonne L. 602
Şevrel M.E. 497, 499
Şeyele K. 27, 175, 200, 214, 239, 247, 268-271, 286, 326, 327, 362, 498, 505, 616
Şorlemmer K. 577
Şta1 G. 16, 17, 25, 26, 27, 30, 74
Ştromeyer F. 296
Şveyser M.E. 602, 603
Şyonbeyn K.F. 588

Taxeni O. 497
Tenar L. 193, 203, 299
Tennant S. 283
Teylor X.S. 572
Tile F.K. 63, 381-383
Timiryazev K.A. 509, 536
Tompson B. (Rumford) 108
Tomsen Y. 35, 115,119
Tomson J.C. 58, 116, 342, 343
Troş Q. 347
Tsiqler K. 413, 591, 597

Udris R.Y. 394
Uilkins M.X. 541
Uilyamson A.U. 359
Uotson C.D. 481, 483, 542, 545
Urben J. 303, 305

Vaaqe P. 35, 123
Vaqner Y.Y. 352, 370
Valden P. 28, 29, 32
Vallax O. 370
Van-der-Vaals Y.D. 55, 65
Vant-Hoff Y. 35, 58, 85, 126, 140, 332, 341, 371, 571
Vasili Valentin 21, 237, 247, 348, 517
Vernadski V.İ. 32, 440, 441
Verner A. 38, 58, 63, 172, 173
Veysman X. 518
Vihelhaus K. 62
Vilanovlu Arnaldo 325, 355, 615
Vilhelm L.F. 120, 135, 138, 144, 157, 189, 200
Vilştetter R.M. 519
Vislitsenus Y. 333
Voklen L.N. 29, 196, 266,283 327, 403, 497
Vollaston U.X. 283
Volta A. 90-93, 99, 100, 346
Volta Z.F. 140
Voskresenski A.A. 29
Völer F. 34, 35, 53, 196, 207, 208, 327, 329, 331, 340, 477
Vreden F.R. 368
Vudvord R.B. 328, 418, 431

Vürts Ş.A. 366, 374
Yuryev Y.K. 400, 401

Zelinski N.D. 580
Zəvayl Ə. 128
Ziqmondi R. 102
Zinin N.N. 29, 155, 327, 366, 397, 570

TERMİNLƏR GÖSTƏRİCİSİ

Adenin 407, 409, 527, 539
Adsorbsiya 29, 104, 465, 522, 523, 571
Ağ boya 18, 202, 224, 260, 296, 608, 609, 620
Akkumlyator 224, 297
Aktinium 145, 147, 306
Aktinoidlər (aktinidlər) 306-307
Aktiv kömür 289, 615
Akvamarin 196, 468
Aldehidlər 357-359, 363, 441, 626
– benzaldehidli 377, 617, 626
– qarışqalı (formalğdeqid) 355, 357
– sirkəli 352, 358
Aleksandrit 196, 468
Alkaloidı 327, 328, 407, 618
Alkanlar 331, 345-350, 354, 363, 577
– bromlaşma 347-348
– xlorlaşma 347
Alkenlər 350-352, 577, 589
Alkinlər 352-354
Almaz 213
Alüminium 69, 72, 75, 163, 205-211, 413, 414, 459
Alümosilikatlar 205, 453, 464, 575
Amalqama 211, 288, 291, 293, 298
Ametist 217, 219
Amfoterlər 163
Amidlər 363, 367
Aminlər 366, 367, 397
Aminturşular 474, 475, 479, 484-497
Ammiakatlar 171, 172,
Ammonium
– xlorid 86, 176, 198, 206
Ammonyak 62, 131, 132, 226, 400, 406, 565-568
Amorf maddələr 48
Anilin 327, 366, 397, 565, 610
Antifriz 83
Antioksidantlar 418, 585
Antosianlar 507
Arqon 254, 255, 444
Aromatiklik 376, 383-385
Arsen 235, 236, 237, 416, 417, 614, 617
Asetilen 331, 352, 400, 403, 406
Aseton 354, 359, 365, 518
Asfalt 576, 579, 580
Aşılayıcı maddələr 395, 396
ATF 527-540
Atmosfer 82, 139, 150, 441-450
Atomlar 40-44
– atom kütləsi 41, 153-155, 158-160
– atom orbitalı 43, 63
Azot 225-230, 444

Barıt 225, 231, 511, 567, 602
Barium 27, 199
– peroksid 198, 202, 446
Benzin 578, 579-587
Benzol 35, 375-383, 386, 391-393, 405
Berill 196, 468
Berillium 27, 196, 197
Berlin abısı 170
Bəsit maddələr 153
Biomolekullar 478-482
Biosfer 470, 471
Bor 203-205
– nitrid 70
Boyalar 608-613
Brom 248, 252, 389
Bürünc 197, 222, 268, 284

Civə 18, 293, 412, 413

Çar arağı 225
Çini (saxsı) 218, 467
Çuqun 276, 277

Detanasiya 191, 416, 580, 584
Deyterium 153, 187
Dəmir 18, 275-280, 423, 459, 460, 495
Dienlər 351, 589
Diffuziya 103
Dioksinlər 618
Dissosiasiya 86
Divinil (butadien) 351
DNT 480, 481, 497, 538-551
Dövr
– yarımçevrilmə 124
– yarımparçalanma 146, 147
Dövran 471-476
– azot 472
– fosfor 473
– xlor 475
– kalium 475
– karbon 471
– kükürd 475
– natrium 475
Dövri qanun 38
Dövri sistem 152-160, 177-184
Duz 162-164, 195
– acı 197, 199
– bertole 233, 240, 251
– Fremi 176
– qırmızı qan 170
– qmelin 170
– Maqnus 283
– Mor 176
– Peyrone 283
– sarı qan 170
– Seyze 176, 409, 422, 423

Ebulioskopiya 83
Effekt
– induktiv 389
– mezomer 390
Efir 356, 357
– dietil (kükürd) 356, 357
– mürəkkəb 363
– sadə 354-357, 585
Efir yağları 369, 625
Ekstraksiya 320
Elektrod 96
Elektrolit 87, 165
Elektroliz 35, 94, 98, 202
Elektromənfilik 66, 398
Elektron sıxlığı 61
Elektrum 282
Emulqator 502
Emulsiya 613
Enerji
– aktivləşmə 123, 568
– atomlaşma 100
– daxili 109
– elektron səviyyə 44, 184
– Gibs 118, 119, 132
– hidratlaşma 89
– ionlaşma 48, 101
– kristal qofos 89
Entalpiya 111
Entropiya 115-118, 594, 595
Eozin 393, 612
Eritrositlər 495, 496
Essensiya 365, 405
Etil mayesi 585
Etilasetat 245
Etilen (eten) 350, 352, 353, 356, 571
Etilenqlikol 83, 582, 600
Etilenoksid 582
Evtektik 238, 499
Eynşteynium 310

Əhəngdaşı 199, 200, 453, 465, 466
Əlkimya 16-22, 284, 297, 325, 360, 616
Ərintilər
– alüminium 208
– asanəriyən 89, 222, 235
– babbit 222
– bronza 197, 222, 268, 284
– istiliyə davamlı 204
– melxior 285, 292
– mis-nikel 280, 282
– monel 260
– neyzilber 97, 284
– vud 223, 238
Əsasi (hidroksidlər) 163, 164-169
Ətirli maddələr 405, 623-627
Əyar 292

Faza keçidi 116
Fenol 390, 393-395
Fermentlər 174, 280, 300, 355, 442, 449, 480, 481, 483, 493, 494, 497, 512, 517-526, 576
Feromonlar 607, 608
Ferrosen 66, 164, 418-422
Fəlsəfə daşı 19, 20
Fianitlər 262
Floqiston 16, 25, 27, 30, 74, 241, 269
Flüor 27, 59, 250
Flüorestsein 393, 612
Flüorit 199, 247, 249
Fosfin 234
Fosfor 25, 231-235
Fosgen 449
Fotosintez 135, 471, 509, 526, 534-536
Fransium 145, 147
Freonlar 195, 348, 447
Ftalosianinlər 609, 613
Fuksin 610
Funqisidlər 416, 605

Furan 385, 399-401
Füllerenlər 215

Gellər 102, 507, 522, 622
Genetik informasiya 497, 538, 540, 547, 548, 550
Germanium 219
Gil 465, 467
Gips 199, 200
Gübrə 471, 474, 564, 566, 567
Gümüş 18, 286-290, 448

Hafnium 261
Halogenlər 246-253
Hava 441-450
Helium 254
Hem 449, 495
Hemoqlobin 174, 491, 495, 496, 617
Heterotsiklik 399-409
Həll olma hasili 88
Hibridləşmə 330, 331, 384
Hidridlər 164, 316
Hidrogen 185-188, 443
– peroksid 186
Hidrogen göstəricisi (pH) 168, 457
Hidrogen sulfid 27, 33, 400, 445
Hidroksinon 395
Hidroliz 165, 364, 529
Homoloqlar 335, 345, 347, 353, 391
Hormonlar 370, 497

Xinin 328, 408, 409, 611, 612
Xinolin 404, 407, 408
Xiral 487
Xlor 27, 53, 247, 251, 252, 460
Xlorlu əhəng 251
Xlorofil 198, 402, 535
Xloroform 348, 404
Xolesterin 328, 370
Xrom 29, 266, 267, 413

İfratkeçiricilik 314, 418
İndikatorlar 166-168
– brilyant yaşılı 167
– fenolftalein 167, 322, 393
– lakmus 166, 167
– metil narıncı 167
– turşu-əsas 166, 167
– universal 167
İndiqo 325, 397, 402, 610-612
İndium 211, 212
İndol 400, 402-405
İnqibitorlar 279, 524, 569
İnsektisidlər 606, 607
İnsulin 488, 497, 525
İonlaşdırıcı qətran 460
İpək 602, 603
İridium 282, 283
İsitxana effekti 447
İUPAK 160, 335, 338, 339
İy 405, 623-627
İzomerlik 32
– qeyri-üzvi birləşmələr 173, 267
– üzvi birləşmələr 331-333, 340, 356, 381, 382, 383
İzoprenlər 584, 587
İzotoplar 38, 41, 158, 509

Kadmium 298
Kalium 456
– dixromat 233, 611
– nadperoksid 80
– ozonid 446
– permanqanat 240, 271-273, 460
– sianid 617
– yodat 253
– yodid 253
Kalsit 199, 465
Kalsium 199
– karbid 217
Kamfora 328, 370, 626
Kanifol 370, 579
Karben 411
Karbidlər 164, 217, 265, 268, 279, 315
Karbohidratlar 478, 503-512
Karbohidrogen həlqələri 398, 399
Karbokationlar 350, 351, 427, 581
Karbon 213-217
– allotropiya 213-215
– oksid 27
Karbon vahidi 158-160
Karbonillər 164, 423, 449, 574
Karotin 369, 503, 507
Kataliz və katalizatorlar 32, 122, 132, 275, 306, 315, 386, 389, 414, 418, 449, 517, 519, 568-576, 587, 590, 591, 597, 621
Kauçuk 351, 593
Kazein 493, 495
Keçid vəziyyəti 122, 127, 130
Keramika 218, 313, 467
Kerosin 578, 579
Ketonlar 357-359
Kibritlər 233, 251
Kimya laboratoriyası 431-438
– avadanlıq 431
– təhlükəsizlik qaydaları 436-437
Kimya
– tarix 12
– üzvi 9-12, 32, 324-333
– pnevmatik 26, 27
– stereokimya 35
– termokimya 112
– fiziki 28
– elektrokimya 35, 94, 96
– elementüzvi 409-424
– yatrokimya 22, 325
– analitik 9-12
– geokimya 9-12, 469-476
– qeyri-üzvi 9-12, 313-322
Kimyəvi element 63, 153
– transuran 311-313
– yayılması 442, 443, 467, 469, 478
Kimyəvi kinetika 120
Kimyəvi nomenklatura 175-176, 333-339
Kimyəvi rabitə 58-64, 482
– donor-akseptor 59, 227
– hidrogen 65, 482, 489, 510, 522, 544
– ion 61, 65, 482
– kovalent 58
– peptid (amid) 457, 479, 488
– polyar 59, 61, 66
– rabitə tərtibi 66
– Van-der-Vals 65, 482
Kimyəvi tarazlıq 35, 109, 115, 117, 130-134
Kinovar 18, 242, 297, 608
Klark 302, 469, 478
Klasterlər 265, 423
Koaqulyasiya 105, 493
Kobalt 280, 281, 422
Kofein 407, 409
Kollagen 396, 515
Kompleks birləşmələr 88, 170-174, 574
Konformasiya 372, 373
Korroziya 260
Korund 205
Kraun-efirlər 421, 525
Krebs tsikli 514, 532, 533
Krekinq 579, 580, 583
Krioskopiya 83
Kristallar 47, 67-70, 454, 455
– kristalhidratlar 164
– maye 50
Ksenon 256
Ksilit 506
Kuporos 18, 225, 244, 245, 247, 279, 483
Kükürd 240-245
Kükürd anhidridi 242
Kvant çıxımı 135
Kvant ədədi 179-184
Kvars 18, 217, 468
Kvarslar 205, 210, 225, 247, 267, 396, 460

Qalay 221, 222, 415, 416
Qallium 211
Qalvanik element 93, 295, 432
Qanun
– Hess 111, 112
– kütlələrin təsiri 35, 122-125
Qazlar 45, 46
– "şənləndirici" 193
– dəm 449, 495
– ideal 45, 55
– işıqlandırıcı 327, 377
– karbon 23, 27, 443, 444
– sulfid 27, 242, 243, 605
– təbii 345
– təsirsiz (nəcib) 250, 253-258
Qələvilər 163, 192, 193
Qıcqırma 528, 531, 532
Qızıl 18, 290, 458
Qlikogen 508, 510
Qlikozidlər 370, 505, 506, 617
Qliserin 326, 357, 498
Qlisin 362, 474, 486
Qovma 325, 360, 361, 434, 578, 579
Qrafit 214
Quanin 407, 409, 539
Qurğuşun 223, 224, 609

Laktonlar 364
Lantanoidlər (lantanidlər) 304-306
Le-Şatelye prinsipi 133, 134, 250
Liqandlar 172, 173, 422
Liqnin 466, 510
Lipidlər 478, 480, 483
Litium 192
Luizit 417
Lüminessent 306, 612
– bioloji 528
Lüminoforlar 612
Lyapis 289

Maqnezium 197-199, 456
Malaxit 284, 285, 608
Markovnikov qaydası 350, 429
Marqansovka 27, 271-274
Mendeleyevium 308-309
Mentol 369, 370, 624
Metallar 161
– keçid 173
– qələvi 189-195, 410, 590
– qələvi-torpaq 196-202, 410
– nadir torpaq 301-306
Metalüzvi birləşmələr 35, 590
Metan 330, 349
Məhlullar 81-90
– bərk 90
– doymuş 131
– kolloid 73, 101-107
Mərmər 199, 200, 466
Mis 18, 284-286
Mitselalar 106
Mol 51, 57
Molekullar 23, 28
– həndəsə 59
– orbitallar 62-64
Molibden 27, 267, 268
Morfi 326

Nanohissəciklər 216
Narkotiklər 407
Natrium 456
– azid 191
– xlorid 246, 320, 454, 455
– silikat 322
– tiosulfat 299
Neft 343, 564, 576-584
Neodim 303
Nəzəriyyə
– "Həyat gücü" (vitalizm) 34, 326
– atomistik 23, 38, 40-44
– brensted – Louri 167, 168
– elektrolitik dissosiasiya 166
– halqələrin gərginliyi 371
– kimyəvi quruluş 328-334, 341
– kimyəvi tiplər 330, 333
– koordinasion 38, 172
– molekulyar 28, 32
– molekulyar-kinetik 108
– radikallar 329
Nikel 27, 280-282, 413, 420, 421, 423
Nikotin 403, 408, 409, 515, 618
Niobium 205
Nişasta 29, 506, 508
Nitratlar 229, 459
Nitridlər 164, 365
Nitritlər 229
Nitrobenzol 397, 626
Nitrobirləşmə 348, 392
Nitrosellüloz 602
Nobel mükafatı 145, 257, 308, 488
Nukleotidlər 479, 539

Oksidlər 161
Oksidləşmə dərəcəsi 75, 173
Oksigen 239, 240
Oktan ədədi 580, 584-586
Oleum 242
Optiki izomerlik 332, 487, 504, 574
Osmium 283
Osmos 84
Ozon 63, 387, 445-447

Palladium 282, 283, 574
Parafin 579
Parafinlər 347
Partlayış 141-144, 392
Pauli prinsipi 44
Penisillin 408, 524
Peroksidaza 520
Peroksidlər 162, 590
Pestisidlər 605-608
Pinen 370
Piridin 385, 399, 405-408, 577
Pirit 464
Piroforlar 73, 278, 303
Piroksilin 511, 602
Pirotexnika 199
Pirrol 385, 399-402, 404
Platin 281, 574
– məsaməli 99
Plutonium 149
Polad 266, 276, 277, 279, 564
Polimerlər 331, 413-416, 565, 588-604
– kapron 601-603
– lavsan 601
– naylon 601-603
– polietilen 413, 590
– polietilentereftalat 600
– polimetilmetakrilat 589
– polistirol 592
– politetraftoretilen (teflon) 591
– polivinilxlorid 415, 416, 592
– siloksanlı 599
Polimorfizm 68
Polonium 145, 245
Potaş 165, 231
Prazeodim 303
Prometium 443
Propilen (propen) 413
Protaktinium 147
Pyezoelektriklər 261

Radioaktivlik 38, 42, 144-150
Radionuklidlər 42, 145, 147-149
Radium 145, 147, 198
Reaksiyalar
– alkilləşmə 366, 379, 386, 388
– asilləşmə 367, 386, 388
– birləşmə 350, 386, 424, 429
– dehidratasiya 356
– dekarboksilləşmə 377
– disproporsionallaşma 80
– dissosiasiya 133, 396
– dönən 130
– dönməyən 130
– elektrofil birləşmələr 350, 429, 430
– elektrofil əvəzolunma 387-391, 426
– eterifikasiya 363, 511, 600
– əmsallar 78, 79
– əvəzolunma 314, 397, 424, 575
– Fridel-Krafts 379, 385, 386
– gümüş-güzgü 359, 505
– halogenləşmə 379
– heterogen 126
– həlqənin açılması 424
– hidrogenləşmə 384, 386
– istilik effekti 72, 107-114
– izomerləşmə 424
– küçerov 353, 412
– qopartılma (eliminləşmə) 424, 428
– qoşulmuş 76, 573
– qrinyar 411
– mexanizm 124, 125
– nitrolaşma 379, 386, 388, 392
– nukleofil əvəzolunma 426, 427
– nüvə 144-150
– oksidləşmə 397, 398
– oksidləşmə-reduksiya 74-81, 428
– sulfolaşma 379, 386, 408
– sürət 120-130, 427, 428
– vürts 374, 410
– zəncirvari 135-144
Reaksiyanın mexanizmi 125, 142, 143, 358
– heterolitik 425
– homolitik 425, 430
– ion 387-391, 350, 426, 590
– radikal 347, 392, 425, 426, 430, 590
Reaktiv
– Çuqayev 174
– Qrinyar 411, 418, 423, 433
– Şveyser 602, 603
Rektifikasiya 579, 580
Renium 274, 275
Repellentlər 607
Rezin 595
Riforminq 580, 581
RNT 480, 481, 539-541, 559-562
Rodium 282, 283, 574
Rubidium 432
Rubin 205, 207, 210

Sabit
– sürət 123, 128
– tarazlıq 132
Sabun 105, 321, 361, 620, 621
Saxarin 406
Sapfir 205, 210
Sedimentasiya 103
Selen 32, 70, 245, 246, 417, 418
Sellüloid 511, 602
Sellüloza 466, 506, 508, 510, 511
Seolitlər 453, 574, 580, 581
Sezium 32, 303
Sezium 432
Sərbəst radikallar 139, 425
Səthi gərilmə 46
Səthi-aktiv maddələr (SAM) 105, 106, 621
Sidik cövhəri 327, 444, 471, 477
Silikatlar 462
Silisium 32, 217-220, 459
– dioksid 68
– karbid 68
– silisiumüzvi birləşmələr 414, 415
Sink 294-296, 411, 412
Sintetik liflər 511, 600-604
Sintetik yuyucu vasitə 348, 619-623
Sirkonium 27, 261, 262
Skipidar 370
Soda 165, 194
Sorbit 506, 515

Spektrlər 432, 442
Spirtlər 385, 354-357
– benzil 392
– çoxatomlu (qlikollar) 357
– etil 325, 352, 576, 585
– metil (metanol) 355, 449
– naşatır 227
Standart elektrod potensialı 99
Stexiometriya 54
Stibium 236
Stronsium 27, 29, 199
Su
– ağır 147, 187
– codluq 452, 453
– mineral 459
– şirinləşdirilmə 460
– təbii 440, 450-461
– turşuluq 457
– zərərsizləşdirilmə 446
Suleymani 617
Sünik 224, 608, 609, 613

Şampun 621, 622
Şellak 597
Şəkər 29
– disaxaridlər 507, 508
– fruktoza 488, 505-507
– qlükoza 477, 484, 488, 493, 507, 508, 515, 531, 535
– laktoza 493, 506
– monosaxaridlər 493, 504-507
– polisaxaridlər 478, 479, 508-512
– saxaroza 506-507, 509
Şəra 225, 226, 231, 566, 567
Şüşə 28, 48, 49, 220, 228, 250, 590

Tallium 212, 361
Tantal 265
Texnesium 274, 443
Tellur 27, 246, 417, 418
Teobromin 407
Termodinamika
– birinci qanun 108, 109
– ikinci qanun 115, 116
– üçüncü qanun 116
Tərpənlər 369, 625
Tetraetilqurğuşun 416, 585, 587
Tənlik
– Arrenius 126, 127, 135
– Nernst 101
Tiofen 385, 399, 400
Titan 27, 258-263, 420, 609, 610
Toksinlər 618
Toluol 390, 392
Torium 32, 145, 304
Tritium 153, 187
Trivial adlar 175-176, 336, 342, 343
Tsikloalkanlar 367-376, 580
Turnbul göyü 170, 171
Turşular 162, 163-169
– adipin 601
– alma 326, 507
– arsen 616
– askorbin 174, 365, 514, 515
– azot 225, 229, 230, 463, 474, 565
– benzol 377, 392, 393
– çaxır (çaxır daşı) 362, 507
– flüorit 250
– ftal 393, 611
– fumar 333
– guruldayıcı 298
– hipoxlorit 250
– xlor 251
– xlorid 247, 250, 252, 463
– izovalerian 361
– kapron 361
– karbon 359-365, 498, 499
– karbonat 444
– qallol 326
– qarışqa 326, 360, 449
– qumin 457, 466
– laurin 498, 622
– limon 326, 362, 507
– Lyuis 168, 169
– malein 333
– malon 361
– marqarin 498, 499
– metafosfat 234
– nuklein 480, 481, 538
– oksalat 326, 361
– olein 499, 503, 609, 622
– ortofosfat 234, 565
– öd 501
– palmitin 361, 393, 498, 499, 622
– piroüzüm 528
– piy 498-501
– salisil 395
– sehrli 168
– sianid 617
– sidik 326
– silikat 322
– sirkə 29, 352, 360, 365
– S-N-turşu 354
– stearin 349, 361, 498, 499
– sulfat 243-245, 565
– sulfid 445
– süd 326, 493, 528
– turşəngsirkə 509, 532
– üzüm 362
– yağ 361

Uran 27, 149, 306, 307, 310, 311

Valentlik 62, 171
Vanadium 263-265, 413, 420, 421
Vant-Hoff qaydası 126, 127, 394
Viskoz 510
Vismut 238
Vitaminlər 369, 513-516
– A 369, 516
– C (askorbin turşusu) 515
– D 370, 516
– E (tokoferol) 503, 516
– K 516
– N (biotin) 516
– RR (nikotinamid) 515, 520
– V1 (tiamin) 408, 514
– V12 (sianokobalamin) 300, 328, 423
– V2 (riboflavin) 514, 520
– V6 520
Volfram 27, 267-268

Yağlar 361, 497-503, 535, 536
Yanacaq 412, 449, 584-588
Yarımkeçirici 218, 220, 235, 296
Yod 248, 252, 253, 454
Yodoform 355

Zəhərlər 299, 370, 403, 409, 412, 413, 416, 417, 445, 614-619
Zülallar 478, 480, 481, 484-497, 535, 536, 560, 561
Zümrüd 198, 468

MÜNDƏRİCAT

Oxucuya 5

MATERİYANIN DƏRİNDƏN DƏRK OLUNMASI

MADDƏLƏR HAQQINDA ELM

"Kimya" sözünün mənşəyi 8
Hansı kimyalar vardır 9
Kimya tarixi nə üçün lazımdır? 12
Tarixi "rəflərə" necə düzmək olar? 15
Kimya qədim dövrdən XVII əsrə qədər 16
Kimya XVII əsrdə 23
Kimya XVIII əsrdə 25
"Quşların fəth etdiyi zirvədən" XIX əsrin kimyası 31
XX əsr 38

Əlavə oçerklər

Kimya və "informasiya partlayışı" – 10. Kimyanın başlanğıcı – 17. Böyük Pliniy – 18. Fəlsəfə daşı – 20. Paracels – 22. Robert Boyl – 24. Henri Kavendiş – 26. Rusiyada kimya necə başlamışdır... – 28. Antuan Loran Lavuazye – 30. Yens Yakob Bertselius – 32. Pyer Ejen Marselen Bertlo – 34. Ağ geyimlilər... – 36.

MADDƏNİN QURULUŞU

Kainat nədən təşkil olunmuşdur? 40
Belə müxtəlif materiya 45
Kimyaçıların sehrli ədədi 50
Kimyəvi rabitə 58
Kristal quruluşların paradı (düzülüşü) 67

Əlavə oçerklər

Qədimdəkilərin atomistikası – 42. Aristotel atomlara qarşı – 44. Pəncərə şüşəsi axırmı? – 48. Kont Kanta qarşı – 51. Kim birincidir? – 52. "Xlordan alt paltarı" – 53. Qaz qaza uyğun gəlmir... – 55. Nə üçün səma mavidir? – 56. Mol nə qədər böyükdür? – 57. Elektron cütləri biri-birindən nə qədər uzaq olsalar, onlar molekulun həndəsi quruluşuna bir o qədər təsir edər – 59. Həyəcanlanmış molekullar – eksimerlər – 60. Valentlik nədir? – 62. Metallarda kimyəvi rabitə – 10^{23} atom orbitallarının məcmusu – 64. İon rabitəsi – 65. Çoxmərkəzli rabitələr – 66. Kristal yetişdirək! – 68.

MADDƏLƏRİN METAMORFOZLARI

Fiziki proses və kimyəvi reaksiya 71
Oksidləşmə, yoxsa reduksiya? 74
Əlahəzrət məhlul 81
Maddə və elektrik 90
Bu müəmmalı kolloidlər 101
Kimyəvi reaksiyaların istiliyi 107
Reaksiya baş verəcək, yoxsa yox? Kimyəvi termodinamika 114
Kimyada zaman: kimyəvi reaksiyaların sürəti 120
Kimyəvi tarazlıq 130
"Dəlisov" və ya şiddətli reaksiyalar 135
Atom nüvələrinin çevrilmələri 144

Əlavə oçerklər

Mexanokimya – 73. Kimyəvi reaksiyaların hansı növləri var? – 74. Hansı oksidləşdirici və reduksiyaedicilər olur – 75. Ferroin – 77. Kompüter nə vaxt gücsüzdür – 78. Kosmik gəmilərdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları – 80. Osmatiklər kimlərdir? – 84. Yakob Hendrik Vant-Hoff – 85. Məhlul mexaniki qarışıq deyil! – 87. Həll olma hasili nədir və ya ionlar necə səyahət edirlər – 88. İonlar üçün "kürk" – 89. Çoxlu nəhəng batareya – 92. Sulu məhlullarda elektroliz – 94. Maykl Faradey – 96. Elektrokimyəvi sayğac – 97. Elektrik cərəyanının fizioloji təsiri – 100. "Unudulmuş kəmiyyətlər dünyası" – 101. Rebinder effekti – 104. Sərhədçi molekullar – 106. Kolloid kimya sağlamlığın keşiyində – 107. Müasir termodinamikanın dili – 109. İstilik və iş – 110. German İvanoviç Hess – 112. İstiliyi necə ölçürlər – 113. Toqquşmalar nəzəriyyəsi – 123. Eksponent və hiperbolalar – 124. Qayda niyə köhnəlib? – 127. Femtosaniyə kimyası – 128. Kimyəvi reaksiyanın qeyri-adi temperatur asılılığı – 129. Kimyəvi tarazlıq – reaksiya davam edir – 131. Turşuların qatılığını hesablayaq – 133. Prinsipin universallığı – 134. Reaksiyanın kvant çıxımı – 135. Sərbəst radikallar sərbəst ola bilər! – 139. Kimyəvi reaksiyaların "şıltaqlığı" – 140. Hidrogenin yanması ilə atom bombası arasında hansı ümumi cəhətlər var? – 141. "Bomba dağılan kimi" – 142. Neytronlar mənbəyi – 147. Kristallarda şəfəqlər – 148. Radionuklidlərin praktik tətbiqi – 149. Turin kətanının sirri – 150.

D.İ.MENDELEYEVİN TİKDİYİ EV

MADDƏLƏRİN DOSYESİ

Hər bir xanada 152
Qeyri-üzvi maddələrin "şəcərə ağacı" 161
Turşular və əsaslar 164
Kvadrat mötərizədəki birləşmələr. Komplekslər 170
Təxəlüslər 174

Əlavə oçerklər

Bəsit maddələr həqiqətən belə "sadədirlər"? – 153. Kimyəvi nəzəriyyə səs verməyə qoyulur – 155. Maykelsonsuz Morli – 156. "Bəsit cisimlərin mürəkkəbliyi hipotezi... çox maraqlıdır..." – 156. "Mən nə atomları, nə də molekulları qəbul etmirəm" – 157. Stas belə işləyirdi – 158. Atom kütlələrinin paradoksları – 159. Kristalhidratlar – 164. Duzların hidrolizi – 165. Qüvvətli və zəif elektrolitlər – 165. Turşu-əsas indikatorları – 166. Mühitin turşuluğu. Hidrogen göstəricisi – 168. Hansı məhlul daha turşdur? – 169. C–H turşuları – 169. Rabitəsiz komplekslər – 172.

EV DƏFTƏRİ

"Ən kompakt bilik yığımı..." 177
Hidrogen – on birincidir 185
Şiddətli metallar. Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 189
Qələvi-torpaqlar. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra 196
"Qanadlı metallar" yarımqrupu. B, Al, Ga, In, Tl 203
Qızıl orta. C, Si, Ge, Sn, Pb 213
Gübrələrdən zəhərlərə kimi. N, P, As, Sb, Bi 225
Həyat elementləri yarımqrupu. O, S, Se, Te, Po 239
Kimyəvi təcavüzkarlar. F, Cl, Br, I, At 246
Kimyəvi aristokratlar. He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn 253
Kimyəvi davamlılar. Ti, Zr, Hf 258
Mifik adlı elementlər. V, Nb, Ta 263
Ölməz ərintilərin sirri. Cr, Mo, W 266
Kimyəvi xameleyon yarımqrupu. Mn, Tc, Re 270
Üç triada. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 275
Hakim ailə. Cu, Ag, Au 284
Batareyadan üçü. Zn, Cd, Hg 294
Çoxuşaqlı ailə 301
Orada, üfüqün arxasında nə var? 311
Qeyri-üzvi kimya iş zamanı 313
Özün düzəlt 316

Əlavə oçerklər

D.İ.Mendeleyev. "Kimyanın əsasları" – 178. Dmitri İvanoviç Mendeleyev – 182. Hidrogen peroksid – 186. Guruldayıcı qaz – 187. Hidrogen ayrılma anında – 188. Su kəmərindəki çanaqda bomba – 191. Ən yüngül metal – 192. Hemfri Devi – 193. Soda istehsalı – 194. Ən aktiv – 195. Maqnezium insan orqanizmində – 198. Radium – 198. Əhəng. Gips. Alebastr – 200. Əhəng və barit suyu – 201. Sement və beton – 202. "Borlu almaz" – 203. Dərman qutusunda zəhər – 204. Borazan, borazen, borazin, borazol – 205. Tenarov göyü – 205. Antik alüminium – 206. "Mən bunu yerinə yetirəcəyəm!" – 208. Alüminotermiya – 210. Müdafiəsiz alüminium – 211. Devard ərintisi – 211. Qrafitdən – almaz? – 214. "Futbol topları" kimyası – 214. Karbonun nanohissəcikləri – 216. Qrafit əsaslı materiallar – 216. Keramika – 218. "Qeyri-üzvi bağ" – 219. Şüşə – 220. "Elmi ələkdən keçirmə metodu" – 223. Qədimdə qurğuşun necə istifadə olunurdu? – 223. "Qızıl yağışı" – 224. Donor-molekul – 227. Raketləri hansı yanacaqla doldururlar? – 228. Hidroksid var idimi? – 228. Mövcud olmayan turşunun duzu – 229. Nitrat turşusu və metallar – 230. Barıt – 231. Şora və potaş – 231. Fosfor və kibritlər – 233. Fosfor insan orqanizmində – 234. Sonsuz metafosfat turşuları – 234. Ortofosfatların hazırlanma resepti – 235. Görünməz hissəciklərin izləri – 236. Topallar – 237. Eynisoylu ərintilər – 238. "Antiflogiston və inadkıl flogiston alimlərinin mübahisəsi" – 241. Kinovar – 242. Asbestəbənzər SO_3 – 243. Polonium – 245. Flüor "cibdə" – 249. Qallın şah əsəri – 250. Perxlorat turşusu – 251. Bir səhifəlik ksenon kimyası – 256. Titandan "qızıl örtük" – 259. Titan təbiətdə – 259. Titan və korroziya – 260. Sirkonium nüvə texnikasında – 261. Perovskitlər – pyezoelektriklərdir – 261. Sirkonium və sirkon – 262. Vanadiumu həm də panxrom adlandırırdılar – 264. Klasterlər – 265. "Çoxsimalı" xrom(III) – 267. Volframlı bürünclər – 268. Karl Vilhelm Şeyele – 269. Molibden göyü – 270. "Marqansovka" məhlulu necə alınır? – 271. Ev təcrübələri yalnız şalvarların yandırılmasından ibarət deyil – 272. Texnesium – 274. Ən nadir stabil element – 275. Çuqundan polada – 277. Dəmir necə yanır – 278. VIII qrup qəpikləri – 282. Vollaston medalı – 283. Malaxit – 285. "Bəzi ağır və işıqlı daşlar..." – 287. Gümüş nə vaxt "tüpürür" – 287. Gümüş minası. Bürünc üzərində paxır – 288. Gümüş tibdə – 289. Əgər irsi gümüş qaralıbsa – 290. Mühəndis qarının səhvi – 291. Qızıl-gümüş haqqında – 292. Civə-sink batareyaları: ləhinə və əleyhinə – 295. "Canlı gümüş" – 297. Civə lampaları – 298. Civə zəhərlənmələri – əlamətləri və zəhər əleyhinə vasitələr – 299. Əgər siz termometri sındırmısınızsa – 300. Hidrogenin akkumulyatorları – 301. Nadir torpaqlar neçəyədir? – 302. Müasir çaxmaq – 303. Edison lampasının rəqibi və ya Avstriya baronu braziliyalıları necə aldadırdı – 304. Nüvə güllələri – 307. 17 atomun təqib olunması – 308. Nüvə buludunda kəşf – 310. Lantan heksaborid – 314. İfratkeçirici barium-ittrium kupratın kristal quruluşu – 314. Özüyayılan yüksək temperaturlu sintez – 315. Xrom(III) sulfid – 316. Resept – 319. Xörək duzu haqqında daha bir məlumat – 320.

KARBON KİMYASI

BAŞLANĞICDA

Öz tədqiqat obyektini yaradan elm 324
Nə üçün onlar bu qədər çoxdur? 329
Üzvi birləşmələrin adları 333
Üzvi molekul necə yazılır? 340

Əlavə oçerklər

Anilin – o kianoldur, o kristallindir, o benzidamdır – 327. Səncə, mənim adım nədir? – 337. Adı kompüter verir – 337. İUPAK – 338. Kolbada heyvanxana – 342.

SONSUZ MÜXTƏLİFLİK

"Qara qızıl"ın uşaqları 345
Spirt, aseton və başqaları... 354
Hər turş olan sirkə deyil 359
Qoxusundan tanınanlar. Aminlər 366
Tsikloalkanlar haradan çıxdılar? 367
Gərginlik altında olan molekullar 371
Əldə oluna bilən karbon həlqələri 374
Maykl Faradeyin təsadüfi kəşfi. Aromatiklik 376
Aromatik nüvənin çevrilmələri 385
Benzol və onun padşahlığı 391
Həyati heterotsikllər 399
Elementüzvi kimya. Karbon – 409
Üzvi molekullar necə qarşılıqlı təsirdə olur 424
Buyurun süfrəyə! 431

Əlavə oçerklər

Onları necə saymaq olar? – 346. Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri – 348. Parafin şamlar – 349. Yana bilən qar – 349. Dien karbohidrogenləri C_nH_{2n-2} – 351. "Holland əlkimyaçılarının yağı" – 352. Vaqner reaksiyası – 352. Etilen tərəvəz anbarında – 353. Pazı pazla çıxarırlar – 355. Zəhərli içki – 355. Karbonil birləşmələrinin reaksiyaları – 358. Qarışqalardan alınan turşu – 360. Buzlu turşu – 365. Urotropin – 367. Terpenlər – 369. Alitsiklərin kimyəvi portretləri – 375. Yavadan benzola kimi – 378. Yuxuda edilmiş kəşf – 379. "Meymun benzolu" – 380. Neçə benzol ola bilər? – 382. Benzolun bromlaşma mexanizmi – 389. Benzoy turşusu – 392. Fenollar – 394. Aşılayıcı maddələr – 396. Anilin – 397. Başağrısı əleyhinə vasitə və atı öldürən zəhər – 403. Şəkərdən şirin – 406. Kofein. Teobromin – 407. Ən acı maddələr – 409. Həlqələrdən düzəldilmiş boyunbağı – 414. Üzvi kimyada reduksiya və oksidləşmə – 428. Robert Bunzen – 432. Modulluq prinsipi – 435. Laboratoriyada yaşamaq uğrunda mübarizə qaydaları – 436.

ƏTRAFIMIZDA KİMYA

YERİN KİMYASI

Yer kimyəvi reaktor kimi 440
Biz nə ilə tənəffüs edirik 441
Biz nə içirik 450
Bizdən aşağıda nələr var 461
Elementlərin səyahəti. Geokimya 469

Əlavə oçerklər

Kimyəvi elementlərin yerdə və kosmosda yayılması – 442. Karbon qazı – 444. Hidrogen sulfid – 445. Ozon – oksigenin allotropik şəkildəyişməsidir – 446. Təbiətdə metan – 448. Sifarişli yağış – 448. Dəm qazı – 449. Cod və yumşaq su – 452. Xörək duzu – 454. Nə üçün sulfatlar işlətmə təsirinə malikdir? – 455. Əsas ionları necə aşkar etmək olar? – 456. Dəniz qızılı – 458. Mineral və süfrə suları – 459. Suyun şirinləşdirilməsi – 460. Çöl şəraitində su hazırlığı – 460. İohan Qlauberin möcüzəli duzu – 463. Liqnin – 466. Təbaşir. Mərmər. Əhəngdaşı – 466. Aleksandrit – 468. Qiymətli beril – 468. Kvarsın növləri – 468. "Libix çəlləyi" – 471. İldırımsız həyat olmazdımı? – 474.

BÜTÜN CANLILARIN KİMYASI

Canlının on kiçik vahidi 476
Canlı materiyanın əlifbası. Zülallar 484
Bioloji yanacaq. Yağlar 497
Şirin maddələr. Karbohidratlar 503
Xeyirli və ləzzətli. Vitaminlər 513
Fermentlər çox bacarıqlıdır 517
Həyat və enerji 526
İrsi məlumatların qoruyucusu. DNT 538
Genlərin ekspressiyası 551

Əlavə oçerklər

Siçanlar haradan peyda olur? – 477. Hüceyrənin kimyəvi tərkibi – 478. Biomolekullar necə yaranmışlar? – 480. Aminturşular yaş göstəriciləridir – 487. Senqer Nobel mükafatını nəyə görə almışdır – 488. Aminturşuların "adları" – 490. Neçə aminturşu ardıcıllığı mövcud ola bilər? – 491. Kürəciklər və saplar – 492. Süd və süd turşusu məhsulları – 493. Misli qan – 496. Marqarin turşusu – Şefrelin səhvi? – 499. Nə üçün dəvələr dözümlüdür – 501. Şirin yağlıdan nə ilə yaxşıdır – 501. Şokolad – 502. Karbohidratların kəşf tarixi – 505. Karamel – 506. Ən şirin kimdir... – 506. Meyvələr necə yetişir – 507. Qamış, yoxsa çuğundur şəkəri? – 509. Kağız – 510. Sellülozun mürəkkəb efirləri – 511. Qlükozadan alınmış "askorbinka" – 515. Şabalıddan aseton – 518. Metabolizm nədir – 526. İşıldaquşlar necə işıq saçır – 528. İnsanla müqayisədə inəyin bəxti niyə gətirmişdir – 529. NAD nədir? – 530. FAD nədir? – 532. İşıq vasitəsilə sintez – 534. Ən uzun molekul – 543. Xromosom boyunca gəzinti – 543. Ən əsas molekul – 548. Ən sehrli molekul – 550. İnsanın yaradılışı? – 552. RNT-viruslar – 557. tRNT-nın fəza quruluşu – 557. Ribosomların öz-özünə yığılması – 559. Zülalların sonrakı aqibəti – 561. Bir-birilə örtülən genlər – 562.

HƏR YERDƏ RAST GƏLİNƏN KİMYA

Kimyəvi bum 564
Sehrli "kataliz" sözü 568
Neft. Metamorfozlar 576
Qiymətli yanacaq 584
Üzvi dünyanın nəhəngləri – polimerlər 588
"Pestisid" – bu pis söz deyil! 605
Bütün rənglər 608
Zəhərlər və antizəhərlər: qədim dövrlərdən bizim günlərədək 614
Gözəllik fabriki 619
Ah, bu möcüzəli ətirlər! 623

Əlavə oçerklər

Gübrələrin tarixindən – 566. Rus alimləri katalizin başlanğıcında – 570. Debereyner çaxmağı – 571. Butulkada gəmi – 574. "Qaynayan daşlar" – 581. Tullantılar və gəlirlər – 582. Müttəfiqlərin müharibəni udmasına fransız kimyaçısı necə kömək etdi – 586. Üzvi şüşə ola bilərmi? – 589. Ən davamlı, ən möhkəm. Teflon – 591. "Sehrli rezin" – 594. Polikondensləşmə nədir? – 595. Silly Putty – "axmaq suvaq" – 598. Basma kağızdan hazırlanmış ipək – 602. Asetilendən alınmış lif. Poliakrilonitril – 604. Feromonlar – 607. Yağlı boya rəssamlığı – 609. Xoşbəxt təsadüf – 611. İşıqsaçan boyalar – 612. Boyaqlar və şlyapalar – 613. Boyaqların yeni nəsli – ftalosianinlər – 613. Ən həssas reaksiya – 616. Sianid turşusu – 617. Toksinlər – 618. Adi sabun – 622.

ƏLAVƏ

Adlar göstəricisi 628
Terminlər göstəricisi 630

UŞAQLAR ÜÇÜN ENSİKLOPEDİYA

KİMYA

"Şərq-Qərb"
Bakı
2008

UŞAQLAR ÜÇÜN
ENSİKLOPEDİYA

KİMYA

Buraxılışa məsul:	*Əziz Gülaliyev*
Kompüter səhifələyicisi:	*Ələkbər Kərimov*
Kompüter işləri:	*Ramil Həsənov* *Rəna Nəsibova*
Korrektorlar:	*Zahid Məmmədov* *Pərinaz Səmədova*

Çapa imzalanmışdır 11.10.2008. Format 84×108 $^{1}/_{16}$.
Ofset kağızı. Ofset çapı. Fiziki çap vərəqi 40.
Tirajı 25000 nüsxə. Sifariş №134.

DÜST 5773-90, DÜST 4.482-87

CBS POLYGRAPHIC PRODUCTION
Tel/Fax: 447 75 04, Tel.: 447 75 05

Kitab "CBS-PP" MMC mətbəəsində çap olunmuşdur.
Bakı, Şərifzadə küçəsi, 3.