

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİ

İ.Ə.Əliyev, Ə.N.Quliyev

ÜZVİ BOYAQLAR

I hissə

(dərslük)

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Elmi-Metodik Şurasının «Kimya və kimya texnologiya» bölməsinin 07.07.2005-ci il tarixli iclasının qərarı ilə təsdiq edilmişdir (Protokol №18).

BAKİ - 2005

UOT 547

+ 547
264

ELMİ REDAKTOR:
AMEA-nın müxbir üzvü,
prof. A.M.MƏHƏRRƏMOV

RƏYÇİLƏR:
k.e.d., prof. O.H.ƏKBƏROV
k.e.d., prof. M.N.MƏHƏRRƏMOV

Əliyev İsmayıl Əhmədəli oğlu
Quliyev Əhmədağa Nemət oğlu

Üzvi boyaqqlar
(ali məktəb tələbələri üçün dərslik)
Bakı, Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2005, 115 s.

251389

Kitab universitetlərin Boyaq kimyası fənnini öyrənən tələbələri üçün dərslikdir.

Kitabda boyaq kimyasının nəzəri əsasları, maddələrin rəngli olması üçün quruluş şərtləri, boyaq maddələrinin xassələrinə görə təsnifatı, kondensləşmə və azolashma reaksiyalarının mexanizmləri, həmçinin bu reaksiyalar əsasında boyaq maddələrinin laboratoriyada sintez üsulları geniş şərh edilmişdir.

Dərslik kimya və kimya texnologiyası fakültələrinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Dərslik həmçinin bu sahə ilə maraqlananlar üçün də faydalı ola bilər.

2804030000 - 09

658(07) - 012

12 - 200

Elm kitabxanası

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2005

ÖN SÖZ

Bu dərsliyin hazırlanmasında qarşıya qoyulan əsas məqsəd üzvi boyaqlar sahəsində müxtəlif ixtisaslı mütəxəssislərin hazırlanmasına kömək etməkdir.

Dərsliyin I hissəsində boyaq kimyasının nəzəri əsasları, boyaqların təsnifatı və nomenklaturası geniş şərh olunmuşdur.

Təqdim olunan kitab universitetlərin əsasən kimya və kimya texnologiyası fakültələrinin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabca kondensləşmə və azolashma reaksiyalarının qısa nəzəri izahı və bu reaksiyalar əsasında bəzi boyaq maddələrinin sintezi verilmişdir. Həmçinin sintez olunan boyaq maddələrinin nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə ayrılması və ultrabənövşəyi spektrləri öz əksini tapmışdır.

Dərslikdə ilk dəfə olaraq preparativ xromatoqrafiya haqqında geniş izahat verilmiş, xromatoqrafiyanın bütün üsulları araşdırılmış, bu üsulların tətbiqi və üzvi maddələrin fərdiləşdirilməsi yolları göstərilmişdir.

Dərslikdə verilən praktiki işlərin həcmi boyaq kimyası kursu üçün nəzərdə tutulan saatlara uyğunlaşdırılmışdır. Alınan boyaq maddələrindən tətbiq məqsədləri üçün istifadə edilmə imkanları haqqında da məlumatlar verilmişdir.

Kitaba həmçinin laboratoriya işlərini yerinə yetirən zaman ümumi qaydalar, ehtiyat tədbirləri, ilkin tibbi yardımlar haqqında məlumatlar da daxil edilmişdir.

Kitabdan boyaq kimyası ilə maraqlananlar, bu sahədə çalışan mütəxəssislər, kimyaçılar, kimyaçı texnoloqlar istifadə edə bilirlər.

Bu dərslik ilk dəfə yazıldığından, sözsüz ki, nöqsan və qüsursuz deyildir. Ona görə də kitab haqqında irad və təkliflər, tövsiyələr onun yeni nəşrinin hazırlanmasında faydalı ola bilər.

I FƏSİL

BOYA HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

Boya və boyaq maddələri

Cisimlərin rənglənməsi boyama kəlməsi ilə ifadə edilir. Onların səthinin xarici təsirlərdən qorunması, ya da gözəl şəkildə görünməsi üçün rəngli hala gəlməsində istifadə edilən maddələrə «Boya» (rus. kraska, alm. furbonkörper, ing. pigment, paint, fr. solorant) adlandırılır. Danışiq dilində çox vaxt boya və boyaq maddələr sözləri bir-birinin yerinə işlədilir. Amma bu iki söz eyni mənə daşımır.

Boyalar bir əlaqələndirici ilə qarışmış, amma həll olunmamış qarışıqdır. Boya hər hansı bir səthə quruyan yağ ilə birlikdə fırça və ya boyama aləti vasitəsi ilə çəkilir. Boyanan səth yağın quruması ilə, yeni bir təbəqə ilə örtülür. Həqiqətdə isə bu bir boyama deyil, səthi örtmədir. Boya kəlməsindən sənətkar, rəssam və başqaları istifadə edirlər. Boyalar qeyri-üzvi (məsələn, sülyen, ultramin və s.), üzvi (məsələn, ftalosianinlər və s.) maddələrdir. Onların tətbiq olunduqları səthlərdə heç bir dəyişikliklər baş vermir. Qasımaqla və ya müxtəlif üsullarla təmizləməklə hissəciklər və ya parçalar halında səthdən qoparmaq olur. Cisimlərin (qumaş, kətan və s.) özlərini rəngli hala gətirməkdə tətbiq olunan maddələrə isə boyaq maddələri deyilir (rus. krasitel, alm. fardstoff, ing. dye, dyestuff, fr. teinture). Amma hər rəng verən və ya rəngli olan maddə boyaq maddəsi deyildir. Boyaq maddələrlə aparılan rəngləmə, boyalarla aparılan rəngləməyə bənzəmir. Ümumiyyətlə, həlledicilərdə və ya suspensiya halında müxtəlif boyama üsullarından istifadə edilir. Bütün boyaq maddələri əsasən üzvi birləşmələrdir. Boyanacaq cisimlər boyanma zamanı boyaq maddələri ilə davamlı və dayanıqlı şəkildə birləşərək cismin səthini quruluş cəhətdən dəyişdirirlər. Beləliklə, boyaq maddələr cisimlərin səthi ilə kimyəvi və ya fiziki-kimyəvi bir əlaqəyə girərək birləşirlər. Boyanmış cismin səthini qasıma, silmə, yuma və s.

kimi fiziki üsulla ilə əvvəlki rəngsiz vəziyyətinə qaytarmaq olmur.

Boyaların inkişaf tarixi. Üzvi boyaların tətbiqi insanların həyat fəaliyyətinin başlanğıcının ən qədim dövrlərinə təsadüf edir. İnsanlar ilk dövrlərdən bəri ətraf mühitdən faydalanmış, onu gözəlləşdirməyə və qorumağa çalışmışlar.

Bəzəmək və bəzənmək məqsədi ilə insanlar təbiətdən bir çox boya və boyaq maddələr əldə etmişlər. Bunu daş dövründən belə görmək mümkündür. Bizim eradan yüz illəri əvvəl Dordoqne (Fransa) və Altamiriada (İspaniya) olan mağara divarlarındakı rəsmlər və əşyalar bunlara sübutdur. İnsan qalıqlarının sümülklərinin qırmızı rəngdə olması çox maraqlıdır. Bu rəngin dini bir ənənə olaraq cəsəd üzərinə sürtülən dəmir oksidlərindən irəli gəldiyi güman edilir. Beləliklə, boyaların o zamandan istifadə edildiyi düşünülə bilər. Amma tədqiqatlarda boyaların ilk istifadə edildiyi dövr haqqında dəqiq bir məlumat yoxdur. İlk istifadə olunan boyaqlar metal oksidi qarışıqları, gil, torpaq və bəzi bitkilərdən ayrılmış məhlullar olmuşdur. Bunlar su ilə qarışdırılaraq boyanacaq səthə sürtülmüşdür. Qədim misirlilər boyaları davamlılıq və parlaqlıq vermək üçün yapışqanla qarışdırmışlar. Bu növ boyalara Misir mumiyalarında rast gəlinir. Boyaların hava təsirindən və nəmdən qorunması üçün də üzərini mürəbbə ilə örtmüşlər. Ümumiyyətlə, boya olaraq adlandırdığımız maddələr qeyri-üzvi, toxuculuqda istifadə edilən boyaq maddələr isə üzvi maddələrdir. Qeyri-üzvi təbii boyalara misal Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , qrafit və s. təbii mənbələri göstərmək olar.

Təbii mənbəli boyaq maddələr ilə müqayisədə sintetik boyaq maddələri çoxluq təşkil edir. Təbii boyaq maddələr, ümumiyyətlə, heyvanların dəri və fəal vəzlərindən, bitkilərin kök, qabıq, toxum, meyvələrindən və maya göbəkəkləri kimi mikroorqanizmlərdən sadə üsullarla əldə edilir.

Tarixi nöqtəy: nəzərdən bunların bəzi nümayəndələrinin daşdıqları rənglər haqqında bəzi məlumatlar aşağıda verilmişdir.

Bənövşəyi (ergüvan) rəng

Qədim dövrlərdən ən çox işlədilən rənglərdən biri bənövşəyi (ergüvan) rəngi olmuşdur. Bu rəng boyaq maddələri çətin tapıldığından bahalı olmuş, əhalinin çoxu bundan istifadə edə bilməmiş, əsas kütlə tərəfindən çətinliklə istifadə edilmiş, yüksək təbəqənin isə nişanəsi, simvolu olmuşdur. Yuli Sezar özündən başqasının bənövşəyi tolğayı (dəmir hərbi başlığı - dəbilqə) daşmasına icazə verməmişdir. Nezon zamanında isə bu rəngi qazanmadan daşımaq və ya buna başqa rəngi əlavə etmək krala təhqir sayılır və ölümle cəzalandırılırdı.

Bənövşəyi rənginin b. e.-dan 1600 il əvvəl Giritte Purpura və Mirex adlı verilən iki təbəqəli (qabıqlı) dəniz heyvanından uzun çalışma nəticəsində əldə edildiyi təsdiq edilmişdir. Təbii halda sarımtıl yaşıldır. Günəş işığının təsiri ilə müxtəlif rənglər üzərindən bənövşəyi rəngə çevirilir. Səthi bənövşəyi rənglə boyama XII əsrin sonlarına doğru nəzərə çarpmayan şəkildə ortadan qalxmışdır.

Qırmızı rəng

Çox qədimdən bəri faydalı rəng olub – rəngli boyaq maddəsi (lat. *ribia tinctorum*, alm. *krapport*, ing. *madder*, rus. *krasnyy*) bitkisinin kökünün boyasıdır. Ağdəniz ətrafındakı ölkələrdə yetişir. Qədimdən Anadolunun müxtəlif bölgələrində də yetişən bu bitkinin boyaq maddəsi Avropada «türk qırmızısı» adı ilə şöhrət qazanmışdır. XIX əsrin sonlarına doğru Osmanlı dövlətinin xarici ticarətində taxıl və ipəkdən sonra üçüncü əhəmiyyətli ixrac maddəsi olmuşdur. İzmirdən göndərilən bu maddənin ən çox alıcısı İngiltərə idi. Bu boyaq maddəsi boyarotu (Marena) bitkisinin kökündən (cənubi-şərqi Avropada və Qərbi Asiyada tapılır) qıcırmaqla, sonra isə turşu və əsasla işləməklə qırmızı alizarin boyası ayrılmışdır.

Murdarça, quşotu, qaragilə və s. bitkilər müxtəlif rəngli və çalarlı boyaları almaq üçün ən yaxşı xammal mənbəyi olmuşdur. Kök boyaq bitkisinin əhatə etdiyi boyaq maddələrindən

biri və ən əhəmiyyətli olan alizarin sonra sintetik olaraq əldə edilmişdir. Həssaslıq dərəcəsi yüksək olan bu boyaq maddəsi xalçılıqda yunu qırmızı rəngə boyamaqda istifadə olunmuşdur.

Qırmızı rəngli boyaq maddələrinin əldə edildiyi bir başqa mənbə də qırmızı erkək böcəyi (*Coccus ilicis*, alm. *kermes*, rus. *kaşenil*) adı ilə tanınan böcəkdir Əsasən Əlcəzair, Meksika və s. ölkələrdə olur. Bu böcək qırmızı palıd (*Quercus coccifera*) üzərində əmələ gəlir. Böcəyin xaricdən qırmızı rəngi verən (*kermes turşusu*) ayrılır, al-qırmızı boya *karmen* alınır.

70 000 qurudulmuş böcəkdən 0,5 kq boyaq maddəsi əldə edilir.

Mavi rəng

Xaççiçəklilər fəsiləsindən olan turpabənzər bir bitki növü olan indiqo boyaq otundan (lat. *Isatis tinctoria*, alm. *waid*, *I Woad*) mavi rəngin əldə edildiyi indiqo boyaq maddəsi tapılır. Mavi rəngin müxtəlif çalarlarını saxlayan boyaq maddəsi fermentasiya yolu ilə əldə edilir. İndiqo boyaq otu (çivit ağacının yarpaqlarından çıxarılan boyaq maddələri) orta əsrlər boyunca Avropada istifadə olunmuşdur. Sintetik indiqonun 1897-ci ildən bazarlara çıxarılması ilə təbii indiqo əhəmiyyətini itirmişdir.

Sarı rəng

Çox işlənən rənglərdən biri olan sarı rəng də boyacı *resedası* və ya məhəbbət çiçəyi (lat. *reseda luteola*, alm. *wau*) bitkisindən əldə edilir. Bu çox yayılmış bitki yol kənarı, əyləncə yerləri və ya evlərdə saxsı qablarda yetişir. Bütün yaşıl hissələri və çiçəklər luteolin boyaq maddəsini əhatə edir. Boyaq maddəsi qurudulmuş bitkinin çay kimi dəmlənməsindən əldə edilir. Romalılar tərəfindən alınmış məhlul durulaşdırılaraq sarı rəngə boyamaqda istifadə edilmişdir. Saf və gözəl bir bitki olan zəfəran (lat. *cracus*) yunanlar tərəfindən sarı rəng əldə edilməsində istifadə olunurdu.

Mənbəyi Aralıq dənizi ilbizi olan tündqırmızı bənövşəyi

boyalar hələ «antik» dövrdən məlum idi. Heyvan və bitkilərdən alınan, rəssamlara çox yaxşı tanış olan Hindistan sarısı boyası inək və fillərin sidiyindən ayrılaraq, manqo ağacının yarpağına hopdurulmaqla hazırlanırdı. Dünyada yeni bölgələrin kəşfindən sonra, rəng verən yeni birləşmələrin tapılması ilə boyaq maddələr sırasına yeni boyaq maddələri qatılmışdır. Amma sonralar sintetik boyaq maddələrin kəşfi ilə çoxlu müxtəlif rənglər və ucuz boyaq maddələr əldə edilmişdir.

(Təbii mənşəli boyaq maddələrinin əldə edilməsi çətin və bahalı idi: ancaq varlılar tərəfindən istifadə edilirdi. Məsələn: bənövşəyi rəng əldə edilməsi üçün istifadə edilən purpura adlı dəniz böcəyinin 8000-indən 1 qram boyaq maddəsi əldə edilirdi. Vəziyyət XIX əsrin əvvəllərində anilin əsaslı boyaq maddələrinin sintetik olaraq alınması ilə dəyişdi. Koks və kimya sənayesi tullantılarının tədqiqi 1825-ci ildə Faradey tərəfindən benzolin müəyyən edilməsinə, toluol, naftalin və s. aromatik karbohidrogenlərin kəşfinə səbəb oldu. İlk dəfə olaraq bu birləşmələr əsasında 1842-ci ildə Zinin tərəfindən anilin alınması bu sahəni daha da inkişaf etdirdi. Sərfəli xammaldan anilin, toluidinlərin, α -naftilaminin, m-fenilendiaminin, benzin və digər aromatik aminlərin alınmaları ilk sintetik boyaların yaranmasına səbəb oldu. Sintetik boyaq maddələrinin əldə edilməsinə doğru ilk münasibət həm kənd təsəvvüsi quruluşlarına, həm də sintez imkanlarına görə sisteməli olmayan tədqiqatlara əsaslanırdı. Nəzəri üzvi kimyaya aid məlumatlar o zamanlar kifayət qədər olmadığından, bu sahədəki ilk tədqiqatlar tamamilə kor-koranə aparılırdı. ✓

1854-cü ildə F.F.Runqe daş kömür qətranından ilk dəfə anilini ayırdı. Oksidləşmə nəticəsində anilin qarası meydana gəldi. Bu kəşf də o zaman heç bir praktik əhəmiyyətə malik olmamışdır.

1849-cu ildə Cuinon tərəfindən ipəyin boyanmasında pikrin turşusundan istifadə edildi.

Natansondan ilərin sonraları 1856-cı ildə ingilis kimyaçısı W.H.Perkin hələ 17 yaşında universitet tələbəsi olarkən xinin (kinə) əldə etmək üçün çalışmalar apararkən, texniki anilini

(anilinın homoloqu olan toluidini) oksidləşdirməklə ipəyi intensiv boyayan qırmızı bənövşəyi maddə alıb, onu malvi (movein, balbay, əməköməci, ingiliscə manve) adlandırdı. Perkin qısa müddətdə bu boyanın zavod miqyasında istehsalını təşkil etdi və bununla da kimya sənayesinin yeni sahəsi olan anilin boya sənayesinin əsasını çöydü. Bu maddə ilk sintetik və texniki əhəmiyyətə malik olan boyaq maddəsi kimi qəbul edilir. Sonrakı il Perkinin, atası qardaşı Greenford Green ilə London yaxınlığında benzoldan nitrobenzol, anilinın oksidləşməsi ilə mauveinin əldə edildiyi boyaq maddələr fabrikinı qurdu.

✓ Həqiqətdə ilk sintetik üzvi boyaq maddəsini Woulfeun əldə etməsinə baxmayaraq, W.H.Perkinin moveini sintez etməsi üzvi boyaq maddələr sənayesinin ilk başlanğıcı qəbul edilir.

İlk sintetik boya polşalı alim Y.Natanson tərəfindən 1855-ci ildə Yuryevdə (indiki Tartu şəhəri) işləyərkən əldə edildi. O, anilini dixloretanla bağlı ampulada qızdırmaqla qırmızı rəngli fuksin birləşməsini aldı. Karminə nisbətən bu birləşmənin ipək və yunu daha gözəl və keyfiyyətli qırmızı rəngə boyamağa qabil olduğunu müəyyən etdi.

1856-1859-cu illərdə J.Natanson, A.W.Hoffmann, E. Vergülin funksin üzərində tədqiqatlar apardı. Digər iki tədqiqatçı da funksin üçün iki ayrı sintez yolu tapdılar. Bu çalışmlar sonralar başqa tədqiqatçılar tərəfindən praktikada tətbiq olundu.

1858-ci ildə alman alimi P.Qriss çoxsaylı azoboyalar sinfinə yol açan diazotlaşma reaksiyasını müəyyən etdi. Bütün bu kəşflər sırf kor-koranə, təsadüfi olub, məqsədyönlü şəkildə üzvi maddələrin quruluşu nöqtəyi nəzərdən yeni növ boyaların sintezinə yol açə bilmirdi. 1858-ci ildən başlayaraq və 1861-ci ildə A.M.Butlerov tərəfindən kəşf edilən üzvi maddələrin quruluş nəzəriyyəsi üzvi kimyanın və eləcə də onun yeni qolu olan üzvi boyalar kimyasının əsasını qoydu.

1858-ci ildə fransız kimyaçısı Vergen texniki anilindən (toluidin qarışığı) boyaq maddəsi öz rəngi ilə fuksinə bənzədiyi üçün onu fuksin adlandırdı.

1863-cü ildə H.Caro və J.Dale indulini əldə etdilər. Üzvi boyaq maddə kimyasının başlanğıc zamanlarda azo boyaq

maddələrinin əhəmiyyətli nümayəndələri də kəşf edildi. İlk azo boyaq maddələrindən biri olan və bu gün də hələ istifadə olunan Bismarc broun C.Matius tərəfindən eyni ildə sintez edildi. 1867-ci il Coupier tərəfindən niqrozin tapıldı. 1868-ci ildə C.Gzaebe və C.Libermanın 1,2- dibrom antraxinondan sintetik alizirini əldə etdilər. Bu maddə quruluşu haqqında düzgün bir fikir irəli sürülən ilk üzvi boyaq maddəsidir.

1868-ci ildə iki mühüm təbii boyanın alizarinin, 1870-ci ildə isə indiqo boyasının sintezi həyata keçirildi.

1771-ci ildə P.Woulfe indiqo ilə nitrat turşusunun qarşılıqlı təsirindən pikrin turşusu əldə etmişdir. Bu birləşmə sonradan ipəyin boyanmasında işlədilmiş, amma böyük əhəmiyyət kəsb etməmişdir.

1873-cü ildə kükürlü boyaq maddələr əldə edildi.

1878-ci ildə A.V.Bayer indiqonun sintezini apardı. Kekule, M.Butlerov, E.Erlenmeyer və digər tədqiqatçılar tərəfindən 1857-ci ildən sonra çalışmaları kimyəvi quruluşların həqiqi elmi izahının nəticələrinin alınmasının başlaması ilə, sintetik boyaq maddələrinin sintez olunması imkanı yarandı. 1876-cı ildə O.N.Witt müşahidələrinə əsaslanaraq xromofor və auksoxrom qruplara aid ilk rəng nəzəriyyəsini irəli sürdü. Eyni ildə H.Caro sintezini apardığı metilen mavisinin patentini aldı. 1911-ci il sintetik indiqosolların əldə edildiyi ildir. 1927-ci ildə tamamilən yeni bir boyaq maddə sinfi olan ftalosianinlər kəşf edildi. 1956-cı il reaktiv boyaq maddələrin tapıldığı ildir. Boyaq maddələrin liflərə kimyəvi bağlanması tədqiqi XIX əsrdən bəri başlanmışdır. Ancaq ilk dəfə olaraq ikinci dünya müharibəsindən sonra reaktiv boyaq maddələri ilə bu mövzu əhəmiyyət qazandı. Sintetik lif növlərin əldə edilməsi ilə də tamamilə yeni problemlər ortaya çıxdı. Dispers boyaq maddələr zaman-zaman sıçrayışlarla inkişaf etməyə başladı. Bu sinif boyaq maddələr polianidlərin və bilavasitə poliester liflərin boyanmasında işlədildi. Digər tərəfdən də poliakrilonitril lifi üçün gərəkli əsasi boyalar yenidən geniş istifadə olunmağa başladı.

Daha sonrakı illərdə boyaq maddə sənayesi sürətlə irəli-

ləyərek saysız maddələr sintez edildi. Bunların içində ticarət əhəmiyyəti olan ancaq 1500-2000-ə qədər üzvi boyaq maddələr vardır. Əvvəldən boyaq maddə fabrikləri kimi qurulan və hamısı bu gün də mövcud olan kimya fabrikləri XX əsrin əvvəlində qurulmağa başlamışdır. Boyaq maddə istehsalına ABŞ 1918-ci ildə başladı. İkinci dünya müharibəsindən sonra ABŞ başda olmaqla yeni bir sənaye sahəsi, bu gün sərhəd tanınmayacaq qədər inkişaf etmişdir.

Təbii boyaların tətbiqinin insan həyatının ən qədim dövrlərinə təsadüf etməsinə baxmayaraq onların sənaye miqyasında istehsalı zərif üzvi sintez sənayesinin yaranması və inkişaf dövrü ilə bağlıdır. Hazırda üzvi boyaların istehsalı kimya texnologiyasının əsas sahələrindən biri olub, daim inkişaf edir. Bu sahənin inkişafı, təkcə əhalinin artması ilə bu sahəyə ehtiyacın çoxalması ilə deyil, həm də onların keyfiyyətinə tələbatın artması ilə bağlıdır. Eyni zamanda boyaların yeni tətbiq sahələrinin meydana çıxması – rəngli fotoqrafiya, optiki ağartma, yeni boyama üsulları – yüksəktemperaturlu, dispers, aktiv və s. müasir tələblərə cavab verən yeni boyaların əldə edilməsini tələb edir. Beləliklə, daim yeni növ və yeni sinif boyaların çeşidi artır.

Bundan əlavə son illərdə boyalar kimyasının nəzəri əsaslarının öyrənilməsi onların istehsal texnologiyasında əhəmiyyətli dəyişikliklərə səbəb olur. Hazırda üzvi maddələrin rənglilik nəzəriyyəsi kvant kimyası əsasında izah olunur və inkişaf etdirilir. Təxminən 5 min il əvvəl yaranmış boyalar kimyası klassik xromofor və auksoxrom nəzəriyyəsi anlayışlarından daha qədimdir.

Üzvi maddələrin quruluşu və reaksiya mexanizmləri haqqında müasir təsəvvürlər, boyalar kimyası və texnologiyasını yenidən qurmaq və təkmilləşdirmək üçün yeni yollar açır.

Boya anlayışının hazırda müasir tərfi onların elektromaqnit şüalarını udması və ya müəyyən bir hissəsini və ya hamısını qaytarmasına əsaslanır.

Boya elə üzvi maddələrə deyilir ki, elektromaqnit şüalarının görünən və yaxın ultrabənövşəyi və infraqırmızı spektr ob-

lastını intensiv udma və ya qaytarma qabiliyyətinə malik olsunlar. Udulmuş işıq şüalarının enerjisinin dəyişməsindən asılı olaraq bu birləşmələr müxtəlif rəng əldə edirlər. Lyuminesensiya və ya fotokimyəvi proseslərə təsir etmə xüsusiyyətlərinə malik olur. İlk növbədə boyalar müxtəlif materialların boyanmasında (dar çərçivədə boya bu deməkdir), ikinci onların lyuminessens xassə (üzvi fotolyuminofor və optiki və flüoroessent ağardıcılar), üçüncüsü – fotomaterialların işığa həssaslığını artırmaq və ya azaltmaq üçün (optiki sensiblizator və desensiblizator) istifadə edilir.

Paltarları, yaşayış yerlərini, silahları, qabları, xüsusi əşyaları boyamaq üçün qədimdə insanlar bir çox mineral və üzvi mənşəli maddələrdən – rəngli gillərdən, metal oksidlərindən, bitkilərin bəzi hissələrindən, bəzi canlıların müxtəlif orqanlarından istifadə etmişlər.

İsti və nəmli iqlimli ölkələrdə (Hind stan, İndoneziya və s.) bitən indi qo mənşəli bitkinin yarpaq və gövdəsindən qıcqırtma yolu ilə göy rəngli indi qo boyası alınmışdır.

Hələ qədimdən bir çox bitki və heyvan mənşəli boyalar uzun zamanlar kifayət qədər istehsal edilərək insanların boyalara olan tələbatını ödəmişdir.

XVIII əsrdən başlayaraq sənayenin, xüsusən də ilk növbədə toxuculuq sənayesinin inkişafı insanların boyalara olan tələbatını artırmağa başladı. Təbii boyaların ucuz və sərfəli boyalarla əvəz edilməsi qarşıya məqsəd qoyuldu.

Minilliklərlə tapılmış təbii boyalarla yanaşı otuz-qırx il ərzində yüzlərlə sintetik boyalar əldə edilmişdir. Rənglərin çalarlarında və xassələrində fəvqəladə müxtəliflik, daima keyfiyyətin yaxşılaşması, rəngin işığa, yuyulmaya və s. Təsirlərə qarşı davamlılığının artması, istehsal üsullarının təkmilləşdirilməsi, sintetik boyaların ucuz başa gəlməsi təbii boyaların sıxışdırılmasına səbəb olurdu.

Birinci dünya müharibəsinə qədər sintetik boya sənayesi əsasən Almaniyada cəmləşmişdir. Almaniya anilin boya sənayesi məhsulları ilə bütün dünyanı təmin edirdi. 1913-cü ildə dünyada istehsal olunan 150,3 min ton boyanın 127 min tonu

Almaniyanın və qalan hissəsi digər ölkələrdə (ABŞ, Rusiya, Fransa və s.) fəaliyyət göstərən firmalarının payına düşürdü. Xaricdə işləyən firmalara xammal əsasən Almaniya~dan aparılırdı. O zaman dünyada boyaq istehsalının 90%-i Almaniyanın payına düşürdü.

Birinci dünya müharibəsində iqtisadi əlaqələrin pozulması nəticəsində digər dövlətlər də özünün boya sənayesini qurmağa başladı. ABŞ-da, İngiltərədə, İsveçrədə, Fransada, İtaliyada, Yaponiyada və s. dövlətlərdə nəhəng boya sənayesi yaranmağa başladı. Əgər 1913-cü ildə yalnız 5 ölkədə boya istehsal olunurdusa, artıq 1937-ci ildə dünyada 18 ölkədə 235 min ton boya istehsal olunurdu.

Rusiyada boya istehsalı 1925-ci ildə 4,3 min tondan 1932-ci ildə 12,8 min tona, 1940-cı ildə isə 34,2 min tona çataraq, ən çətin istehsal olunan tioindiqoid, antraxinon, kub politsiklik və s. boyalar da daxil olmaqla 186 satış növündə istehsal olunurdu. 1965-ci ildə keçmiş SSRİ-də boya istehsalı 82,5 min tona, çeşidləri isə 500-ə yaxın olmuşdur. Həmin il təxminən rəqəmlərlə göstərdikdə AFR-də 80 min ton, İngiltərədə 45 min ton, Yaponiyada 55 min ton, İsveçrədə 25 min ton, Fransada 20 min ton, İtaliyada 16 min ton, ABŞ-da 110-115 min ton boya istehsal edilmişdir. 1970-1971-ci illərdə dünyada boya istehsalı ildə təxminən 600 min ton təşkil edirdi.

Hazırda dünyada üzvi boya istehsalı olmadan bəşəriyyətin inkişafını təsəvvür etmək çətindir. Həyatda elə bir sahə yoxdur ki, orada üzvi boyalar tətbiq edilməsin. Paltarlar, ayaqqabı, nəqliyyat vasitələri, yaşayış evləri, mədəni-məişət müəssisələri, kitab, plakat istehsalı, bədii əsərlərin yazılması, rəngli kinofilmlərin istehsalı və s. Bu səbəbdən gözəl, parlaq, davamlı və ucuz boyalara tələbatı gün-gündən artırır. Onların istehsalını artırıb inkişaf etdirmək, təkmilləşdirmək müasir tələblərə cavab verən problemlərdən biridir. Boyaların rəngi ilə başqa xassələri arasında əlaqənin şərtləndirilməsi, yeni növ boyaların sintezi, onların keyfiyyətinin təkmilləşdirilməsi hərtərəfli bilik tələb edir və üzvi kimyaçılar qarşısında yeni tələblər qoyur.

II FƏSİL ÜZVİ MADDƏLƏRİN RƏNGLİLİK NƏZƏRİYYƏSİ

Geniş mənada boyalar onların, spektrın müəyyən oblastında elektromaqnit dalğalarını (ışıq enerjisinə) intensiv udmasına əsaslanır. Udulmuş enerjinin xarakterindən asılı olaraq boyaların praktiki istifadə xüsusiyyəti meydana çıxır.

Dar mənada boyalar udulmuş ışq enerjisini istilik enerjisinə çevirib, onu ətraf mühitə istilik şəklində ötürərək əksəldənmiş ışq spektrlərinin görmə üzvlərinə təsirindən insanların rəngləri duyması başa düşülür.

Fotoqrafik emulsiya boyalarının (fotolövhlərin) bəzi ışq şüalarına qarşı həssaslığı nəticəsində (sensibilizator) udulmuş enerjisi fotoemulsiyada maddələrin (məs. gümüş halogenidlər) kimyəvi proses nəticəsində fotoqrafik əkslərin (şəkillərin) əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Lyuminofor və fluoressent (optiki) ağardıcı boyalar udulmuş ışq enerjisinin bir hissəsini istilik enerjisinə çevirərək, onu ətrafa verir, qalan udulmuş enerji qalığını isə başqa dalğa uzunluqlu ışq şüaları şəklində şüalandırır.

Boyalarda rəngliliyin səbəbi onların ışqla qarşılıqlı təsirdə olub, ışq şüalarının bir hissəsini udmalarına əsaslanır.

Üzvi maddələr tərəfindən ışq şüalarının görünən, yaxın ultrabənövşəyi (UB) və infraqırmızı (IQ) udulma spektrlərinin tədqiqi üzvi maddələrin rənglilik nəzəriyyəsinin öyrənilməsinin əsasını təşkil edir.

2.1. Rəngliliyin fiziki əsasları

Elektromaqnit spektr. Işıq şüaları fotonlar, elektromaqnit enerjili ayrı-ayrı kvantlar (hissəciklər) seli olub, qiyməti E (erq) Plank tənliyi ilə hesablanır:

$$E = h\nu,$$

burada, ν - elektromaqnit rəqslərinin tezliyi (san^{-1}), h - Plank sabiti olub $6,62 \cdot 10^{-27}$ erq·san.-dır.

Hər foton üçün müəyyən uzunluqlu elektromaqnit dalğaların uyğun gəlir və rəqs tezliyi ilə aşağıdakı kimi əlaqəlidir:

$$\nu \lambda = c$$

harada ki, λ - dalğa uzunluğu olub, (nm)-lə ifadə olunur.

Boyalarda kimyası ilə əlaqəsi olan işıq şüalarının dalğa uzunluqlarını nm ilə (nəillimikron) ifadə etmək daha əlverişlidir:

$$1 \text{ nm (nmk)} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ sm.}$$

Çox vaxt dalğa uzunluğu anqstrom (sm-in yüz milyonda bir hissəsi) ifadə olunur:

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ Å},$$

c – işıq sürəti $3 \cdot 10^{10}$ sm/san $= 3 \cdot 10^{17}$ nm/san-dır.

Dalğa uzunluğunun kəmiyyətə tərs qiyməti ($\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$) dalğa ədədi adlanıb, 1 sm-də yerləşən dalğaların sayını göstərir:

$$\bar{\nu} \cdot \lambda = 1,$$

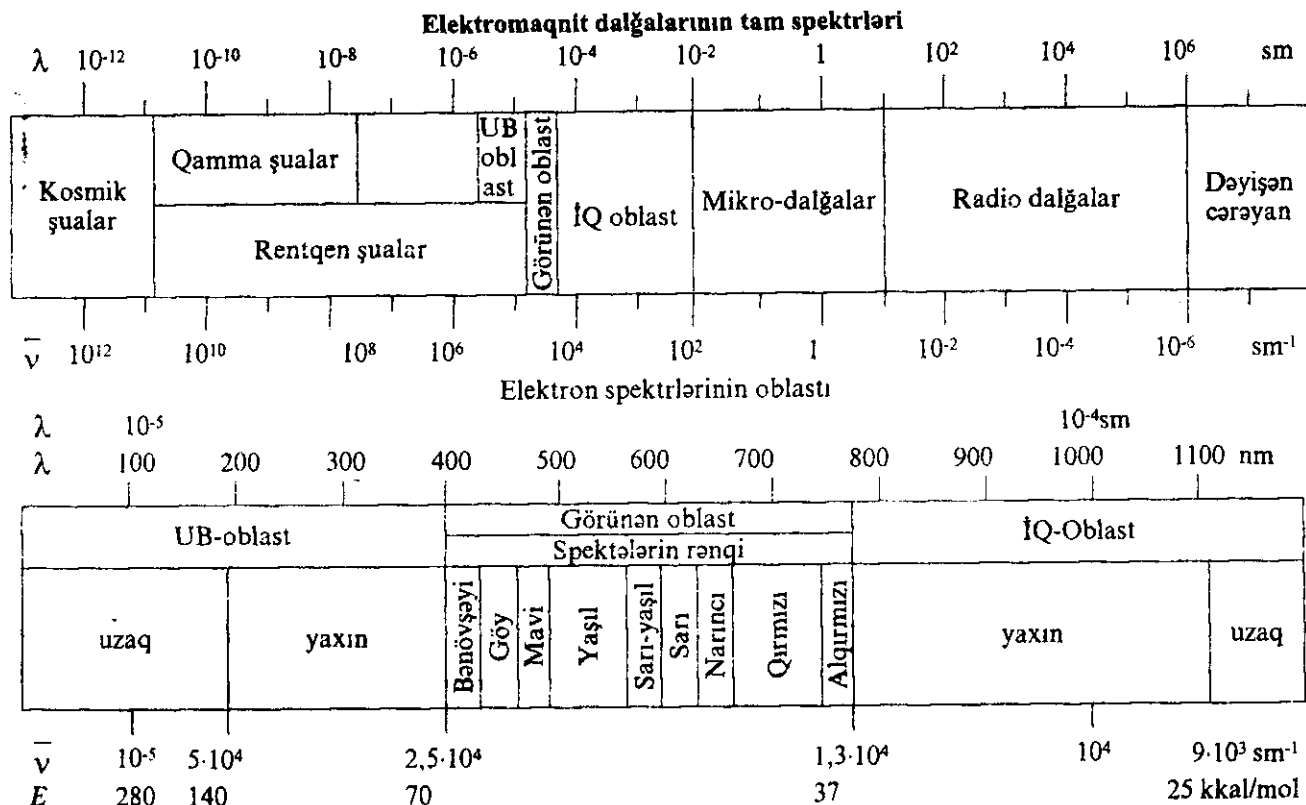
burada, $\bar{\nu}$ dalğa ədədi adlanır (sm^{-1}).

Elektromaqnit spektrlərinin yayılma oblası son dərəcə genişdir (şəkil 1). O dalğa uzunluğu $\lambda = 10^{-12}$ sm (nm - in yüzdə bir hissəsi) olan kosmik şüalardan dalğa uzunluğu $\lambda = 10^8$ sm (min km-ə qədər) olan dəyişən cərəyanlara qədər sahəni əhatə edir. Bu dalğa uzunluqlarına aşağıdakılar uyğun gəlir:

Rəqs tezliyi (ν): $3 \cdot 10^{22}$ -dən $3 \cdot 10^2 \text{ san}^{-1}$ -ə qədər;

Dalğa ədədi ($\bar{\nu}$): 10^{12} -dən 10^8 sm^{-1} -ə qədər;

Fotonların enerjisi (E): $2 \cdot 10^{-4}$ -dən $2 \cdot 10^{-24}$ erq-ə qədər.



Şək. 1. Elektromaqnit spektri

Geniş diapazonlu elektromaqnit enerjisinin insanların görmə üzlərinə cüzi bir hissəsi, təxminən $2,5 \cdot 10^{-12}$ -dən $5 \cdot 10^{-12}$ erq-ə qədər enerjili fotonları təsir edərək, onların duymasına səbəb olur. Bu fotonlara aşağıdakı parametrləri işıq şüaları uyğun gəlir:

Rəqs tezliyi (ν): $4 \cdot 10^{14}$ -dən $7,5 \cdot 10^{14}$ san⁻¹-ə qədər;
 Dalğa ədədi ($\bar{\nu}$): $1,3 \cdot 10^4$ -dən $2,5 \cdot 10^4$ sm⁻¹-ə qədər;
 Dalğa uzunluğu (λ): $7,6 \cdot 10^{-5}$ sm (760 nm)-dən –
 $4 \cdot 10^{-5}$ sm (400 nm)-ə qədər.

Bu sərhəddə, yəni spektrin görünən hissəsindən kənar dalğa uzunluqlarına malik işıq şüaları duyğu üzlərinə təsir etmir, görünmürlər.

İnsanların görmə üzləri enerjisi $2,5 \cdot 10^{-12}$ -dən $5 \cdot 10^{-12}$ erq-ə qədər və dalğa uzunluğu 400-dən 760 nm-ə qədər olan fotonları qəbul edir və ağ boyanmış rəngdə görür. Daha dar dalğa uzunluqlu intervallarda (monoxromatik şüalar) işıq şüalarının görmə üzlərinə təsiri rəngli görünür və rəngin xüsusiyyəti (rəng) işığın dalğa uzunluğundan ciddi asılıdır. Aşağıda monoxromatik görünən işıq şüalarının təxmini sərhədlər intervalı, bilinen spektral rəngləri və əlavə rəngləri göstərilmişdir (cədvəl 1):

Cədvəl 1

+ Monoxromatik görünən işıq şüaları

Dalğa uzunluğu, nm	Spektral rənglər	Əlavə rənglər
400-435	Bənövşəyi	Yaşıl-sarı
435-480	Göy	Sarı
480-490	Yaşıl-sarı*	Narıncı
490-500	Göy-yaşıl*	Qırmızı
500-560	Yaşıl	Alqırmızı (purpur)
560-580	Sarı-yaşıl	Bənövşəyi
580-595	Sarı	Göy
595-605	Narıncı	Yaşıl-göy*
605-730	Qırmızı	Göy-yaşıl*
730-760	Alqırmızı (purpur)	Yaşıl

* - Mavi

Spektrın görünən hissəsi spektral cihazlarda şüşə və kvarts prizmalarda t dqi  olunur.

Spektrın b n v ş yi şüalar tərəfdə yerləşən hissəsinə, görünməyən spektrın t ximin n qısal  alı hissəsinə doğru yayılan ($\lambda = 10^{-5}$ sm (100 nm)) ultrab n v ş yi (UB) oblast yerləşir. Spektrın bu hissəsi kvarts prizmalı spektral cihazlar vasitəsi ilə t dqi  olunan yaxın ultrab q v ş yi ($\lambda = 200-400$ nm, $\bar{\nu} = 5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$ sm⁻¹, $E = 10 \cdot 10^{-12} - 5 \cdot 10^{-12}$ erq) v  xüsusi vakuum cihazlar vasitəsi ilə t dqi  olunan uzaq ultrab n v ş yi şüalar ($\lambda = 100-200$ nm, $\bar{\nu} = 10^5 - 5 \cdot 10^4$ sm⁻¹, $E = 20 \cdot 10^{-12} - 10^{-12}$ erq) olmaq üzrə iki hissəyə bölünür.

Spektrın görünən qırmızı şüalar tərəfinə spektrın görünməyən infraqırmızı ( Q) oblastının uzund  alı hissəsi $\lambda = 10^{-2}$ sm ($\bar{\nu} = 10^2$ sm⁻¹; $E = 2 \cdot 10^{-18}$ erq) söykənir. Spektrın görünən hissəsinə bilavasitə birl şmiř bu oblast yaxın infraqırmızı oblast adlanıb ($\lambda = 760-1100$ nm, $\bar{\nu} = 1,3 \cdot 10^4 - 9 \cdot 10^3$ sm⁻¹, $E = 2,5 \cdot 10^{-12} - 1,8 \cdot 10^{-12}$ erq) kvarts prizmalı spektral cihazlarda t dqi  olunur.

2.2.  şı ın seçici udulması

Bizim təbii ř raitl rd , bir qayda olaraq spektral rənglərlə  şimiz olmur. A   şı ın müxtəlif cisimlərlə qarřılıqlı təsiri zamanı ařa ıdaki hadisələr m řahid  olunur:

1. Spektrın görünən hissəsinin bütün şüaları tamamilə ř ffaf cismin bořluqlarından keçir və ya qeyri-ř ffaf tərəfindən əks olunur; bu halda ř ffaf cisim boyanmamıř rəngsiz kimi, qeyri-ř ffaf isə a  görünür.

2. Spektrın görünən hissəsinin bütün şüaları cisim tərəfindən tamamilə udulur, bu zaman cisim qara rəngdə görünür.

3. Spektrın görünən hissəsinin bütün şüaları ř ffaf cismin i erisindən ke er k və ya cisim tərəfindən qismən udulması nəticəsində qeyri-ř ffafdan çox və ya az  l d  əks olunur, bu halda cisim  z n  boz rəngdə göstərir, belə ki, şüanın zəifləmə dərəcəsindən asılı olaraq çalarlar açıq bozdan tünd boza qədər d yiřir.

4. Cisim seçici olaraq görülən spektrın bəzi şüalarını udur,

qalanları isə cismin boşluqlarından ya keçir, ya da ondan əks olunur; onda cisim rəngli görünür.

Udulmuş şüalar (hansı ki, spektral rəngin hiss edilməsinə təsir edir) çıxıldıqdan sonra görmə üzvlərinə qalan görünən şüaların təsiri nəticəsində olan rəngə *spektral rənglərə əlavələr* və ya *əlavə rənglər* deyilir. Belə ki, bu və ya digərlərinin birgə təsiri ağ rəngin əmələ gəlməsinə (duyulmasına) səbəb olur.

Məsələn, əgər cisim seçici olaraq dalğa uzunluğu 500- dən 560 nm-ə qədər olan şüaları udursa, (hansı ki, görmə üzvlərinə təsiri zamanı spektral yaşıl rəngdə görünür), onda spektrin görünən hissəsinin qalan şüalarının təsiri ilə, yəni 400-dən 500 nm və 560-dan 760 nm-ə qədər dalğa uzunluqlu şüaların təsiri ilə əlavə alqırmızı rəngin duyulmasına səbəb olur.

Belə ki, bütün əlavə rənglər, qarışıq rənglər təsəvvür olunur, onun duyulması monoxromatik şüaların birgə təsiri ilə bə-növşəyi, göy, mavi, narıncı və s. ayrı-ayrı, tək-tək duyğu yaradır. Təbii şəraitdə bizim gördüyümüz cisimlərin rəngləri, bir qayda olaraq əlavə rənglərdir.

Beləliklə cismin rəngliliyinin səbəbi seçici olaraq ağ işığın ümumi işıq selinin elektromaqnit spektrlərinin görünən hissələrinin bir hissəsinin udulması və bir hissəsinin əks olunması ilə bağlıdır.

→ 2.3. Elektromaqnit sahəsi

Elektromaqnit sahəsi XIX əsrin axırlarında nəzəri olaraq Maksvell, təcrübi olaraq Hers tərəfindən kəşf edildi.

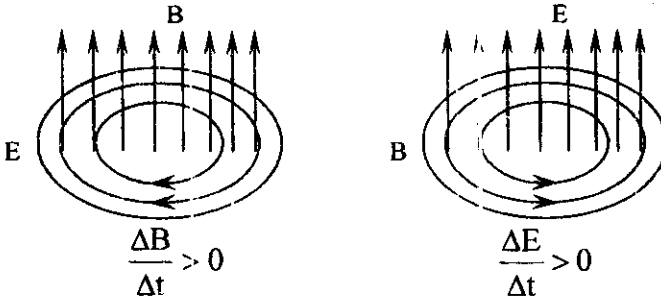
Maksvell nəzəriyyəsi iki əsas hadisəni təsdiq etdi:

1. Maqnit sahəsinin bütün dəyişmələri ətrafda dəyişən elektrik sahəsi yaradır. Bu dəyişən elektrik sahəsinin qüvvə xətləri qapalıdır və sahənin özü isə burulğandır.

2. Elektrik sahəsinin bütün dəyişmələri ətrafda (fəzada) dəyişən maqnit sahəsi yaradır.

Fəzanın hər hansı bir nöqtəsində dəyişən maqnit sahəsi yaradılsa, onda bu sahə qonşu nöqtələrdə burulğanlı elektrik

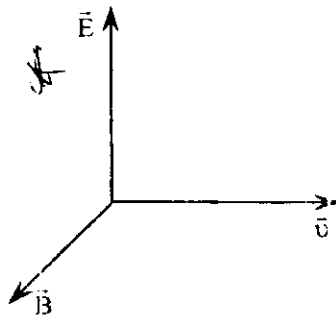
sahəsi yaradır, dəyişən elektrik sahəsi isə öz növbəsində qonşu nöqtələrdə burulğanlı maqnit sahəsi yaradır (şəkil 2).



Şəkil 2

*Dəyişən elektrik sahəsi və onunla bağlı olaraq dəyişən maqnit sahəsinə birlikdə **elektromaqnit sahəsi** deyilir.*

Elektrik sahə intensivliyinin dəyişmə sürəti $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)$ böyük olduqca, yaranan maqnit sahəsi daha güclü olur. Maqnit sahəsinin dəyişmə sürəti $\left(\frac{\Delta B}{\Delta t}\right)$ böyük olduqca, onunla bağlı olan burulğanlı elektrik sahəsi də güclü olur.



Şəkil 3

Dövri olaraq dəyişən elektrik və maqnit sahələrinin fəzada

müəyyən istiqamətdə yayılması dalğavari prosesdir, buna *elektromaqnit dalğaları* deyilir.

Elektromaqnit dalğasında elektrik sahəsinin intensivlik vektoru ($\vec{E}$) və maqnit induksiya vektoru ($\vec{B}$) bir-birinə, həm də dalğanın yayılma istiqamətinə perpendikulyar müstəvidə rəqs edir (şəkil 3). *Bu isə elektromaqnit dalğalarının eninə dalğalar olduğunu göstərir.*

Elektromaqnit dalğalarının boşluqda yayılma sürəti $c = 3 \cdot 10^8$ m/san-dır. Təcrübə göstərir ki, işıq dalğaları da vakuumdakı $3 \cdot 10^8$ m/san sürətlə yayılır. Bu işığın elektromaqnit təbiətli olmasını göstərən faktlardan biridir.

+ 2.4. Elektromaqnit dalğaları şkalası

Tərkibində radio, infraqırmızı (İQ), görünən, ultrabənövşəyi (UB), rentgen və qamma şüaları (qamma dalğalar) daxil olan elektromaqnit dalğalarının dalğa uzunluğu çox böyük intervala malikdir ($\infty \div 10^{-13}$ m). Bunların hamısı *birlikdə elektromaqnit dalğaları şkalası* adlanır.

2.5. Udulmanın spektral ayrılırları

Maddələr tərəfindən işığın seçici udulmasını müəyyən etmək üçün spektrofotometrlərdə onların müxtəlif qatılıqlı məhluluna müxtəlif dalğa uzunluqlu işıq şüaları ilə təsir edirlər. Hər şüanın məhlul qatından keçdiyi zaman zəifləmə dərəcəsi *Lambert-Beer* qanunu ilə müəyyən edilir.

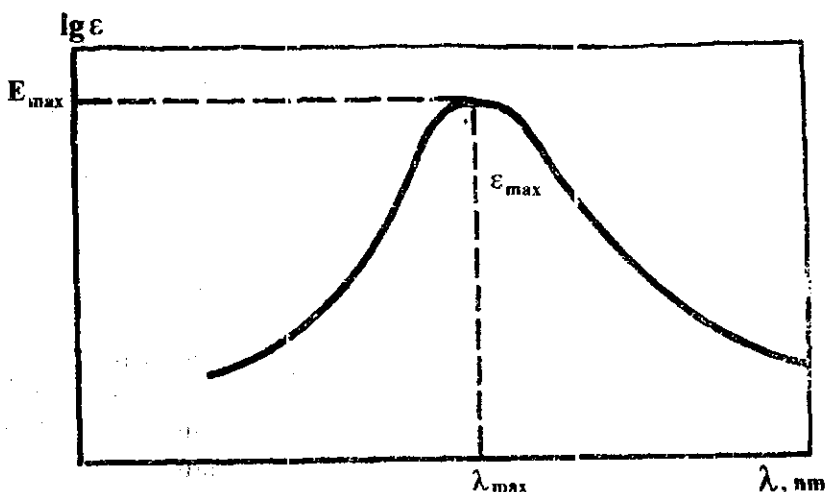
Lambert-Beer qanunu kifayət qədər duru, yəni həll olmuş molekullar arasında assosiasiya olmayan məhluldakı maddələr üçün xarakterikdir:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d,$$

burada, I_0 və I müvafiq olaraq məhlula düşən (məhlula qədərki) və ondan keçən işıq şüalarının intensivliyi; c - məhlulun

qatılığı (mol/l); d - məhlul təbəqəsinin qalınlığı (sm); $\frac{I_0}{I}$ nisbəti işığın intensivliyinin zəifləməsini ifadə edir, udulma və ya ekstinksiya adlanır; ϵ - mol udulma sabiti (udulma əmsalı və ya ekstinksiya) adlanır, hər maddə üçün xarakterikdir.

Absis oxu boyunca λ dalğa uzunluğunu və ya $\bar{\nu}$ dalğa ədədini, ordinat oxu boyunca isə ϵ - mol udulma əmsalı, $\lg \epsilon$ və ya $\lg \frac{I_0}{I}$ intensivliklərin nisbətinin loqarifmasını göstərdikdə, məlum maddə üçün udulma əyrisi – udulmanın spektral əyrisi alınır (şəkil 4).

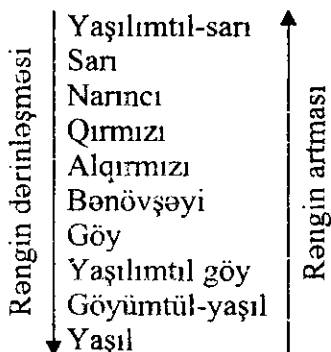


Şəkil 4. Udulmanın spektral əyrisi

Absis oxu üzərində bu əyrinin maksimumunu ($\lambda_{\max}$) maddənin rəngini (boyasını) xarakterizə edir. Əgər $\lambda_{\max}$ 400-435 nm intervalda yerləşirsə, yəni seçici olaraq spektral bənövşəyi rəngə uyğun işıq şüalarını udursa, onda cisim yaşılmtıl sarı

(əlavə) rəngdə olur. Əgər $\lambda_{\max}$ 435-480 nm intervalındadırsa sarı və s. rəngdədir.

Maksimum udulmanın daha uzun dalğaya tərəf sürüşməsi imkanında cismin rəngi əlavə rənglərin ötürülməsi istiqamətində dəyişir:



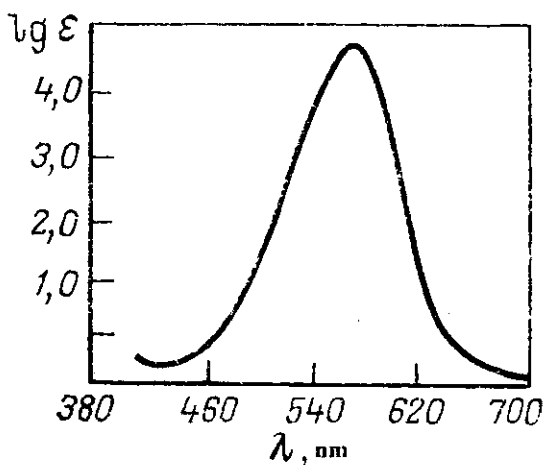
Maksimum udulmanın spektrin uzundalğa hissəsinə sürüşməsi uyğun olaraq rəngin ardıcılıqla dəyişməsi, rəngin dərinləşməsi və ya batoxrom sürüşmə (yerdəyişmə) (yunanca «*batos*»-dərindən, içinə, «*xroma*»-rəng) adlanır. Əks istiqamətdə rəngin dəyişməsi (maksimum udulmanın spektrin qısa dalğa oblastına sürüşməsi), rəngin yüksəlməsi və ya qipsoxrom sürüşmə (yunanca «*qipos*»-hündürlük) adlanır.

Əgər $\lambda_{\max} < 400$ nm, onda udulma spektrin UB hissəsində gedir və bizə elə gəlir ki, cisim rəngsizdir. $\lambda_{\max} > 760$ nm də udulma, spektrin İQ hissəsində baş verir, yenə də cisim bizə rəngsiz görünür. $\lambda_{\max}$ udulma zolağı spektrin görünən hissəsinin sərhədlərindən kənarda yerləşirsə, onda udulma zolağının özü köndələn enən dik zirvə ilə xarakterizə olunan nazik piki. Əks halda əyrinin bir hissəsi spektrin görünən hissəsində yerləşə bilər ki, bu da az və ya çox intensiv rəngə səbəb olur.

Ordinat oxu üzərində spektral udulma əyrisinin maksimumunun qiyməti ($\varepsilon_{\max}$) udulmanın intensivliyini (boyanmanın intensivliyini) xarakterizə edir. Udulmanın intensivliyinin art-

ması (yəni ε -nin – ekstinksiya əmsalının və ya udulmanın mol əmsalının böyüməsi) hiperxrom effekt adlanır (yunanca «hiper»-üstündə, yüksəlmə), azalması – hipoxrom effekt (yunanca «hipo»-altında azalma) adlanır.

Əgər maddənin rəngi dalğa uzunluğu oxunda (absis), maksimum udulmanın vəziyyəti $\lambda_{\max}$ -un qiyməti ilə müəyyən edilirsə, onda bu rəngin çalarlılığı udulma əyrisinin ümumi xarakterindən asılıdır. Təmiz parlaq çalarları ilə fərqlənən boyalar, məsələn parlaq-bənövşəyi boya, aydın ifadə olunmuş maksimum və birdən-birə (kəskin) düşən ensiz udulma zolağına malik əyridir (şəkil 5).

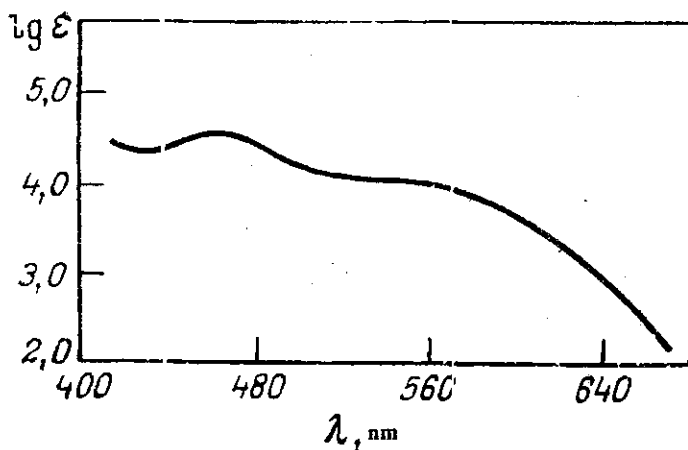


Şəkil 5. Parlaq-bənövşəyi boyanın udulma əyrisi (dar ensiz zolaq)

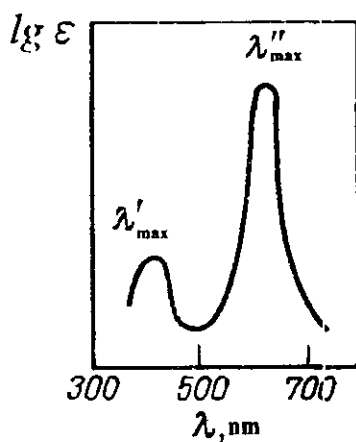
Əyri nə qədər az meyillidirsə (yəni udulma zolağı enlidir-sə), onda maddə az təmizdir və boyanın çalarlığının parlaqlığı (daha çox «qarışıq» boz rəngli); sarı, narıncı və qırmızı rəng qəhvəyi çalarlar əldə edir, göy-qaramtıl, yaşıl zeytuna bənzər rəngə keçir və s.

Maksimumun aydın olmaması «təmiz olmayan» qəhvəyi, sarı-yaşıl, boz, qara tonlu boyalar üçün xarakterikdir (şəkil 6).

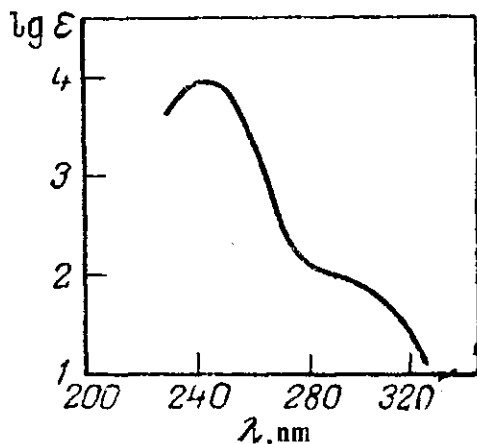
Bir çox maddələr, o cümlədən boyalar, bir neçə maksimumlu mürəkkəb udulma əyrisinə (şəkil 7) və ya əlavə aydın olmayan maksimuma və ya çıxıntı şəklində udulma əyrisinə (şəkil 8) malik olurlar.



Şəkil 6. Qəhvəyi boyanın udulma əyrisi (enli sahə).



Şəkil 7. İki nazik (ensiz) sahədən təşkil olunmuş ($\lambda'_{\max}$ 420 nm, əlavə rəng sarı və $\lambda''_{\max}$ 625 nm əlavə rəng mavi) parlaq-yaşıl boyanın udulma əyrisi.



Şəkil 8. Əyri formada («çıxıntı») əlavə aydın olmayan maksimumu olan mezitil oksidin $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ udulma əyrisi.

Bu hallarda maddənin rəngi əlavə rənglərin birgə təsirinin nəticəsi olur. Belə ki, iki maksimumun birinin 400-430 nm-də, başqasının 600-700 nm intervalında mövcud olması nəticədə yaşıl, əlavə sarı və mavilərin toplanmasından rəngin görünməsinə səbəb olur.

2.6. Molekulların həyəcanlanma enerjisi

Molekulların daxili enerjisi kvantlandığı üçün maddələr tərəfindən müəyyən dalğa uzunluqlu işıq şüalarının (müəyyən enerjili fotonların) seçici udulması baş verir. Belə ki, hər molekulun daxili enerjisi vardır. Daxili enerjini dəyişmək üçün molekula tərəfindən bəlli miqdar enerjinin udulması və ya ayrılması lazımdır. Bu hadisə sıçrayışla baş verir və molekul ani olaraq ona aid olan bir enerji səviyyəsindən digər enerji səviyyəsinə keçir. Beləliklə, molekul işıq selindən onun bir enerji səviyyəsindən digər enerji səviyyəsinə keçməsi üçün lazım olan enerji miqdarını udur. Az və ya çox enerjili digər fotonlar həmin maddə tərəfindən udulmurlar.

Molekulun normal vəziyyətdə daxili enerjisi E_0 , həyəcanlanmış halda isə enerjisi E^* olarsa, onda $\Delta E = E^* - E_0$ fərqi həyəcanlanma enerjisinə göstərir.

Həyəcanlanma enerjisi (ΔE) molekul tərəfindən udulan fotonların enerjisinə uyğun gəlir. Belə ki, $E = h\nu$, $c = \lambda\nu$ ifadələri ədəbiyyatdan məlumdur. Bu asılılıqlar nəzərə alınarsa, maddənin bir molekulunun həyəcanlanma enerjisi ilə seçici olaraq udduğu işığın dalğa uzunluğu arasında aşağıdakı ifadə alınır:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Onda bir mol maddə üçün tənlik belə ifadə edilir:

$$\Delta E = \frac{hcN}{\lambda}.$$

Burada N Avoqadro ədədi olub $6,02 \cdot 10^{23}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ erq · san, $c = 3 \cdot 10^{17}$ nm/san qiymətlərinə malikdir. Bu qiymətlər yuxarıdakı ifadədə yerinə yazılıb, enerji kC ilə ifadə edilərsə ($1 \text{ kkal} = 4,19 \cdot 10^{10}$ erq) onda:

$$\Delta E (\text{kC/mol}) \approx \frac{28000}{\lambda}$$

olur.

Bu formul vasitəsilə görünən dalğa uzunluğu sərhədlərində ($\lambda = 400 - 760 \text{ nm}$) həyəcanlanma enerjisinin miqdarının müvafiq olaraq $\Delta E = 293,3$ və $150,03 \text{ kC/mol}$ -a uyğun olduğunu asan hesablamaq olar. Beləliklə həyəcanlanma enerjisi $150,03 - 293,3 \text{ kC/mol}$ intervalına uyğun gələn maddə molekulları tərəfindən görünən işıq şüalarının yalnız müəyyən enerjisini (kvantlarını) udmaq qənaətinə gəlmək olar. Əgər həyəcanlanma enerjisi $\Delta E > 293,3 \text{ kC/mol}$ olarsa, onda maddə spektrin UB hissəsinin yaxın $\Delta E = 293,3 - 586,6 \text{ kC/mol}$ və ya uzaq $\Delta E = 586,6 - 1173,2 \text{ kC/mol}$ enerjisini (kvantlarını) udur.

Əksinə, həyəcanlanma enerjisi $\Delta E < 155,03 \text{ kC/mol}$ olarsa, onda maddə İQ spektr sahəsində yaxın $\Delta E = 104,75 - 155,03$

kC/mol enerjili işıq şüalarını udur. Hər iki halda bizə elə gəlir ki, maddə rəngsizdir.

Deyilənlərdən bu nəticəyə gəlmək olur ki, $\lambda_{\max}$ maddələrin rəngini (boyanmasını) xarakterizə edib, onun molekulalarının həyəcanlanma enerjisinin ölçüsüdür. $\epsilon_{\max}$ -un qiyməti isə boyanmanın intensivliyini (udulma intensivliyi) xarakterizə edib, $\lambda_{\max}$ dalğa uzunluqlu işıq şüalarını (fotonları) udaraq həyəcanlanmış hala keçən maddə molekullarına uyğundur.

2.7. Rənglilik haqqında kimyəvi nəzəriyyələr

Molekulların əsas və həyəcanlanmış hallarda enerjiləri onların kimyəvi quruluşundan asılı olub, onun seçici olaraq udduğu və rənginə əsaslanan fotonların enerjisinə bərabərdir.

Kimyəvi quruluş ilə üzvi maddələrin rəngləri arasında asılılığın öyrənilməsi təxminən A.M. Butlerovun maddələrin quruluş nəzəriyyəsinin kəşfi ilə eyni vaxta təsadüf edir.

A.M. Butlerov 1864-1866-cı illərdə Kazanda nəşr olunmuş məşhur «Üzvi kimyanın tam öyrənilməsə giriş» kitabında göstərdi ki, bütün rəngli üzvi birləşmələrə hidrogen birləşdirməklə onları rəngsizə, rəngsiz üzvi birləşmələrə isə nitro- və nitrozo-qruplar birləşdirməklə onları rəngli etmək mümkündür. Beləliklə, A.M. Butlerov rənglilik üçün əsas şərt olan molekulaların doymamışlıq faktını müəyyən etdi.

2.8. Xromofor – auksoxrom nəzəriyyə

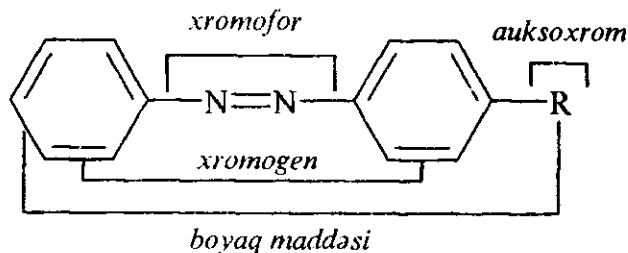
A.M. Butlerovun 1868-ci ildə Almaniyada alman dilində nəşr edilmiş kitabı Avropa kimyaçıları üçün də yararlı oldu. Onun üzvi maddə molekulalarının doymamışlığı ilə rəngi arasında əlaqənin olması fikrini alman kimyaçıları Graebe və Libermanın işlərində təkrar olunaraq inkişaf etdirildi.

1868-ci ildə Graebe və Liberman üzvi maddələrin rəngliyi ilə doymamışlıqları arasında əlaqə olduğunu bir daha təsdiqlədilər. Apardıqları təcrübələr nəticəsində rəngli üzvi maddələrə hidrogen birləşdirərək rəngin yox olduğunu, həmin

dələre hidrogen birləşdirərək rəngin yox olduğunu, həmin maddələrdən hidrogen ayrıldıqda isə yenə rəng əmələ gəldiyini müəyyən etmişlər. Belə təcrübələrin nəticəsi olaraq rəngin doymamış molekulardan əmələ gəlmə fikri bu gün də digər fikirlərlə yanaşı rəngliliyin əsas səbəblərindən biri hesab olunmaqdadır.

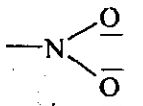
Daha sonra bu sahədə tədqiqatlar rus alimi P.P. Alekseyev tərəfindən inkişaf etdirildi. O göstərirdi ki, intensiv boyanmış birləşmələrin əmələ gəlməsi üçün molekularda nitro-, karbonil və s. qruplarla yanaşı, tərkibində hidroksil, amin qrupları kimi əvəzləyicilər də olmalıdır. Bu fikir 1876-cı ildə alman alimi O.Vitt tərəfindən irəli sürülmüş xromofor-auksoxrom qruplar nəzəriyyəsində öz əksini tapdı. Bu nəzəriyyəyə görə üzvi maddələrin rəngliliyinin səbəbləri onun tərkibində doymamış xarakterli nitrozo- NO , nitro- NO_2 , karbonil ($>\text{C}=\text{O}$), azo- ($-\text{N}=\text{N}-$), etilen ($-\text{CH}=\text{CH}-$) və s. xromofor qrupların və ya xromoforların «rəngdaşıyıcılar» («*xroma*» - yunanca - rəng, «*foreo*» - daşıyır) olmasıdır. Rəngsiz maddə molekulalarına xromoforların daxil edilməsi nəticəsində maddə rəngli olur. Amma bu vəziyyətdə hələ boya xassəsi daşımayan, az intensiv rəngə malik və liflərə qarşı təsiri olmayan xromogen əmələ gəlir.

Rəngi gücləndirmək və lifləri boyama qabiliyyətini əmələ gətirmək, yəni xromogeni boyaya çevirmək üçün molekulaya auksoxrom qruplar və ya auksoxromlar (rənggücləndiricilər, yunanca «*aukso*» - kömək edirəm, artırırım) daxil etmək lazımdır:

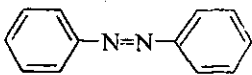
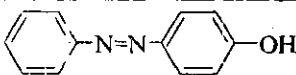
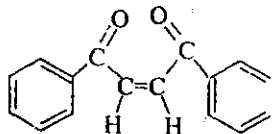
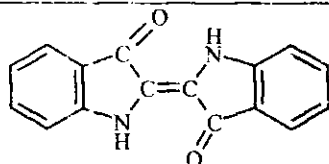


Bunlara -amin-, oksi-, merkapt- və s. qruplar daxildir (cədvəl 2, 3).

Cədvəl 2

Xromofor qruplar	Auksoxromlar
$-\text{N}=\text{N}-\text{Azo}$	$-\text{NH}_2$ Amin
$>\text{C}=\text{O}$ Karbonil	$\left. \begin{array}{l} -\text{NHR} \\ -\text{NR}_2 \end{array} \right\}$ Əvəzlənmiş amin
 Nitro	$-\text{OH}$ Hidroksil
$>\text{C}=\text{C}<$ Etilen	$-\text{SH}$ Tiol
$>\text{C}=\text{NH}$ Karbomino	$-\text{OCH}_3$ Metoksi
$>\text{C}=\text{S}$ Tiokarbonil	$-\text{SO}_3\text{H}$ Sulfoksil (sulfoturşu)
$-\text{N}=\text{O}$ Nitrozo	$-\text{OC}_6\text{H}_5$ Fenoksi

Cədvəl 3

Xromogen qruplar	Auksoxrom	Boyaq maddəsi
 Azobenzol	$-\text{OH}$	 n-Hidroksiazobenzol
 Dibenzoiletlen	$\begin{array}{c} \text{H} \\ -\text{N}- \end{array}$	 İndigo

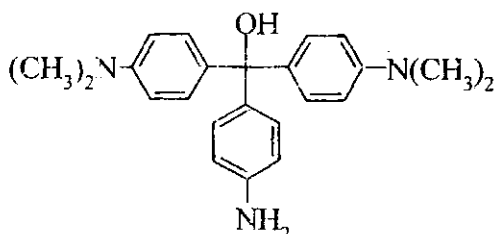
Məsələn, nitroferolda $-\text{NO}_2$ xromofor, $-\text{OH}$ auksoxrom, OH qrupsuz hissə isə xromogen adlanır.

Xromofor-auksoxrom nəzəriyyə boyalar kimyasının inkişafına böyük təkan verdi. Onun əsasında xromoforlara görə boyaların siniflərə ayrılması həyata keçirildi, boyaların xarak-

teri, sayı, xromoforların və auksoxromların vəziyyəti və boya-
ların rəngi arasında bir çox ümumi qanunauyğunluqlar müəy-
yən olundu. Bu da çoxlu sayda yeni boyaların sintezi üçün im-
kanlar açdı.

Amma Vittin bu nəzəriyyəsi bütün rəng hadisələrini açıq-
laya bilmirdi. Çünki o, bir qrupun xromofor xassə göstərməsi
üçün lazım olan xassələr ilə xromofor və auksoxrom qruplar
arasındakı təsir və əlaqəni açıqlaya bilməmişdir.

Məsələn, tetrametil-p-amintrifenilkarbinol rəngsiz maddə-
dir. Bu tipli birləşmələr leykobirləşmələr (yunanca «*leukos*» –
ağ, rəngsiz) adlar dırılır. Turş mühitdə oksidləşən zaman boy-
anmış duzlar əmələ gəlir. Bu duzlarda rəng daşıyıcısı (xromof-
forlar) karbon və azot atomları arasında paylanmış müsbət
yüklü iondur. Əgər çoxlu miqdar turşu əlavə edib, duz əmələ
gətirməklə amin qrupunu qoşulmadan çıxardıqda rəng yox
olur:



Karbinol əsası

2.9. Koordinativ doymamış atomlar nəzəriyyəsi

Xromofor-auksoxrom nəzəriyyənin özünəməxsus inkişafı
A.E. Çicibabin və başqaları tərəfindən boyanmış birləşmələr
olan trifenilmetil tipli sərbəst radikalların kəşfindən sonra inki-
şaf etməyə başladı. Molekulun doymamışlığı ilə onun rəngi
arasında asılılığı müəyyən edən bir sıra amillər açıqlandı. Pfey-
fer 1911-ci ildə sərbəst radikal birləşmələr rəngli olduğu üçün
üçvalentli karbonu xromofor qruplar sırasına, Diltey isə 1920-
ci ildə növbəti addım ataraq bir neçə xromofor atomları həmin

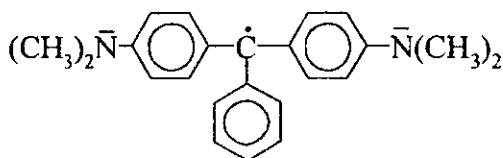
qrupa daxil etdi.

Dilteyə qədər xromofor atomun əlamətləri onun koordinativ doymamışlığı hesab edilirdi. Yəni, xromofor atom maksimal koordinasiya sayına uyğun gəlməyən az miqdar başqa atomlarla birləşmişdir. Məsələn, karbon atomunun almaz və parafinlərdə koordinasiya sayı dörd olub xromofor deyildirlər. Bunlarda karbon atomlarının hər biri dörd müxtəlif atomla birləşərək koordinativ doymuşdur. Amma qrafitdə, etilendə, benzolda və s. karbon atomları başqa üç atomla birləşdikləri üçün xromofordur. Bu cür koordinativ doymamış atom və ya atomlar qrupu özlərinə müxtəlif atom və ya atomlar qrupu birləşdirməklə doymuş hala keçirlər.

Diltey Vittin doymamış atom qruplarından olan xromoforlarını, bir addım daha irəli gedərək, koordinativ doymamış təkamülə bölmüşdür. Məsələn, $C=N$ xromoforu bir $\dot{C}$ (C radikalı) və bir $\dot{N}$ (N radikalı) xromoforundan əmələ gəlmişdir.

Xromofor qruplu birləşmələr kifayət qədər rəngli olub, molekulların ionlaşması hesabına rəngləri daha da güclənir.

Diltey və Vintsinqer koordinativ doymamış atomu aşağıdakı kimi üzərində qalın bir nöqtə yazmaqla, işarə etməyi təklif etmişlər.



2.10. Xinoid nəzəriyyəsi

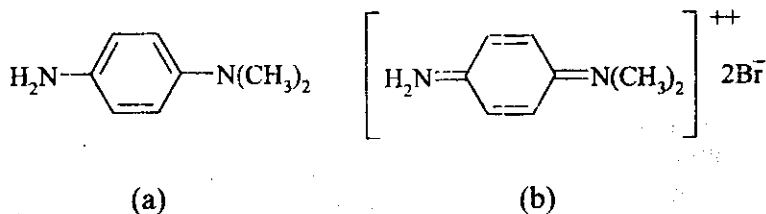
Xromofor-auksoxrom nəzəriyyəyə görə üzvi molekullarda rəngliliyə səbəb onlarda xromofor və auksxrom qrupların olmasıdır. Bu nəzəriyyə molekulun qalan hissəsinə, o cümlədən aromatik həlqəyə müxtəlif qrupların passiv daşıyıcısı kimi baxırdı. Xromofor-auksoxrom nəzəriyyə müxtəlif əvəzləyicilərin, həmçinin xromofor və auksoxrom qrupların birləşdikləri

aromatik nüvənin reaksiya qabiliyyətinə və digər xassələrinə təsirini inkar edirdi.

1888-ci ildə H.E. Armstrong və R.Netski tərəfindən aparılan araşdırmalarda, xinon və xinoid quruluşlu birləşmələrin rəngli, onların reduksiyasından isə rəngsiz benzol həlqəli birləşmələrə çevrildiyi müşahidə olunmuşdur. Onlar rəngin yaranma səbəbini molekulada xromofor və auksoxrom qrupların olması ilə deyil, molekuladakı aromatik nüvənin xinoid formaya keçməsi ilə izah edirdilər. Belə ki, iki karbonil qrupu olan tsikloheksan – dion-1,4 (Vitt xromoforu) və iki hidroksil qrupu və aromatik həlqəsi olan hidroxinon (Vitt auksoxromu) rəngsizdir. Amma xinoid həlqəsi olan p-benzoxinon sarı rəngdə olur. Xinon və xinoid quruluşlu maddələr rəngli olduğu halda, onlar bu tərkibli maddələri reduksiya etdikdə benzol quruluşlu rəngsiz maddələrə çevrildiklərini müşahidə etmişlər. Onlar bu nəticələrə əsaslanaraq xinon həlqəsini xromofor qəbul etmişlər və bütün boya maddələrində xinoid quruluşun olmasının vacibliyini irəli sürmüşlər.

Bu nəzəriyyə xromofor-auksoxrom nəzəriyyənin açıqlaya bilmədiyi tetrametil-p-amintrifenilkarbinolun turş mühitdə xinoid quruluşa keçdiyindən rəngləndiyini açıqlayırdısa, bəzi xinonların (diaminoxinon) rəngsiz olmasını izah edə bilmirdi. Bu da xinoid nəzəriyyənin tam yetərli olmadığını ortaya qoymuşdur.

Bundan sonra Willstätter və Piccard xinoid nəzəriyyəsini təkmilləşdirdilər. Bu nəzəriyyəyə görə rəngliliyin əsas səbəbi eyni növ auksoxrom qruplar daşıyan xinoid və benzoid həlqələrinin yan-yan olmasıdır:



Məsələn, Wurster qırmızısı dimetil-p-fenilen diaminin (a) bromla oksidləşməsindən əmələ gələn dimetilxinon-diimin birləşməsi zəif sarı rəngdədir. Benzol tərkibli (a) maddəsi isə rəngsizdir. (a) və (b) maddələri ekvivalent miqdarda qarışdırıldıqda tünd rəngli Wurster qırmızısı alınır. Rəngin tündlüyünün səbəbi benzol və xinoid sistemlərinin yan-yanı olmasıdır.

Xinoid nəzəriyyəyə digər bir misal rəngsiz hidroxinon (benzol tərkibli birləşmə) ilə rəngli xinonun (xinoid sistem) bir-biri ilə qarışdırılması zamanı tünd yaşıl rəngli xinhidronların əmələ gəlməsidir. Bu tədqiqatlardan alınan nəticələrə əsaslanaraq onlar xinon həlqəsini xromofor qəbul edərək, bütün boyaq maddələrdə xinoid qrupunun olmasının lazımlığını irəli sürmüşdür.

Xinoid nəzəriyyə bu gün də qəbul olunan rezonans (me-zomer) nəzəriyyəsinə bir çox baxımdan bənzəyir. Amma xinoid nəzəriyyə fiziki hadisə olan işığın seçici olaraq udulmasını açıqlaya bilmir. Rəngliliyi açıqlamaq üçün təkcə benzoid və xinoid sistemlərin yan-yanı olması yetərli deyildir. Bu iki sistemin bir-birinə təsirini də açıqlayıb izah etmək lazım idi.

Xinoid nəzəriyyəsinin tərəfdarları bütün rəngli maddələrin xinoid quruluşlu olduğunu hesab edirdilər. Bu nəzəriyyəyə görə boyaların təsnifatı xinoid sistemə görə aparılır və müxtəlif quruluş dəyişmələri ilə üzvi maddələrin rənginin dəyişməsində bir çox yeni müşahidələr edilirdi.

Xromofor auksoxrom və xinoid nəzəriyyənin tərəfdarları arasında olan xeyli müzakirələr və müşahidələr boyalar kimyasının inkişafında öz səmərəli təsirini göstərdi, yeni anlayışların yaranmasına və faktların açılmasına təkan verdi.

2.11. Rezonans nəzəriyyəsi

Koordinativ doymamışlıq və xinoid nəzəriyyələri işığın seçici olaraq udulmasını izah edə bilmədikləri üçün, onların müsbət, gərəkli fikirləri götürülərək rezonans nəzəriyyəsində birləşdirilmişdir. 1931-ci ildə F. Arndt tərəfindən ortaya atılan ara hal nəzəriyyəsinə görə bir birləşmə üçün yazıla bilən iki

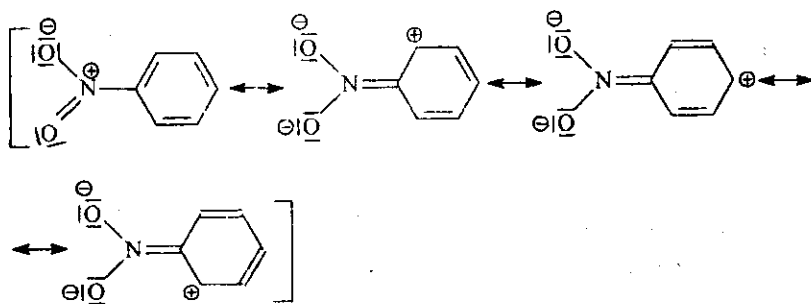
formul iki ayrı maddəni deyil, bir tək maddəni göstərir. Bu tək maddənin həqiqi elektron paylanması, iki və daha artıq keçid formulu ilə göstərilən formulların arasında olur. Bütün atomların bir-biri ilə birləşmə (bağlanma) sıraları eyni olub, elektron sistemləri ilə fərqlənilir. Ara halın daşdığı enerji miqdarı, hər keçid halının daşdığı enerji miqdarından daha azdır. Rezonansın həqiqi izahı isə, bir üzvi molekulda σ -rabitələrin kənarında qalan rabitə elektronlarının (π -rabitə elektronları) delokalizə olmaları, yəni məlum yerlərdə yerləşməyib, molekul boyunca yayılmalarıdır.

F.Arndtın ara hal nəzəriyyəsiindən sonra L.Paulinq və E.Hückel bu hadisələri fiziki olaraq izah etmişlər. Amerikalı kimyaçı L.Paulinq belə bir formulun əlaqəsinə «rezonans», ingilis kimyaçısı İnqold isə «mezomerlik» adını vermişdir. Onlar keçid formullarını ikibəşli ox işarəsi ilə göstərmişlər. Məsələn, benzolun iki ayrı şəkildə keçid formulları aşağıdakı kimi göstərilir:



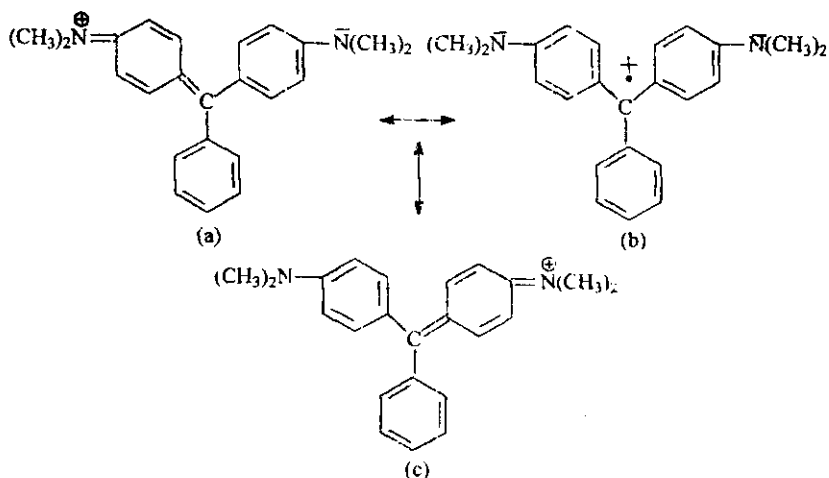
Benzol davamlı molekul olub rezonans və ya başqa sözlə delokallaşma enerjisi 150,84 kC/mol-dur. Buna görə də benzol tərəfindən yalnız spektrin UB bölgəsində udulma baş verir. Molekul simmetrik olduğu üçün bu udulma olduqca zəifdir.

Açıq sarı rəngli nitrobenzolda keçid formulları aşağıdakı kimidir:



Nitrobenzol molekulunda simmetriklilik pozulduğuna görə, benzol molekuluna nisbətən işığın udulması artır. p-Nitroanilində isə yüklü qrupların təsiri daha da artdığından narıncı rəngə boyanır.

Koordinativ doymamışlıq nəzəriyyəsi ilə xinoid və rezonans (mezomer) nəzəriyyələrinin bir biri ilə əlaqəsi açıq şəkildə trifenilmetan boyaq maddələrində özünü göstərir. Məsələn, malaxit yaşılının keçid formullarını aşağıdakı rezonans formullar şəklində yazmaq olar:



Xinoid nəzəriyyəsinə görə malaxit yaşılı (a) formulu ilə yazılır. Burada benzol həlqəsinə birləşmiş azot üç, xinon həlqəsinə birləşmiş azot isə dörd rabitə ilə göstərilmişdir. Eyni növlü iki azot atomunun belə fərqli bir şəkildə göstərilməsinə səbəb yoxdur. Amma sadəcə (a) şəklində yazılan formül və dəyişməyən bir formulla göstərməklə rənglilik və quruluş əlaqələrini açıqlamaq mümkün deyildir. Koordinativ doymamışlıq nəzəriyyəsinə görə malaxit yaşılının formulu sadəcə (b) şəklində yazılır. Burada mərkəzi karbon atomu sadəcə üç qonşu atomla birləşdiyindən üstünə qalın bir nöqtə qoyularaq koordinativ doymamış olduğu göstərilir. Rezonans nəzəriyyəsinə görə isə malaxit yaşılı (a) və (c) şəklində iki formulla yazılır. Bu

formullar keçid hallarını göstərir. Bu kationlar arasındakı fərq yalnız elektron sistemlərindədir. Oksoxrom qrupları daşıyan dimetilamin qrupunun azotları bir dəfə dörd, bir dəfə isə üç rabitəli olub, rabitə əmələ gətirməyən ortaqlar elektron cütlərinə malikdirlər. Elektron cütlərinin mərkəzi karbon atomu və benzol həlqələri üzərindən yerdəyişməsi (sürüşməsi) ilə bağlı molekullarda benzol həlqələri bir dəfə xinoid, bir dəfə benzol halına keçir. Bu növ sürüşmənin gerçəkləşməsində mərkəzi karbon atomunun koordinativ doymamışlığı əsas rol oynayır. Buna görə də Dilthey-Winzinger formulunu bu iki keçid formul arasında yerləşən bir ara hal kimi qəbul etmək doğru olardı. Bu halda malaxit yaşılı tək bir formul ilə deyil, bir ara hal və iki keçid formulları ilə göstərilə bilər. Bu formullar Uillstatter və Dilthey-Winzinger nəzəriyyələrinin doğru tərəfinin olduğunu göstərir. Ancaq bu nəzəriyyələrdə kationun bir tək formulla yazılması ilə yanaşı, aralıq hal və ya rezonans nəzəriyyələrində əsas halın bütün bu keçid formulları arasında olduğu nəzərdə tutulur və məlum bir formulla göstərilməyin mümkün olmadığı qəbul edilir.

2.12. Rəngliliyin elektron nəzəriyyəsinə keçid

Üzvi maddələrin rəngliliyinin xromofor auksolxrom və xinoid nəzəriyyələri vasitəsilə izahı aralarında əsaslı fərq olmasına baxmayaraq, onların bir ümumi cizgiləri vardır: bu nəzəriyyələrin hər ikisi onların hər ikisi molekulaya tərkibində heç bir şeyin dəyişmədiyi kimi baxaraq, rəngli maddə ilə işığın qarşılıqlı təsirindən nə baş verdiyi sualına aydınlıq gətirə bilmirdilər.

Molekulda atomlar arasındakı rabitələrin mütəhərrikliyi haqqında müəyyən edilən yeni faktlar, işığın udulması ilə molekuladakı rabitələrin enerjilərinin dəyişməsi asılılığını müəyyən etmək üçün yeni nəzəriyyələr yaratmağa səbəb oldu. 1910-cu ildə A.E.Poray-Koşitsin verdiyi ossilyasiya nəzəriyyəsinə görə, işıq şüalarının rəqsləri ilə doymamış molekulların daxili rabitələrinin ossilyasiyası nəticəsində işığın seçici udul-

ması baş verir. Rabitələrin ossilyasiya sürəti nə qədər böyük olarsa, udulan işıq şüasının rəqs tezliyi də o qədər böyük olur və deməli udulan şüaların dalğa uzunluğu kiçik olur.

A.E.Poray-Koşitsin ossilyasiya nəzəriyyəsi, doymuş molekulara baxışları bir kənara qoyaraq, işıq udulması ilə doymamış molekularda rabitələrin enerjilərinin dəyişməsi arasında əlaqə olduğunu ortaya qoydu. Valentliyin elektron nəzəriyyəsinin yaranması atomlar arasında rabitələrin fiziki təbiətini açıqlayaraq bu fikri tam təsdiqlədilər.

Üzvi maddələrin rəngliliyinin müasir elektron nəzəriyyəsinə görə izahının əsası 1915-ci ildən başlayaraq V.A. İzmailskinin çoxsaylı tədqiqatlarında öz əksini tapdı. Onların işıq udma qabiliyyəti V.A. İzmailskiyə görə kifayət qədər ikiqat rabitəli qoşulmuş molekulara elektrodonor (elektron verə bilən, itələyən) və elektroakseptor (elektron çəkən) qrupların birləşməsi nəticəsində molekulaların elektron vəziyyəti ilə müəyyən edilir. Bu təsəvvürlərin inkişafı və dəqiqləşmələr hazırda qəbul edilən üzvi maddələrin rənglilik nəzəriyyəsinin yaranmasına səbəb oldu.

2.13. Molekulların enerji səviyyələri

Molekulların quruluşu atomların quruluşu ilə müqayisədə çox mürəkkəb olduğundan onların spektrləri də atomların spektrlərindən çox mürəkkəbdir.

İşıq şüaları şəffaf bir mühitdən keçəncə bəzi dalğa uzunluqlarının yox olduğu müşahidə olunur. Buna işığın *udulması* və ya *adsorbsiyası* deyilir. Udulan işıq maddənin ion, atom və ya molekulalarına təsir edərək onları həyəcanlanmış hala keçirir və daxili enerjilərinin artmasına səbəb olur. Həyəcanlanmış atom və ya molekul 10^{-8} san müddətində yaşaya bilər. Sonra udduğu işıq enerjisini şüalandıraraq, təkrar əvvəlki və ya əsas halına dönür. Maddə tərəfindən udulan işığın geri şüalandırılması, ümumiyyətlə, istilik şəklində olur və maddənin az-çox qızmasına səbəb olur. Bu zaman maddə molekulaların rəqsi hərəkəti güclənir.

Bir maddənin əsas halı ilə həyəcanlanmış halları arasında enerji fərqi, digər bir maddəninkindən fərqli olduğundan hər bir maddənin özünəməxsus udulma enerjisi vardır.

Molekullarda enerji səviyyələri atomlara görə daha çoxdur. Bir molekulun bütün tam daxili enerjisi (E), molekulun ağırlıq mərkəzi ətrafında fırlanma enerjisi (E_f), rəqsi (E_r) və elektronların (E_e) enerjilərinin cəmindən ibarətdir:

$$E = E_f + E_r + E_e.$$

İşıq şüalarının udulmuş fotonlarının enerjisi bu kəmiyyətlərin hər birinin artmasına səbəb olur.

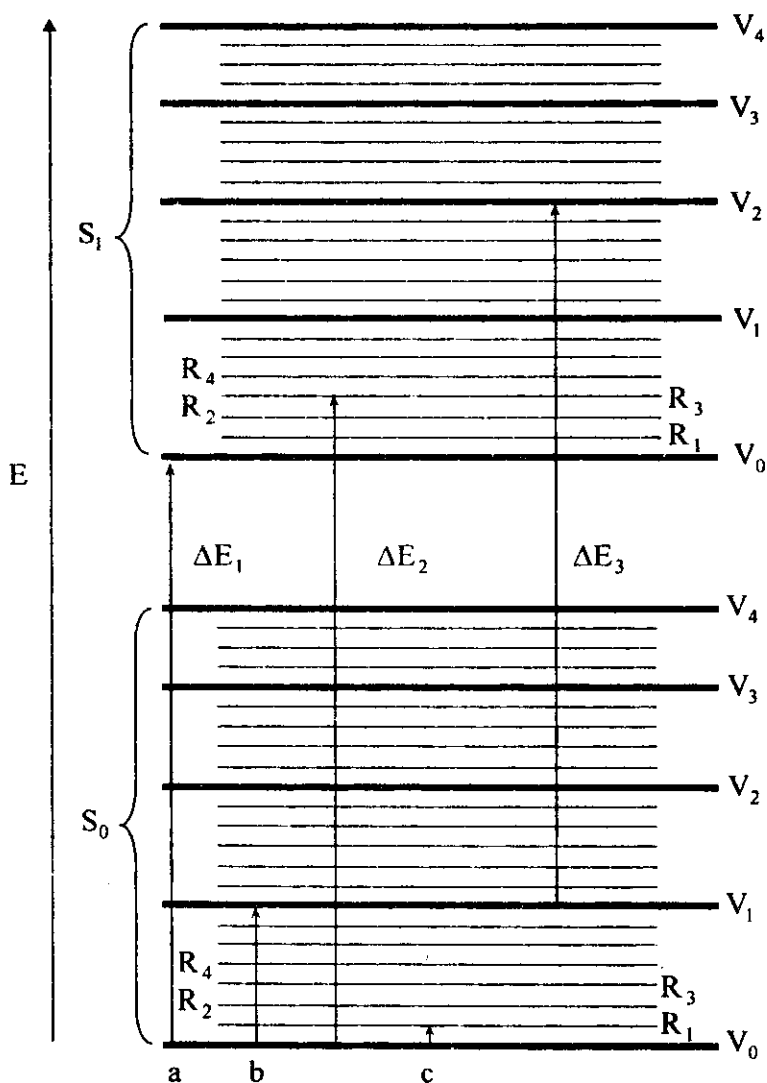
Fırlanma enerjisinin dəyişməsi (spektrləri) qaz halında olan maddələrdə müşahidə olunur. Maddə qaz halına keçdikdə isə molekullar çox zaman parçalandığı üçün onların fırlanma enerjisini müəyyən etmək mümkün olmur.

Molekulun həyəcanlanmış halı ilə əsas halı arasında enerji fərqi (ΔE_f) ΔE_r və ΔE_e -dən daha az olub, 2,1-4,2 kC/mol-a uyğundur ki, bu tərtibdən fotonların enerjisi dalğa uzunluğu $\lambda = 56\,000 \div 28\,000$ m $n = 56 \div 58$ m μ (dalğa ədədi $\bar{\nu} = 180 \div 360$ sm⁻¹) olan spektrin kiçik dalğaları hissəsinə uyğundur (şəkil 9).

Molekulların fırlanma enerjilərinin dəyişməsinə çox kiçik enerji tələb olduğundan, bu enerjinin təsirindən rəqsi və elektron keçidlər baş vermir. Buna görə də təmiz fırlanma enerjisini (fırlanma spektrlərini) ölçmək mümkündür.

Amma molekulun ayrıca rəqsi enerjisini (spektrlərini) müəyyən etmək mümkün deyildir. Çünki fırlanma hərəkətinin sürəti, rəqs səviyyələrinin həyəcanlanmasından əvvəl baş verir. Deməli, fırlanma-rəqsi enerjilərin dəyişməsi, birlikdə baş verir və rəqsi hərəkətin enerjisini ayırmaq mümkün olmur. Beləliklə, bu nəticəyə gəlmək olur ki, təmiz elektron keçidlərinin enerji fərqlərini (elektron spektrlərini) təyin etmək heç cür mümkün deyildir.

Molekulun rəqsi enerji səviyyələri arasında fərq (ΔE_r) ΔE_f -ə nisbətən kifayət qədər çox olub, 5,45-37,71 kC/mol intervalında dəyişir. Bu fotonların enerjisi dalğa uzunluqları



Şəkil 9. Molekulların enerji səviyyələri: S_0 molekulun əsas halı, V_1 – əsas haldakı rəqsi və R_1 – fırlanma enerji səviyyələri, S_1 – molekulun birinci həyəcənləşmə halı və bu haldakı rəqsi və fırlanma enerji səviyyələri: (a)-elektron, (b)-rəqsi, (c)-fırlanma. ($\bar{\nu} = 10^5 - 10^8 \text{ sm}^{-1}$ tərtibində)

təxminən $22000 \div 3000 \text{ nm} = 22 \div 3 \text{ mk}$ (dalğa ədədi $\bar{\nu} = 450 \div 3300 \text{ sm}^{-1}$) şüalanma İQ spektr hissəsinə uyğundur.

Molekulun elektronlarının həyəcanlanmış və əsas hallarının enerji səviyyələri arasında fərq (ΔE_e), ΔE_f və ΔE_r -dən daha böyükdür. Bu səbəbdən dalğa uzunluqları $\lambda = 200 \div 800 \text{ nm}$ arasında olan UB və görünən işıq şüaları elektronlar tərəfindən udulur. Molekulun elektronlarının enerjisi daha geniş intervalda dəyişib, enerjisi $104,75 \text{ kC/mol}$ -a, dalğa uzunluğu $\lambda = 1100 \text{ nm}$ -ə (dalğa ədədi $\bar{\nu} = 9 \cdot 10^3 \text{ sm}^{-1}$) uyğun gələn İQ şüaların fotonlarının udulma enerjisindən – enerjisi $4,19 \cdot 10^3$ – $4,19 \cdot 10^6 \text{ kC/mol}$ -a, dalğa uzunluğu $\lambda = 30$ – $0,03 \text{ nm}$ -ə (dalğa ədədi $\bar{\nu} = 10^5$ – 10^8 sm^{-1} tərtibində) uyğun gələn fotonların enerjisinə qədər dəyişir. Bu sərhədlərdə spektrin görünən hissəsinin ($\Delta E = 155,03$ – $293,3 \text{ kC/mol}$, $\lambda = 760$ – 400 nm , $\bar{\nu} = 2,5 \cdot 10^4$ – $1,3 \cdot 10^4 \text{ sm}^{-1}$) işıq şüaları yerləşir ki, bu udulma da rəngin əmələ gəlməsinə səbə olur.

Beləliklə, yuxarıda göstərilənlərdən bu nəticəyə gəlmək olur ki, molekulun enerji səviyyələri arasında keçidlər rəngi əmələ gəlməsinə səbəb olur. Molekulları əsas dayanıqlı yırlanma və rəqsi enerji səviyyələrindən uyğun həyəcanlanmış hala keçirən udulmuş fotonların enerjisi duyğu orqanlarımıza təsir etmir. Amma elektronların həyəcanlandırmış udulan fotonların enerjisinə uyğun gələn şüalar duyğu orqanlarımıza təsir edir və biz onu duya bilirik. Eyni zamanda molekul işıq şüalarının müxtəlif enerjili fotonlarını da elektronların həyəcanlanmaları ilə yanaşı (elektronların enerji keçidləri) fırlanma və rəqsi hərəkətlər də baş verir.

Beləliklə, udulan şüaların spektrləri çoxlu sayda udulma zolaqlarından ibarət olduqlarından, onlar örtülərək ümumi zolaqlar əmələ gətirirlər. Bu baxımdan fırlanma və xüsusən rəqsi enerji keçidləri törədən fotonların udulması, maddənin rənginə təsir edir. Rəngin çalarları udulma zolaqlarının eni və xarakterindən asılıdır (bax: səh. 21).

Atomlar tərəfindən udulan işıq şüalarının fotonları müxtəlif dalğa uzunluqlı olduqlarına görə onların spektrlərində dik xətlər (piklər) meydana gəldiyi halda, molekulun udulma

spektrlərində bir çox dalğa uzunluqlarını əhatə edən geniş udma zolaqları əmələ gəlir. Bu da molekulların udulma spektrlərini atomların udulma spektrlərindən ayıran ən mühüm (əlvə-rişli) üsuldur.

Bir molekulun UB və görünən sahə spektri, molekulun rabitə elektronlarından birinin işıq şüasının bir fotonunun enerjisini udaraq, üst elektron səviyyəsinə keçməsinə göstərir. Amma vəziyyət heç də bu qədər sadə deyildir. Çünki elektron keçidləri daima fırlanma və rəqsi enerji səviyyələrindəki keçidlərlə birgə əlaqəlidir.

2.14. Elektron keçidləri

Molekulu təşkil edən atomların elektronlarının həyəcanlanma enerjiləri arasında olduqca böyük fərq olub, 30-100 kC/mol-dan bir neçə min və hətta milyon kC/mol-a qədər dəyişir. Bu elektronların müxtəlif enerjiyə malik olmaları onların atomun daxili və ya xarici elektron təbəqələrində yerləşməsi, atomlar arasında kimyəvi rabitə əmələ gətirib-gətirməmələri, əmələ gətirdikləri kimyəvi rabitələrin təbiəti, elektronların bir-birinə qarşılıqlı təsiri və s. amillərə əsaslanır.

Dayanıqlı vəziyyətdə olan elektronlar enerji udaraq daha yüksək enerji səviyyəsinə keçir. Udulan enerjinin miqdarı kvant nəzəriyyəsinə görə ancaq bəlli kvant miqdarında ola bilər. Elektronun başlanğıc vəziyyətdə enerji səviyyəsi E_0 , daha yüksək enerji səviyyələri isə E_1 , E_2 , E_3 , ..., E_n kimi işarə olunur. E_0 -əsas enerji səviyyəsində olan elektron müəyyən miqdar enerji kvantını udaraq daha yüksək enerji səviyyələrindən birinə keçir. Bu vəziyyətə elektronun *həyəcanlanmış halı* deyilir. Bu zaman udulan işıq enerjisi bu iki orbitalın enerji səviyyələri arasındakı fərqə bərabərdir:

$$\Delta E = E_n - E_0 = h\nu.$$

Burada h – Plank sabiti, ν – udulan işığın tezliyidir. Tezlik

ışığın dalğa uzunluğu ilə tərs mütənasib olduğundan, udulan enerji nə qədər böyük olarsa, udulan ışığın dalğa uzunluğu da o qədər kiçik olur:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \quad E = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

burada c – işıq sürətidir.

Atomların daxili elektron təbəqələrindəki elektronlar atom nüvələri tərəfindən daha möhkəm cəzb olunduğuna görə onların həyəcanlanması üçün rentgen şüalarının fotonlarının enerjisinə bərabər ($4 \cdot 10^3$ – $4 \cdot 10^6$ kC/mol (10^3 – 10^6 kkal/mol)) miqdarda enerji tələb olunur. Beləliklə, daxili təbəqədəki elektronların həyəcanlanması üçün ışığın görünən, UB və İQ fotonlarının enerjisi kifayət etmir. Atomlarını atom nüvələri tərəfindən zəif tutulan xarici elektron təbəqələrindəki mütəhərrik valent elektronları daha az enerji miqdarı ilə (1100 – 1050 kC/mol (25 – 250 kkal/mol)) həyəcanlanmış hala keçirlər. Bu enerji miqdarı valent elektronlarının elektron keçidlərinin xarakterini müəyyən edir. Bildiyimiz kimi, valent elektronları σ -, π - və n olmaqla üç yerə bölünür.

Molekulda atomlar arasında təqat rabitə əmələ gətirən elektronlara σ -elektronlar deyilir. σ -Rabitələr öz təbiətinə görə s -, p -elektronların, sp^3 -, sp^2 -, sp - hibrid elektronlarının, bir-biri arasında atom nüvələrini birləşdirən düz xətt ətrafında simmetrik kəsişməsindən əmələ gəlir. σ -Rabitələrdə elektron buludlarının kəsişməsi, atom nüvələrini birləşdirən düz xətt ətrafında simmetrik paylanmışdır. Hər iki atom arasında σ -elektronların sıxlığı bərabərdir. Bu rabitələr çox davamlı olduqlarından, həyəcanlandırmaq üçün yüksək enerji lazımdır.

σ -Elektronlardan əmələgəlmiş birqat rabitəli üzvi birləşmələr, məsələn doymuş karbohidrogenlər 120 – 190 nm dalğa uzunluqlu şüaları udduqlarına görə rəngsiz görünürlər. Bu maddələr yalnız uzaq UB sahədə həyəcanlanırlar. Yaxın UB sahədə σ -elektronların keçidi baş vermir.

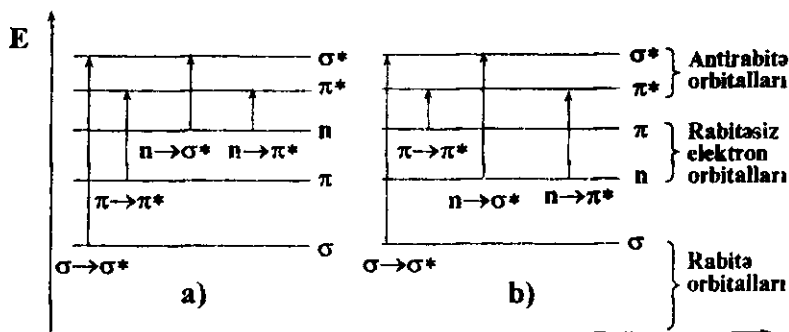
Atomlar arasında ikinci rabitə (ikiqat π -rabitə) yarandığı zaman onların təsir sahəsinə daha iki elektron (p-elektron) keçmiş olur. p-Elektronlar atom nüvələrini birləşdirən düz xətt ətrafında qeyri-simmetrik kəsişərək π -rabitə əmələ gətirir. Başqa sözlə π -rabitəni əmələ gətirən kəsişmiş elektron buludları atom nüvələrini birləşdirən düz xətt ətrafında qeyri-simmetrik paylanmışdır. π -Rabitənin elektron buludu σ -rabitəyə simmetrik olaraq perpendikulyar yerləşmişdir.

π -Rabitəli molekularda udulan işığın enerjisi daha az olduğundan, onun dalğa uzunluğu λ daha böyük olur. Bu növ molekulalar $\lambda=190-450$ nm dalğa uzunluqlu UB şüaları və $\lambda=400-760$ nm dalğa uzunluqlu görünən işıq şüalarını udurlar. Beləliklə, həyəcanlanmış və əsas halları arasında enerji fərqi çox kiçik olan (155,03-293,3 kC/mol) molekulalar görünən işıq şüalarını udduqlarına görə rəngli görünürlər. Mezomerlik göstərən molekulaları həyəcanlanmış hala gətirmək üçün lazım olan enerji miqdarı olduqca az olduğu üçün rəng mezomerlik ilə də əlaqəli olur.

Kimyəvi rabitə əmələ gətirmədə iştirak etməyən, sərbəst valent elektronları da vardır ki, bunlara n-elektronlar və ya kimyəvi rabitə əmələ gətirməyən elektronlar deyilir. Azot, oksigen, halogen kükürd və s. kimi heteroatomların rabitəəmələgətirməyən n-elektronları σ -elektronlara nisbətən daha mütəhərrikdirlər.

Molekulun əsas halında rabitə orbitalları ilə cütləşməmiş sərbəst rabitə əmələ gətirməyən elektron orbitalları tamamilən qarşılıqlı əlaqədədirlər.

10-cu şəkildə valent elektronlarının enerji səviyyələrinin nisbi yerləşmələri göstərilmişdir. Başqa atomlarla rabitə əmələ gətirməyən bölünməmiş elektron cütləri (valent elektronları) bir nüvənin ətrafında (sahəsində) lokallaşmış, atomdakı digər valent elektronlarının olduğu qədər enerjiyə malikdirlər. Onlar əlaqələnməmiş (rabitə əmələ gətirməmiş) orbitallar olub n hərfi ilə göstərilir.



Şəkil 10. Sadə (a) və mürəkkəb (b) molekularda enerji səviyyələri və elektron keçidlərinin növləri

Üzvi molekulaların işığı udması ilə elektron keçidləri baş verir. 10-cu şəkildən görüldüyü kimi, molekul, dəyişən enerji səviyyələrindəki orbitalların elektronlarının daha üst səviyyəyə keçməsi ilə həyəcanlanmış olur.

Elektronların rabitə əmələ gətirməmiş n orbitaldən əlaqələnmiş π -orbitala keçməsi σ -rabitənin əmələgəlməsinə nisbətən az enerji qazancı ilə başa çatır. Belə ki, rabitə əmələ gətirmiş π -orbitalın enerjisi n -orbital ilə rabitə əmələ gətirmiş σ -orbital arasında yerləşir.

Rabitə əmələ gətirmiş n -orbitalların enerji səviyyələri σ -orbitalların enerji səviyyələrindən kifayət qədər yüksək olduğundan, elektronların rabitə əmələgətirməmiş n -orbitallardan rabitə əmələ gətirmiş σ -orbitallara keçməsi enerji qazancı ilə başa çatır.

Elektronların rabitə əmələ gətirməyən n -orbitaldən rabitə əmələgətirməyən π -orbitala keçməsi σ -rabitənin enerjisinə nisbətən az enerji sərf edilməsi ilə başa çatır.

Pauli prinsipinə görə, hər orbitalda iki elektrondan artıq elektron yerləşə bilməz. Adətən stabil vəziyyətdə bütün rabitə əmələ gətirən və əmələgətirməyən orbitallar tutulmuşdur. Onların həyəcanlanması zamanı elektronlar daha yüksək enerji səviyyəli orbitallara keçməlidir ($\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$ və

$n \rightarrow \pi^*$ keçidlər, bax: şəkil 10b). Enerji səviyyələrinə görə bu orbitallar rabitə əmələgətirməyən n orbitallardan yüksəkdə yerləşmişdir. Hər rabitə əmələgətirmiş σ - və π -orbitallara həyəcanlanmış σ^* - və π^* -orbitallar uyğun gəlir.

Bir çox hallarda enerji miqdarına görə orbitallar aşağıdakı ardıcılıqla yerləşir (bax: şəkil 10a):

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*.$$

Amma kifayət sayda qoşulmuş elektronları olan sistemlərdə bəzi π -orbitalların enerjisi n -orbitalların enerjisindən böyük ola bilər. Onda ardıcılıq $\sigma < n < \pi < \pi^* < \sigma^*$ (bax: şəkil 10b) şəklində olur.

Rəngin meydana gəlməsini açıqlayan nəzəriyyələrdən biri də molekulyar orbital nəzəriyyəsidir. Bir molekul orbitalı iki atomda tam olaraq doldurulmuş ən xarici atom orbitallarının kəsişməsi nəticəsində meydana gəlir. Atom orbitallarının kəsişməsi ilə daima iki molekulyar orbital əmələ gəlir. Bunlardan aşağı enerjili olan kimyəvi rabitə orbitallar: σ - və π -rabitə orbitallarıdır. Yüksək enerjili isə σ^* - və π^* -şəklində göstərilən antirabitə orbitallarıdır. n -Elektronlarda iki növ elektron keçidi mümkündür: Bunlardan $n \rightarrow \pi^*$ keçidi daha çox karbonil cürupunda baş verir və ən az miqdar işıq enerjisinə ehtiyacı vardır. $n \rightarrow \sigma^*$ keçidi isə efir, spirt, amin, sulfid və alkilhalogenidlərdə müşahidə olunur.

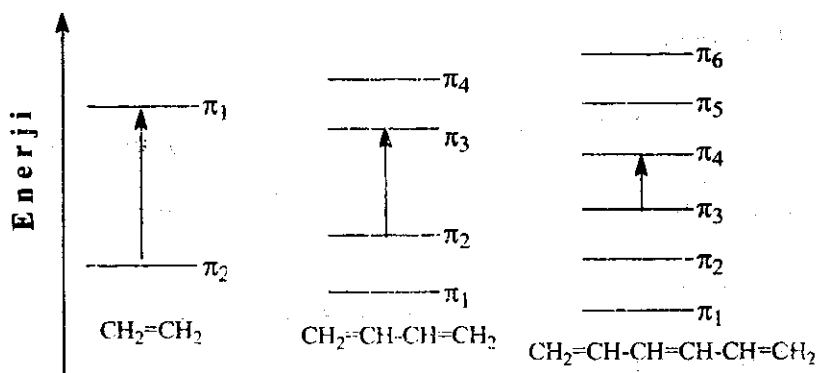
π -Elektronlarda uzaq UB sahədə qüvvətli udulmalar $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidindən, yaxın UB sahədə zəif udulma isə $n \rightarrow \pi^*$ keçidindən irəli gəlir.

Boya molekullarında yuxarıda göstərilən elektron keçidləri daha qarışıqdır. Çünki molekullar konyuqə vəziyyətdə bir neçə π -rabitəyə malikdirlər. Molekulyar orbital nəzəriyyəsi, konyuqə zəncir daşıyan bir molekulda π -elektronlarını karbon zənciri boyunca uzanan bir elektron buludu kimi qəbul edir. Konyuqə zəncirinin uzanması, π -orbitallar arasında enerji fərqlərinin

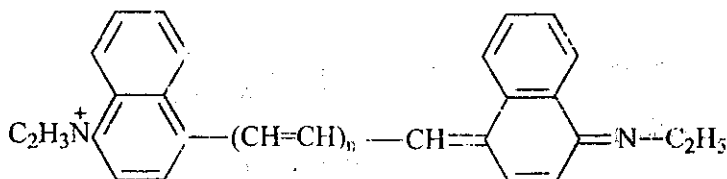
azalmasına səbəb olduğundan, zəncir nə qədər uzun olarsa, elektronları həyacanlaşmış hala keçirmək üçün udulan enerji o qədər kiçik olur.

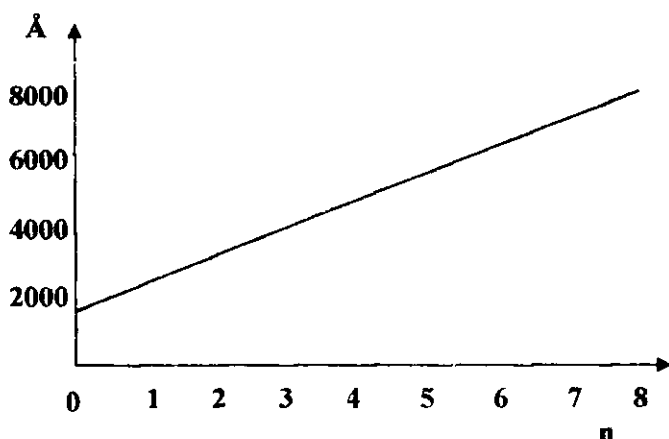
Bir poliolefini molekulu zəncirində ikiqat rabitələrin sayının artması ilə, müxtəlif π -orbitalların enerji səviyyələri arasında keçidlər π -rabitələrin sayından asılı olaraq aşağıdakı kimi dəyişir (şəkil 11).

Molekulda π -rabitələrin sayının artması ilə işığın udulması uzun dalğa boyuna doğru sürüşür. Aşağıdakı birləşmələrdə n-in qiyməti artdıqca, işığın udulmasının uzun dalğa boyuna doğru sürüşdüyü və rəngdə dərinləşmə getdiyi müşahidə olunur (şəkil 12).



Şəkil 11. İkiqat rabitənin sayından asılı olaraq π -orbitalların enerji səviyyələri arasında keçidlər.





Şəkil 12. İkiqat rabitənin sayından asılı olaraq udulan dalğa uzunluğunun dəyişmə qrafiki

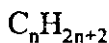
Qrafikdən göründüyü kimi, n -in artması ilə udulan dalğa uzunluğunun dəyişməsi arasında mütənasiblik vardır.

2.15. Maddələrin rəngli olması üçün quruluş şərtləri

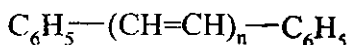
Maddələrin rəngli olması üçün aşağıdakı quruluş şərtləri ödənilməlidir:

1. Molekulda π -elektronların yetərli sayda olması

Alkanlar ilə difenil-poliənləri müqayisə etdikdə π -elektronların rəngliliyə səbəb olduğu aydın görünür. Alkanların hamısının rəngsiz olmasına baxmayaraq, difenil-poliənlər $n=3$ -dən başlayaraq açıq sarıdan n -in qiymətinin artması ilə yaşıl sarıya qədər rənglərdə ola bilər.



Alkan



difenil-poliən

Bir ikiqat rabitəli sistemin π -elektronları alkanların σ -elektronları kimi çətin həyəcanlanır, UB sahədə çoxlu sayda π -elektronlar olduqca işığın udulması daha kiçik tezliyə və daha uzun dalğa boyuna doğru sürüşür. Belə vəziyyətdə müvafiq seçimli udulma baş verir və maddə rəngli görünür.

2. Konyuqə olunmuş ikiqat rabitələr

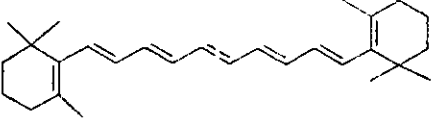
Konyuqə ikiqat rabitələr delokalizə olunmuş π -elektron sistemi meydana gətirirlər. π -elektronların sayının artması ilə delokallaşma artır. Həyəcanlanma üçün lazım olan enerji miqdarı getdikcən azalır. Bu da seçici olaraq işığın udulmasını görməyən UB sahədən dalğa uzunluqlu yaşıl-qara sahəyə sürüşməsinə səbəb olur.

Məsələn, difenil-poliendə $C_6H_5 - (CH = CH)_n - C_6H_5$, n -in sayı artdıqca rəng dəyişikliyi aşağıdakı kimi baş verir:

n	1	2	3	4	5	6	15
rəng	rəngsiz	rəngsiz	rəngsiz	sarı	yaşıl	narıncı	yaşıl-qara

Karotinlərdə də molekuldakı ikiqat rabitənin sayı artdıqca rəng tündləşir (cədvəl 4).

Cədvəl 4

Karotinin növü	İkiqat rabitələrin sayı	Rəng
 Mikrokarotin $C_{30}H_{44}$ β-Karotin $C_{40}H_{56}$ Dekapreno-β-karotin $C_{50}H_{68}$ Dekapreno-β-karotin $C_{60}H_{80}$	7 11 15 19	sarı qırmızı tünd mavi qara

3. a) Xromoforlar:

Bir və daha çox mezomerlik əmələ gətirən molekularda asan həyəcanlana bilən π -elektronlu doymamış atom qruplar ($-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{NH}$, $-\text{N}=\text{O}$) qarşılıqlı təsirdə olurlar. Beləliklə, işıqın görünən dalğa uzunluqlu şüaların udulmasına doğru sürüşməsi baş verir.

b) Auksoxromlar:

Molekulda $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ kimi qruplar, π -elektron sisteminin delokallaşmasını qüvvətləndirir. Beləliklə, molekulun daha uzun dalğalı şüaları udması ilə rənglilik əmələ gəlir.

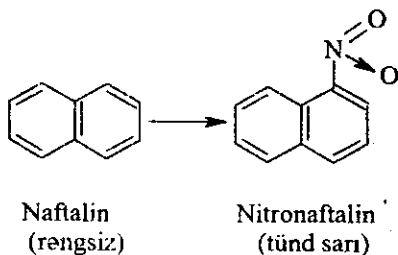
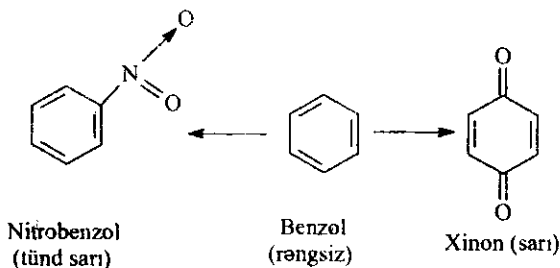
Məsələn:

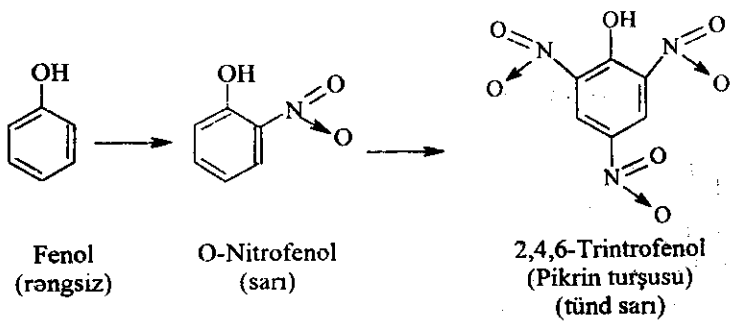
Nitrobenzol – açıq sarı;

Nitrofenol – sarı;

Azobenzol – açıq narıncı;

p-Hidroksiazobenzol – tünd narıncı





rəngdə olurlar.

III FƏSİL

BOYAQ MADDƏLƏRİN TƏSNİFATI

Boyalar üçün бүgünə qədər kifayət qədər ümumi elmi təsnifat (nomenklatura) yoxdur. İstehsalçılar və ixtiraçılar isə boyalara sərbəst şəkildə istədikləri adları verirlər. Bu adlardan bəziləri artıq hamı tərəfindən qəbul edilmişdir. Məsələn, fuksin, nil mavisi, metiln göyü və s. Amma bəzən eyni bir maddəni bir neçə müxtəlif adla adlandırırlar: məs., qəhvəyi əsas (osnovnoy koriçnevoy), bismark qəhvəyi, vezuvin, mancestr qəhvəyi – Bu adlar eyni boya üçün işlədilir.

Mövcud boyalar üçün olduqca tam məlumat Colour Index (qısa C.I.) adlanan xüsusi sorğu kitabında verilmişdir. Hər bir boyanın bu kitabda xüsusi sıra nömrəsi vardır. Bu sorğu kitabında boyanın nömrəsinə görə onun quruluşunu, xüsusiyyətlərini, buraxıldığı adı, onun haqqında mühür. ədəbiyyatları və s. məlumatları tapmaq olar.

Boyaq maddələri bir neçə əlamətə görə siniflərə bölürlər. Bu cür təsnifatlara bölünmədə həllolma, kimyəvi quruluş, boyama xassələri, istifadə yerləri kimi müxtəlif xüsusiyyətlər və s. nəzərə alınmışdır. Bunlar haqqında irəlidə məlumat verilir. Boyaq maddələrdə onların kimyəvi quruluşu əsas rol oynadığı üçün, kimyəvi quruluş haqqında siniflərə ayrılmağa daha geniş yer verəcək və ətraflı şəkildə şərh olunacaqdır.

3.1. Boyaq maddələrinin suda həll olmalarına görə təsnifatı

1. Suda həll olan boyaq maddələr

Boyaq maddə molekulunun tərkibində ən azı bir düz əmələ gətirən qrup olmalıdır. Boyaq maddələrinin sintezi zamanı istifadə olunan ilkin maddələrdə suda həll olan qruplar olmazsa, bu qrupları sonradan molekullaya daxil etməklə, onları həll olan hala keçirmək olar. Amma boyaq maddə sintezində başlanğıc maddələrin ion qrupları daşması həllolmada üstünlük

təşkil edir. Suda həll olan boyaq maddələr düz əmələ gətirən qrupun xüsusiyyətinə görə üç qrupa bölünür.

a) *Suda həll olan anion boyaq maddələr.* Bu növ boyaq maddələr suda həll olan qrup kimi ən çox sulfo- ($-\text{SO}_3\text{H}$), qismən də karboksil ($-\text{COOH}$) qrupları daşıyaraq, natrium duzu şəklində olurlar. Rəng anionun mezomerliyindən irəli gəlir. Boyama xassələrinə görə təsnifatda görəcəyimiz turşu və bir-başa boyaq maddələr bu növə misal ola bilər.

b) *Suda həll olan kation boyaq maddələr.* Molekulada həllolmanı saxlamaq üçün turşularla düz əmələ gətirməyə qabil ən azı bir əsası qrup (məsələn, $-\text{NH}_2$) olmalıdır. Turşu olaraq qeyri-üzvi turşular (HCl) və ya üzvi turşulardan $(\text{COOH})_2$ istifadə olunur.

c) *İkili ion xarakterli boyaq maddələr.* Bu növ molekulların tərkibində həm turşu, həm də əsası qruplar olur. Bunlar daxili düz əmələ gətirirlər. Boyama zamanı əsası və ya neytral mühitdə özlərini anion boyaq maddələr kimi aparırlar.

2. Suda həll olmayan boyaq maddələr

Suda həll olmayan, toxuculuq və digər sahələrdə istifadə olunan boyaq maddələri aşağıdakı müxtəlif qruplara bölünür:

1 a) *Substratda həll olan boyaq maddələr.* Bu sinfə suda çox incə suspensiya halında paylanaraq, xüsusi ilə sintetik liflər üzərinə hopdurulan dispers boyaq maddələr aiddir.

2 b) *Üzvi həlledicilərdə həll olan boyaq maddələr.* Bu sinfə aid olan boyaq maddələr hər növ üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Həlledicili (solvent) boyaq maddələr deyilən bu boyaq maddələr çiləmə (spray) və ya lak halında tətbiq olunur. Mətbəə müərkəbi və neft məhsullarının rənglənməsində istifadə olunurlar.

3 c) *Müvəqqəti (keçici) həll olan boyaq maddələr.* Bu növ boyaq maddələr müxtəlif reduksiyaedicilərin köməyi ilə suda həll olan hala gətirildikdən sonra liflərin boyanmasında istifadə olunur. Liflər boyanın içində olduğu zaman, boya yenidən oksidləşdirilərək suda həll olmayan hala salınır. Gələcəkdə görəcəyimiz kub və kükürlü boyaq maddələr bu prinsip əsa-

sında tətbiq olunurlar.

4 d) *Polikondensləşən boyaq maddələri*. Bu növ boyaq maddələr son illər geniş miqyasda istehsal və inkişaf etdirilərək, lif üzərinə tətbiq olunarkən və ya tətbiq olunduqdan sonra öz aralarında bir-biri ilə və ya başqa molekullarla kondensləşərək iri molekullar əmələ gətirirlər.

Məsələn, inthion boyaq maddələri lif üzərində natrium sulfid ilə polimer quruluşlu disulfidlər əmələ gətirirlər.

5 e) *Lif içində əmələgələn boyaq maddələr*. Bu növ boyaq maddələrə lif icində kimyəvi reaksiya ilə əmələ gələn iki və daha çox müxtəlif kimyəvi birləşmələrdə əmələ gəlmiş boy-aqlar aiddir. Bunlar suda həll olmayan pigmentlərdir. Azotlu boyaq maddələr və ftalosianinlər bu sinfə aiddir.

6 f) *Pigmentlər*. Bu növ boyaq maddələr, liflərə və digər substratlara qarşı hərisliyi olmayan, boyaq maddələrdən fərqli birləşmələrdir. Pigmentlər suspensiya şəklində quruyan yağlarda həll edilərək istifadə olunur.

3.2. Boyaların texniki təsnifatı

Boyalarn kimyəvi təsnifatı onların sintezi üsullarının, kimyəvi quruluşlarının, quruluş və müxtəlif xassələri arasında əlaqələrin öyrənilməsi üçün daha önəmlidir. Amma boyaları istehsal edib, onları öyrənənlər, boyaqçılar üçün bu təsnifat o qədər də əhəmiyyətli deyildir. Boyalara texniki baxımdan yanaşdıqda boyaların həll olmaları və kimyəvi xassələri keçir. Bu baxımdan boyanın bu və ya digər məqsədlə istifadə edilməsi, boyama üsulları və s. xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Kimyəvi quruluş isə nəzərə alınmır. Beləliklə boyalar üçün kimyəvi təsnifatla yanaşı əsas 1896-cı ildə V.Q.Şaposhnikov tərəfindən verilən texniki təsnifat da mövcuddur. Texniki təsnifatda boyaların tətbiq sahələri, onların kimyəvi xüsusiyyətləri, həlledicilərdə həll olmaları, boyanan materiallara münasibətləri və s. nəzərə alınır.

Müxtəlif əşyaların (cisimlərin) boyanması, boyaların onlara olan həssaslığı ilə izah olunur. Bu boyaların həll olmaları,

dispersləşmələri, boyaların cisimlərdə mexaniki paylanması, əşyaların səthinə yayılması, həmçinin boyaların boyanan əşyalar ilə aralıq kimyəvi birləşmələr əmələ gətirmə xüsusiyyətləri və s. ilə xarakterizə edilir.

Boyanın boyanan cismə həssaslığı praktiki olaraq onun məhluldan həmin cismə asan keçməsi ilə izah olunur. Bu zaman boyalar boyanan cisimlərdə kimyəvi təsir nəticəsində kovalent və ya ion rabitələri, hidrogen rabitəsi, molekullar arası qarşılıqlı təsir qüvvələri (London, Van-der-Vaals) hesabına və ya həll olmayan bərk hala keçməklə bağlanırlar.

Boyanmaya həssas olan cisimlərə yunu, ipəyi, pambığı, sellulozadan regenerasiya olunmuş süni lifləri (viskoz, misammonyak), bəzi sintetik lifləri, dəri, xəz və s. göstərmək olar. Bu məqsədlə suda bilavasitə və ya müvəqqəti həll olan boyalar istifadə olunurlar.

Boyanan materiallarda bəzi boyaların həll olmasına misal karbohidrogenləri (benzin, parafin və s.), yağları, piyləri, spirtləri, qida maddələrini (şirə, qənnadı məmulatları), hazır mürekkəbləri, rəngli fotoqrafiya üçün fotoplyonkalara fotoemulsiyaların çəkilməsini və s. göstərmək olar. Boyaların boyanan materiallarda həll və ya dispersiya olunmasına bəzi süni və ya sintetik lifləri (asetat, sintetik poliamid lifləri və s.) və həmçinin plastik kütlələrin boyanmasını da aid etmək olar. Boyaların boyadığı materiallarda mexaniki paylanmasına rezini, plastik kütlələri, polimer materiallardan sapların əmələgəlməsi anında alınan süni və sintetik lifləri, rəngli karandaşların içini və s. göstərmək olar.

Həllolma, dispersləşmə, boyaların boyanan materiallarda mexaniki paylanması yalnız boyanmanın birinci mərhələsidir. Bundan sonra əsas cismə (substrata) boyanın səthə yapışması (fiksə olunması) lazımdır.

Lak-boya və poliqrafiya sənayesində, parçalar üzərinə naqışların möhürlənməsində, dərilərin səthinin boyanmasında (səthi boyama) suda həll olmayan boyalardan istifadə olunur. Səthin örtülməsi (boyaların səthə yapışdırılması) müxtəlif ələqələndirici maddələr (əlif, zülali maddələr, selüloza nitrat

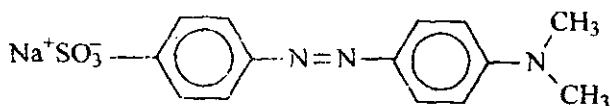
məhluları, qliftal və başqa sintetik qətranlar), köməyi ilə boya həll edilir, dispersləşdirilir və ya mexaniki paylaşıdırılır. Bu zaman cismin səthində boyanmış nazik təbəqə əmələ gəlir. Səthi boyamaq üçün istifadə edilən qarışığın tərkibinin əsas komponentləri rənglər və əlaqələndirici maddələrdən təşkil olunmuşdur ki, buna da əvvəldə yazdığımız kimi (rəngsazlar, nəşriyyat işçiləri, möhürləyicilər və s.) boya (kraska) deyirlər.

Rəngli naxış, gül, müxtəlif bəzəkləri parça üzərinə köçürmək üçün möhürləmədə suda həll olan boya və əlaqələndirici maddə (nişasta məhsulları, zülali maddələr və s.) qarışığından ibarət boyalardan istifadə olunur. Əlaqələndirici boyada müvəqqəti olub, boyanın lifə yapışmasından (fiksəsindən) sonra, lifdən yuyulmaqla kənarlaşdırılır. Tərkibində həllolmayan boyalar olan pigment möhürləmədə isə bu üsuldən kənar çıxma olur. Əlaqələndirici lifdə incə boyanmış təbəqə (plyonka) şəklində qalır.

Suda həll olmayan boyalara pigmentlər deyilir. Həll olan boyalara suda həll olmayan törəmələrini (duz və ya metallarla kompleks birləşmələrini) əlavə etməklə pigmentə çevirmək olur. Həll olan boyaların belə həll olmayan törəmələri lak adlanır.

Boyalar texniki təsnifatlarına görə bir çox siniflərə bölünürlər ki, bunların ən mühümləri aşağıdakılardır:

1. Turş (anion) boyalar. Üzvi turşuların suda həll olan duzlarını, əsasən sulfo-, az miqdar karbon turşuları və fenolların duzlarını təmsil edir. Ən çox sulfoturşuların natrium duzu şəklində olurlar. Neylonların, yun və ipəyin boyanmasında əsasən istifadə olunurlar. Bu boyalara metiloranji misal göstərmək olar:

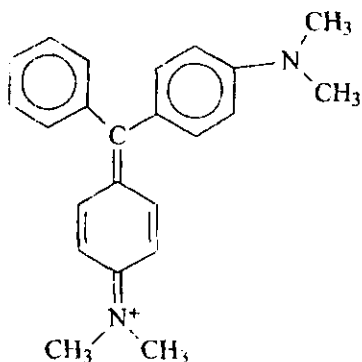


Turş boyaların suda məhluları dissosiasiya olunaraq rəngli anionlar əmələ gətirirlər. Kompensasiya olunan kationun çox hissəsi

Na, az miqdarı isə ammonium ionudur. Amfoter xarakterli – zülali və sintetik poliamid liflərə qarşı hərisdir. Onları turşu iştirakında suda məhlullarında tərkibindəki əsasi qruplarla (amin qrupu) duz əmələgətməklə boyayırlar. Liflərdə ion qüvvəsi hesabına tutulur. Sellüloz liflərə qarşı hərislikləri yoxdur.

2. Əsasi (kation) boyalar. Suda həll olan üzvi əsasların hidroxloridləri şəklində rəngli, kation qruplu duzlar olub, müsbət yük daşıyıcısı olaraq N və ya S atomları daşıyırlar. Bu boyalarda adətən dördlü ammonium qrupları vardır.

Suda məhlullarında rəngli kationlar əmələ gətirməklə dissosiasiya olunurlar. Kompensasiya edən anionlar adətən xlorid-, bisulfat- və oksalat anionlarıdır. Amfoter (zülali və poliamid) və turş (asetat, poliefir, poliakrilonitril və s.) xassəli liflərə qarşı hərisdirlər. Onların suda məhlullarında bu maddələrin molekullarında olan turşu qrupları ilə (karboksil və s.) duz əmələgətməklə boyayırlar. Boyalar liflərdə ion qüvvələri hesabına tutulub saxlanılır. Sellüloz liflərə hərislikləri yoxdur, amma onları sellüloz liflərə təxminən zəif turşu xassəsi verən (tanin və s. kimi rəngəqlər), fenol xüsusiyyətli (taninlər, sintetik oliqomer fenol qətranları və s.) maddələrlə işlədikdən sonra boyamaq olar. Əsasi boyalara kristallik bənövşeyini misal göstərmək olar:



Əsasən poliakrilonitril, çismən də yun və pambıq liflərin boyanmasında istifadə olunur. Lif boyaq maddə əlaqəsi ion tiplidir. Boyaq maddə kationu kətanın anion qrupları ilə duz

əmələ gətirir. Əsasi boyaq maddələr sellüloz liflərin boyanmasında tanin, K-antimoniltartarat kimi maddələrlə (rəngab kimi) işləmə lazımdır. Bu cür boyamalar artıq ömrünü başa vurmuşdur. İşığa və yumağa qarşı davamlılıqları azdır.

3. Rəngab boyalar. Rəngab sözü boyanı lifə birləşdirən (bərkidən) maddə və ya maddələr anlamını daşıyır. Bir çox təbii və sintetik boyaq maddələr bu sinfə aiddir. Bunlar turşu və ya əsasi xassəli funksional qruplar daşıyıb, heyvani və bitki mənşəli liflərlə davamsız birləşmələr əmələ gətirirlər. Buna görə də həm lifə, həm də boyaq maddələrinə eyni kimyəvi təsiri göstərən rəngab kimi maddədən istifadə edilir. Əvvəl lif rəngabla işlənilir, daha sonra lif ilə boyaq maddəsi suda həll olmayan birləşmə əmələ gətirməklə reaksiyaya girir. Beləliklə boyaq maddələrin lif tərəfindən tutulması möhkəmlənir.

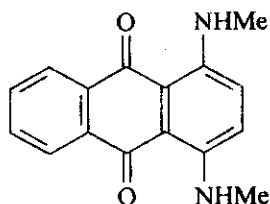
Rəngab olaraq suda həll olmayan hidrokisidlər əmələ gətirən ağır metalların duzları, məsələn, alüminium asetat, Al, Sn, Fe, Cr-un hidrokisid əmələgətirən duzları və s. istifadə edilir. Bu duzların kationları ilə boyaq maddə molekulları liflə suda həll olmayan kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Hal-hazırda yalnız xrom duzları yunları boyamaqda əhəmiyyət daşıyırlar.

Rəngab boyadan istifadə etməzdən əvvəl parçanı hər hansı bir rəngabla, məsələn zəylə işləyirlər. Rəngabsız boyalar liflərə assosiasiya olunmurlar. Sonra boyaq maddə istifadə edilir.

Rəngab boyalar sellülozaya kifayət qədər həssas deyildir. Sellülozanı metal duzlarla işləyib, həll olmayan kompleks-daxili birləşmələr əmələ gətirdikdən sonra pambıq üçün istifadə edilən aşılama boyaları ilə boyanılır. Turşu qruplarının olması nəticəsində zülali liflərə (turşu rəngab boyaları) bərkidilir.

Zülali liflərlə turş qrupların olmasından turş aşılama boyalarla boyamaq hərisliyi vardır. Belə ki, metallarla kompleks əmələgətməkdə yalnız boyaq molekulları deyil, həmçinin liflərdə olan zülali maddənin molekulları da iştirak edir. Turşu rəngab boyaları zülali liflər tərəfindən həm boyalif ion rəbəsi ilə, həm də boyametal-lif kordinasiya rəbətələri ilə tutulurlar.

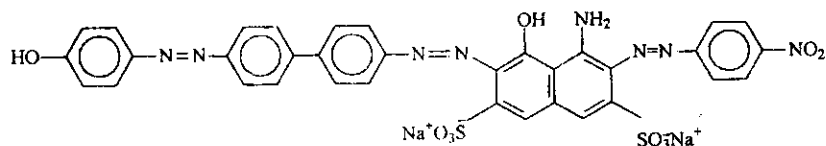
Rəngab boyalara alizarini misal göstərmək olar:



4. Birbaşa (substantif) boyalar. Sulfo turşuların, bəzən də karboksilli turşuların üzvi törəmələrinin suda həll olan qələri duzlarıdır. Quruluş cəhətdən birbaşa və turşu boyaq maddələr arasında kəskin fərq yoxdur. Boyama şəraitindən asılı olaraq fərqlənirlər. Birbaşa boyaq maddələr əvvəlcədən heç bir hazırlanma görülmədən həll edilmiş məhluldan sellüloz və ya yun materiallara çəkilirlər. Liflə heç bir kimyəvi rabitə əmələ gətirmədən onu boyayırlar.

Bir başa boyalar suda məhlullarında güclü assosiasiya qabiliyyətinə malik rəngli anionlar əmələ gətirməklə dissosiasiya olunurlar. Adətən kompensasiya edən natrium kationu, az miqdar isə ammonium kationudur. Sellüloza liflərinə (pambıq, ipək, regenerasiya olunmuş sellüloza liflərindən – viskoz, misammonyak və s.) hərislikləri vardır və onları suda məhlullarında elektrolitlər iştirakında boyayırlar. Birbaşa boyalar sellüloza liflərinə duzlar şəklində hoparaq, hidrogen rabitələri və Van-der-Vaals qüvvəsi hesabına tutulurlar. Amfoter xassəli liflərə qarşı da (yun, təbii ipək, dəri və s.) hərisdirlər.

Onlar turşu iştirakında suda məhlullarında anion şəklinə keçərək ion rabitələri hesabına tutulurlar. Bu boyalarla boyama zamanı lifləri rəngəblə işləməyə ehtiyac yoxdur. Bu boyalara birbaşa yaşıl B-ni (pramoy zelyoniy B) misal göstərmək olar:



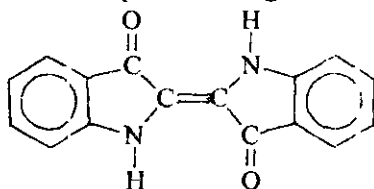
Birbaşa yaşıl B

5. Fəal (aktiv) boyalar. Rəngləmə vaxtı asan ayrılan və ya asan qırılan kimyəvi rabitəli, mütəhərrik atom və ya funksional qrupu olan, suda həll olan üzvi turşuların və ya əsasların duzlarını təmsil edir. Rənglənən materiallara hərisliyi yoxdur. Aktiv atom və ya qrupların ayrılması və ya aktiv rabitələrin qırılması hesabına boyanan maddə ilə əmələ gətirdiyi kovalent rabitə nəticəsində birləşir. sellüloza, zülali və bəzi sintetik liflərin boyanmasında istifadə olunur.

6. Kub boyalar. Kub destillə aparmaq və ya maye qaynatmaq üçün iri qazan deyilir. Kub boyalar karbonil qruplu, suda həll olmayan boyaq maddələrdir. Reduksiya olunmaq qabiliyyətinə malik olub, reduksiya olunan zaman qələvi mühidə həll olan, sellüloza liflərinə həris olan boyaları təmsil edir.

Kub boyaları reduksiya edilib suda həll olan hala gətirilməklə kətanın üzərinə çəkilir. Daha sonra yenə də oksidləşmə ilə həll olmayan hala çevrilir. Reduksiyaedici kimi qələvi mühidə natriumdisulfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidləşdirici kimi isə hava oksigenindən istifadə edilir. Əsasən sellüloza liflərinin boyanmasında istifadə edilir. Zəif qələvi mühidə, yumşaq şəraitdə reduksiyası mümkün olan bəzi kub boyalar zülali lifləri boyamaq üçün də tətbiq olunur. Kub boyalar boyama zamanı çox sürətli boyamaları ilə xarakterizə olunur.

Kub boyalarına indiqonu misal göstərmək olar:



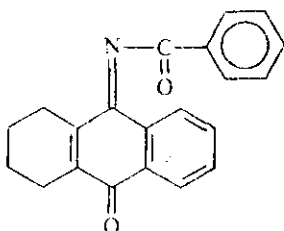
Reduksiya zamanı boyaq maddə molekulundakı keto qrupu reduksiya olunaraq enol formaya keçir. Bunlardan birincisi xromofor, ikincisi isə auksoxrom xassə göstərir. Bu səbəbdən də kubda reduksiya hadisəsi az və ya çox rəng dəyişməsi baş verir. İndiqodan pambıq parçaları boyamaq üçün istifadə olunur. Son vaxtlar ona tələbat daha da artmışdır. Ondan cins (iş paltarı) tikmək üçün istifadə olunan parçaların göy rəngə boyanmasında istifadə olunur. Bu məqsədlə təbii mənbəli indiqo

hələ qədimdən istifadə olunurdu.

7. Kükürtdlü boyalar. Tətbiq üsuluna görə analogi olaraq özlərini kub boyaları kimi aparıb, suda həll olurlar. Amma kub boyalarından fərqli olaraq onların reduksiyası güclü qələvi mühitdə natrium sulfid məhlulu vasitəsi ilə aparılır. Yalnız sel-lüloza liflərinin boyanmasında istifadə edilir.

8. Dispers boyalar. Suda zəif həll olan, bu səbəbdən də suda dispers halında tətbiq olunan bəzə maddələrdir. Suda dispers halında hidrofob lifləri (asetat, sintetik və s.) rənglə-mək üçün işlədilir.

Boyanın hidrofob diffuziya yolu ilə lifə köçürülməsi baş verir, bərk məhlul əmələ gətirməsi ilə boyanma prosesi başa çatır. Onlar kolloid sulu dispers şəklində tətbiq edirlər. Bu boyalara dispers qırmızı -9-u misal göstərmək olar.



Dispers qırmızı - 9

Dispers boyalar əsasən poliefir lifləri boyamaq üçün isti-fadə edilir. Bəzən poliamid və akril lifləri də boyayırlar.

9. Metal-kompleks bəzə maddələr. Məlum qruplara ma-lık bəzi azobəzə maddələrdə metal ionlarının kompleks əmə-ləgətirməsi ilə yaradılan bəzə maddələrdir. Kompleks əmə-ləgəlmədə azo qrupu rol oynayır. Metal kationu olaraq Co, Cr, Cu və Ni ionları istifadə olunur. 1:1 və 1:2 metalkompleks bəzə maddələr olmaqla iki yerə bölünürlər.

Xrom kompleksi daha çox yun, poliamid, mis kompleksi isə pambıq və dəri boyamaqda istifadə edilir. Işıq və yumağa qarşı həssaslıqları yüksəkdir.

10. Üzvi həlledici mühitində həll olan bəzə maddələr.

Bunlara yağlarda, spirtlərdə, asetonda və s. üzvi həlledicilərdə həll olan boyalar daxildir. Uyğun üzvi maddələrdən karbohidrogenləri, mumları, piyləri, spirtləri və s., tərkibində sintetik lif olan maddələri, plastik kütlələri, rezini boyamaq üçün istifadə edilərək, suda həll olmayan boyaları (hərəcinin piqmentləri) təmsil edir.

11. Piqment boyalar (Xüsusi piqmentlər və laklar). Suda həll olmayan boyaları (piqmentləri) və ya həll olan boyaların (lakların) həllolmayan nümayəndələrini təmsil edir. Rəngsaz və nəşriyyat boyalarının və parçalar üzərinə piqment möhürləri vurmaq üçün lazım olan boyaların hazırlanmasında, həmçinin rezinləri, plastik kütlələri, kağızı və karıncaş səthlərini boyamaq üçün və s. məqsədlərlə istifadə edili. Rənglənmə prosesi rənglənəcək materiallarda, onların məhlullarında və ya bilavasitə boyanacaq materiallarda dispersləşmə və ya mexaniki paylanma yolu ilə başa çatdırılır.

12. Həll olmayan boyaların (piqmentlərin) qismən həll olan nümayəndələri. Bu növ boyalara:

kubozollar – kub boyaların həll olan nümayəndələri;

tiozollar – kükürtlü boyalar həll olan nümayəndələri;

alisanlar və ya sianallar – ftalosian boyaların həll olan nümayəndələri;

neokotonlar və azozollar – həllolmayan azoboyaların həll olan nümayəndələri daxildir.

Bu boyalar rəngləmə proseslərini asanlaşdırmaq, rənglərin keyfiyyətini yüksəltmək və onların tətbiq sahələrini genişləndirmək məqsədi ilə istifadə olunur. Birbaşa həll olan əsasi və turş boyaların xassələrinə malikdirlər və məlum üsullarla sulu məhlullarında lifləri boyayırlar. Boyadıqdan sonra lif üzərində başlanğıc həll olmayan boyalara və ya başlanğıcdan fərqli olan həll olmayan törəmələrinə çevrilərək mater alda həll olmadan bərkilyirlər.

13. Boyanan materiallarda əmələ gəlmiş boyalar. Bunlara azogenlər, oksidləşdirici boyama üçün komponentlər, kubogenlər, ftalosianogenlər kimi həll olmayan boyalar daxildir. Bu növ boyalar aralıq məhsullar olub, rənglənən materialların

boyanması zamanı bilavasitə boyanan materialda sintez olunur. Rənglənən materiallara həll olmadan berkiyirlər.

3.3. Boyaların keyfiyyətinə görə təsnifatı

Boyanmış materialların (əşyaların) istifadəsi zamanı müxtəlif fiziki-kimyəvi təsirlərə qarşı kifayət qədər davamlı olub, işığın təsirinə, yumağa, ütülənməyə, tərlənməyə, sürtünməyə, kimyəvi təmizlənməyə, üstüyə və s. təsirlərə qarşı davamlılığı ilə seçilən boyanmış maddələr texniki əhəmiyyət daşıyır. Həmçinin boyanmış materialların qələvilərə, aktiv xlorə, hipoxlorit kimi ağardıcılara, dönməyə, buxara, tozalmaya və s. işləmələrə qarşı, həmçinin toxuculuq məmulatları, rezin məmulatların vulkanlaşmaya qarşı davamlılıqları ilə də boyaların keyfiyyətləri müəyyən edilir.

Boyaların işığa qarşı davamlılıqları 8 ballı şkala ilə qiymətləndirilir:

8-maksimum davamlı;	4-kafi
7- əla;	3-mülayim, orta;
6 - çox yaxşı;	2- aşağı;
5- yaxşı;	1-pis.

Digər bütün təsirlərə qarşı boyaların davamlılığı 5 ballı şkala ilə qiymətləndirilir:

5- calarlar dəyişmiş;	2- zahiri görünən qədər dəyişir;
4- çox zəif dəyişir;	1-həddindən çox dəyişir.
3- kifayət qədər dəyişir;	

Bəzi təsirlərə, o cümlədən yaş işləmələrə və s. təsirlərə, həmçinin boyanmış materiallardan boyanmamış materiallara keçməsi xüsusiyyətinə görə də boyalar 5 ballı şkala ilə qiymətləndirilir:

5- boyamır, rəngləmir;
4- çox zəif rəngləmə baş verir;
3- hiss olunan qədər rəngləmə baş verir;
2-güclü boyama baş verir;
1- dərindən boyama baş verir.

Rənglərin davamlılığı yalnız boyaların kimyəvi təbiətindən deyil, həm də boyanan materialdan, boyanın qatılığından, boyanma üsulundan və s. amillərdən asılıdır. Belə ki, pambıq liflərində işığa qarşı davamlılığı zəif olan bəzi əsasi boyalar, poliakrilonitril liflərində işığa qarşı olduqca davamlı xassə göstərirlər. Eyni zamanda boyanın rəngləmədə miqdarı nə qədər az olarsa onda rənglənmiş materialların yumağa və sürtünməyə qarşı davamlılığı o qədər də az olur. Boyanın qatılığı artdıqca boyanmış materialların işığa qarşı davamlılığı yüksəlir.

3.4. Boyaların kimyəvi təsnifatı

Boyalar haqqında yuxarıda göstərdiyimiz bütün təsnifatlar onlar haqqında bu və ya digər sahələrdə əldə edilmiş biliklərin qısa ifadəsidir.

Hələ qədimdə istifadə olunan boyalar az olduğuna görə və onların kimyəvi təbiəti haqqında yetkin, dəqiq məlumatlar olmadığı bir zaman, boyaların təsnifatı onların mənşəyinə əsaslanırdı. Məsələn, mineral, bitki və heyvan mənşəli boyalara bölünürdülər.

Üzvi kimyanın müstəqil bir elm sahəsinə ayrılması, üzvi maddələrin quruluşlarının öyrənilməsi, rəngin əmələ gəlməsinin xromofor-auksoxrom nəzəriyyəsinin yaranması ilk dəfə üzvi boyaların tipik xromoforlara görə təsnifatlarının yaranmasına səbəb oldu. Bu təsnifata görə boyalar:

- nitroboyalar;
- nitrozoboyalar;
- azoboyalar;
- azometin boyalar;
- politsikloketon boyaları və s. siniflərə bölünürdü.

Anıma rəngliliyin bütün səbəblərini xromofor anlayışlara görə izah etməyin mümkün olmadığı boyaların təsnifatında da özünü göstərdi. Boyaları xromoforlara görə siniflərə bölməklə yanaşı, onları kimyəvi quruluşlarına görə də siniflərə bölmək məcburiyyəti yarandı. Beləliklə triarilmetan, indiqoid, amino-antraxinon və s. boyalar sinfi aşkar olundu. Bu prinsiplər ki-

fayət qədər hərtərəfli olmadığına görə, bəzi sinif boyaların təsnifatı alınma, tətbiq sahələrinə və benzerliyinə görə birləşdirildi. Bu əlamətlərinə görə kükürlü boyalar sinfi ortaya gəldi.

İlk qədim kirayəvi təsnifatların bir neçə müxtəlif prinsiplərə əsaslandığına baxmayaraq, onlar geniş yayılmış və əsas xüsusiyyətlərinə görə son illərə qədər saxlanılmışdır.

Daha ardıcıl təsnifat A.E.Poray-Koşiç tərəfindən rəngliliyin xinoid nəzəriyyəsinə əsasən yaranmışdır. O, boyalara xinonların törəmələri kimi baxaraq onları aşağıdakı qruplara ayırmışdır:

- xinon (əvvəlki təsnifatlarda onlara antraxinon, indiqo, oksiketon boyaları aid edilirdi);
- xinoksin (ritrozo- və nitroboyalar);
- xinonhidrazon (azoboyalar);
- xinonimin (xinonimin və kükürlü);
- metilənxinon (arilmetan və ftalosiani) və s.

Kimyəvi rabitələrin təbiətinin müasir izahına və molekulların quruluşuna əsaslanaraq, üzvi birləşmələrin rənglilik nəzəriyyəsinin əsas vəziyyətlərinin işlənilməsi, üzvi boyaların yeni təsnifatının yaranmasına səbəb oldu. Boyalar bu təsnifata görə xromofor sistemin ümumi əlamətlərinə görə siniflərə bölündü. Bu təsnifatda xromofor sistemin mürəkkəbləşmə ardıcılığı əsas götürülmüşdür.

1. Karbon-karbon ikiqat rabitəli qoşulmuş açıq və ya qapalı sistemlər sadə xromofor sistemlər qəbul edilmişdir. Bu təsnifata görə karbon-karbon qoşulmuş sistemlərdən ibarət olan polimetin boyaları birinci yerdə durur.

2. Xromofor sistemlərinin mürəkkəbliyinin artmasına görə növbəti yerdə politsiklik xinonlar durur. Bunlar karbonil qrupu şəklində yalnız elektroakseptor əvəzləyiciləri olan qapalı karbon-karbon qoşulmuş sistemlərdir.

3. Sonra isə tərkibində həm elektrodonor, həm də elektroakseptor qrupları olan qapalı qoşulmuş sistemli nitro- və nitroboyalar aiddir.

4. Daha çox mürəkkəb xromofor sistem mərkəzi karbon

atomu ilə birləşmiş qoşulmuş qapalı arilmetan boyalarıdır.

5. Xromofor sistemin sonrakı mürəkkəbləşməsi qoşulmuş sistemlərin əmələgəlməsində heteroatomların iştirakıdır. Buna misal qoşulmuş zəncirlə qapanmış sistemin mərkəzində azot atomu olan arilamin boyalarıdır.

6. Mürəkkəbliyinə görə sonra azometin və azoboyalar yerləşirlər. Bu boya molekullarının qoşulmuş zəncirinə ikiqat azot-karbon və ya azot-azot rabitələri daxil olan birləşmələrdir.

7. Mürəkkəb sistemli antraxinon boyaları da bu təsnifata daxildir. Antaxinon boyaların qoşulmuş arilamin və arilmetil qruplarının arasında heteroatom yerləşir.

Bütün yuxarıda göstərilənlər nəzərə alınaraq, son zamanlar boyalar aşağıdakı kimyəvi təsnifata ayrılırlar:

1. Polimetin boyaları.
2. Politsikloxinon (antron) boyaları.
3. Nitrozo- və nitroboyaları.
4. Arilmetan boyaları.
5. Antraxinon boyaları.
6. Arilamin boyaları.
7. Azometin boyaları.
8. Azoboyalar.
9. Formazan boyalar.
10. İndiqoid boyaları.
11. Tiazol boyaları.
12. Antraxinonheterotsiklik boyaları.
13. Antroheterotsiklik boyaları.
14. Perinon boyaları.
15. Makroheterostiklik boyalar.
16. Flüoressent (optiki) boyalar.

Bu boyalar haqqında ətraflı məlumat kitabın gələcəkdə nəzərdə tutulmuş II hissəsində yazılacaqdır.

IV FƏSİL

ÜZVİ KİMYA LABORATORİYALARINDA ÜMUMİ İŞLƏMƏK QAYDALARI

Tədqiqatçının qarşısında duran əsas məqsəd, tələb olunan üzvi maddəni, iqtisadi səmərəliliyi nəzərə alınmaqla ucuz, təmiz və yüksək çıxımla sintez etməkdir. Sintez bir mərhələli və çox mərhələli ola bilər. Əgər sintez birmərhələli olarsa, onda lazım olan maddənin əldə edilməsi asan başa gəlir. Amma bəzi maddələrin alınması üçün çox mərhələli sintezlər tələb olunur. Bu zaman sonuncu maddənin fərdiləşdirilməsi çətinləşir. Ona görə lazım olan saf boyaq maddəsini sintez etmək üçün xüsusi şəraitin seçilməsi çox vacibdir. Bunun üçün hər şeydən öncə laboratoriyada səliqəli işləmək, metodikanın tələblərinə və təhlükəsizlik qaydalarına əməl etmək lazımdır.

4.1. Üzvi kimya laboratoriyalarında təhlükəsizlik qaydaları

İşi yerinə yetirən zaman laboratoriyada iki nəfərdən az adam olmamalıdır.

İşi yerinə yetirən şəxs texniki və yanğın təhlükəsizliyi qaydalarını bilməlidir.

Laboratoriyada qida qəbul etmək, siqaret çəkmək və kimyəvi qabdan su içmək qəti qadağandır!

Hər bir işçi yanğına qarşı tətbiq olunan ləvazimatın yerini və ondan istifadə olunma qaydalarını bilməlidir.

İşə başlamazdan əvvəl, istifadə olunan və alınan maddələrin xassələrini öyrənməli və təhlükəsizlik qaydalarını bilmək lazımdır.

Çirkli qablarda təcrübə aparmaq qadağandır. İşi yerinə yetirəndən sonra qablar kimyəvi təmiz yuyulmalıdır.

İşləyən qurğuları və cihazları nəzarətsiz qoymaq olmaz.

İşi yerinə yetirən zaman tələb olunan fərdi müdafiə qaydalarına əməl olunmalıdır.

Maddələrin dadına baxmaqla yoxlanılması qadağandır.

Qızdırılan hər hansı maye olan kolbaya doğru əyilmək olmaz!

Üstündə adı və ya formulu olmayan qabdakı maddədən istifadə etmək qəti qadağandır.

Maddəni əl ilə hava axını yaratmaqla ehtiyatla iyləmək olar.

Təcrübə qurtardıqdan sonra iş yerində səliqə yaratmalı, qazı, suyu və elektrik cihazlarını şəbəkədən ayırmaq lazımdır!

Qaz lampalarını yanlı və elektrik cihazlarını şəbəkəyə qoşulu vəziyyətdə saxlamaq olmaz!

Turşu, qələvi qalığını, asan alışan və ya yanğın törədən maddələri, həmçinin, kağız, kibrit, qum və başqa bərk maddələri su axaclarına atmaq qadağandır!

Ağzı bağlı qablarda mayeləri qızdırmaq qəti qadağandır. Bundan ötrü xüsusi avtoklavlardan istifadə olunur.

Laboratoriyada işləyən hər kəs yardım üçün dərmanların və ləvazimatların harada olduğunu bilməli və ilkin yardım göstərməyi bacarmalıdır.

Göstərilən qaydalara qabaqcadan əməl etməklə, bədbəxt hadisələrin qarşısını almaq olar.

Tez alışan maddələrlə işləyən zaman qaz lampaları və açıq elektrik qızdırıcılarından istifadə olunmamalıdır. Belə maddələrlə işləyən zaman su və ya hava hamamından, bağlı qızdırıcılardan istifadə etmək lazımdır. Laboratoriyalarda çox işlənən dietil efiri və digər təhlükəli maddələrlə ehtiyatlı davranmaq lazımdır. Dietil efirini qabaqcadan, başqa yerdə qızdırılmış su hamamında qovurlar. Dietil efiri və ona bənzər maddələrdə işləyən zaman laboratoriyada qaz lampalarını və açıq elektrik qızdırıcılarını mütləq söndürmək lazımdır. Tez alışan mayələr (TAM) qalın divarlı şüşə qablarda, asbest döşənmiş dəmir şkaflarda, istilik mənbələrindən uzaqda saxlanmalıdır. Laboratoriyada TAM-ın ümumi miqdarı bir günlük tələbatdan artıq olmamalıdır. TAM-la işlədikdən sonra, istifadə edilmiş qurğulunu sökən zaman ətrafdakı qaz lampalarını və açıq elektrik qızdırıcılarını söndürmək lazımdır.

Qələvi metallarla və kalsium karbidlə işləyərkən su ilə

təmasda olmaq partlayışa səbəb ola bilər. Partlayışlar vakuum qurğularında, avtoklavlarda, bağlı ampulalarda, təzyiqin artması nəticəsində, həmçinin nitrobirləşmələrin, diazobirləşmələrin, peroksidlərin və s. maddələrin sintezində baş verə bilər. Bütün bu işləri yerinə yetirən zaman mühafizə eynəklərindən istifadə etmək lazımdır. Qələvi metallarla işləyən zaman xüsusi hazırlanmış quru alətlərdən istifadə etmək lazımdır. Qələvi metalları kerosin altında kəsib, kerosində oksidləşmiş hissələrindən təmizləyib, susuz benzol və ya efirdə yuyub, sonra imkan daxilində tez çəkib istifadə etmək lazımdır. Metalın artığı spirt vasitəsilə zərərsizləşdirilir.

Turşu və qələvilərlə işləyən zaman daha ehtiyatlı olmaq lazımdır. Zəif turşu, hətta, sirkə turşusu belə gözə düşdükdə görmə qabiliyyətinin itirilməsinə səbəb ola bilər. Bu bu baxımdan qələvilər və ammonyak daha təhlükəlidir. Ona görə turşu və qələvilərlə işləyən zaman rezin əlcəkdən və mühafizə eynəklərindən istifadə olunmalıdır. *Turşunu durulaşdıran zaman, onu zəif şurnaqla, qarışdıraraq-qarışdıraraq suya əlavə etmək lazımdır!* Qələvini əski parçası ilə örtükdən sonra xırdalamaq lazımdır. Qələvi başa düşərsə tükün tökülməsinə səbəb ola bilər.

Vakuum qurğularında işləyən zaman mütləq qoruyucu torndan və ya örtükdən istifadə olunmalıdır. Distillə zamanı isə mütləq mühafizə eynəklərindən istifadə olunmalıdır.

Üzvi kimya laboratoriyalarında kətan parçadan tikilmiş xalatdan istifadə olunmalıdır. Sintetik materiallardan hazırlanmış xalatlardan istifadə qadağandır.

4.2. Zədələr və zəhərlənmələr zamanı ilk yardımlar

Adi yanıqlar zamanı yanan yeri zəif kaliumpermanqanat məhlulu və ya etil spirti vasitəsilə dəfələrlə yumaq lazımdır. Dəriyə turşu düşdükdə güclü ilıq su axını ilə 10-15 dəqiqə yuyub, sonra natrium hidrokarbonatın 3%-li məhlulu ilə isladib, yenidən su ilə yumaq lazımdır. Dəridə qələvi yanıqları əmələ gəldikdə əvvəl su ilə yuyub, sonra 3%-li sirkə turşusu məhlulu ilə isladib, yenə su ilə yumaq lazımdır. Bədən üzvlə-

rinə suda həll olmayan üzvi maddə düşdükdə onu həll olduğu üzvi həlledici ilə, sonra spirtlə yuyub, vazelinlə (kremlə) yağlamaq lazımdır.

Siniq və çıxıqlar zamanı ağrını azaltmaq və daxili qanaxmanı kəsmək üçün həmin yeri bərk sarıyıb, üstünə buz qoyulur. Dəri zədələndikdə, xüsusən də laboratoriyada işlədilən qablar kəsdikdə, daha tez ilkin yardım göstərmək lazımdır. Bu zaman kəsilən yer şüşə qırıntılarından mümkün qədər təmizlənməli, qanaxmanı dayandırmalı, yaranın ətrafını təmizləməli və antiseptik maddələrlə yaranın kənarları işlənilməlidir. Onların yaranın daxilinə düşməsinə yol vermək olmaz. Qanaxma olarsa, hidrogen peroksidin 3%-li məhlulu, dəmir (III) xloridin sulu məhlulu bilavasitə yaraya daxil edilir. Sonra steril bintlə möhkəm bağlayıb, tibb mərkəzinə müraciət etmək lazımdır.

Elektrik zədələri aldıqda, həkim gələnə qədər zərər çəkənmə sakitlik və təmiz hava axını yaratmaq lazımdır. Zərərçəkən heç bir artıq hərəkət etməməlidir. Nəfəsin və ürəyin fəaliyyəti pozulduqda, zərərçəkən müntəzəm və yaxud ümumiyyətlə nəfəs almırsa, mütləq süni tənəffüs etmək lazımdır.

Bromla işləyərkən onun buxarları ilə nəfəs almaq, brom buxarlarının gözə dəyməsinə yol vermək olmaz. Dəriyə brom düşdükdə spirtlə yuyub, tiösulfat məhlulu ilə işləyib, sonra qliserin və ya yanq məlhəmlərin tənizə hopdurub, dərinin üzərinə qoymaq lazımdır.

Zəhərli maddələrlə, hidrogen sianidlə onun duzları ilə, fosgenlə, dimetilsulfatla, xlorla, bromla, dərn qazı ilə, azot oksidləri ilə, turşuların xlor anhidridləri ilə işləyən zaman çox ehtiyatlı davranmalı. Bu zaman sorucu şkaflarla təmin olunmuş xüsusi otaqlarda işləmək lazımdır.

4.3. Üzvi maddələrin xromatoqrafiya üsulu ilə ayrılması

Üzvi maddələrin xromatoqrafiya üsulu ilə ayrılması ilk dəfə 1903-cü ildə rus alimi M.S.Svet tərəfindən işlənmişdir.

Dinamik şəraitdə qazlar, müxtəlif buxarlar, mayələr və həll olmuş maddələr qarışığının udulma (adsorbsiya) üsulu ilə

ayrılması *xromotoqrafiya* adlanır.

Bu üsul maddələrin iki faza arasında paylanma əmsallarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Adsorbsiya olunan maddənin polyarlığı artdıqda, onun polyar adsorbentlə əlaqəsi güclənir. Ona görə polyar maddəni az polyar həlledicidə həll edib, adsorbent üzərinə əlavə etmək lazımdır. Aktiv adsorbent ilə məhlulda olan maddələr arasında qarşılıqlı fiziki-kimyəvi təsirdən asılı olaraq xromotoqrafiya üç əsas qrupa bölünür: *adsorbsiya*, *paylayıcı*, *iondəyişdirici xromotoqrafiya*.

Adsorbsiya xromotoqrafiyası adsorbentin səthinə (alüminium, maqnezium, kalsium, dəmir (III) oksidlər, maqnezium sulfat, karbonat, kalsium hidroksid, karbohidratlar, silikagei, alümogel, aktivləşmiş kömür və s.) həll olmuş maddənin hopmasına əsaslanmışdır. Neytral və əsasi xassəli məhlulların ayrılmasında aktivləşdirilmiş alüminium oksiddən, turşu xassəli məhlulların ayrılmasında isə silikageldən istifadə olunur.

Paylanma və ya absorbsiya xromotoqrafiyası maddələrin müxtəlif polyarlıqlı biri hərəkətsiz, digəri isə hərəkət edən iki qarışmayan maye faza arasında paylanma prosesinin çoxlu sayda təkrarlanmasına əsaslanmışdır. Amma bu maye fazalardan biri bərk daşıyıcıya (sorbentə) hopdurulur. Bu prosesdə adsorbsiya və desorbsiya mühüm rol oynayır.

İondəyişdirici xromotoqrafiya həlledicidə həll olmuş tədqiq olunan maddələrin sorbentin yüklənmiş qrupları ilə ion birləşmələri əmələ gətirmələrinə əsaslanmışdır. Belə ionogen qruplardan anionilərdəki əsasi ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$) və kationitlərdəki turşu ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) xassəli qrupları göstərmək olar.

4.3.1. Xromotoqrafiyanın tətbiq dairəsi

Xromotoqrafiyanın tətbiqi üzvi kimyada, xüsusən təbii birləşmələr və boyaq maddələr kimyasında əhəmiyyətli dərəcədə inkişafa səbəb olmuşdur. Çünki, çox vaxt, qədimdən kimyaçılara bəlli olan fraksiyalı distillə, kristallaşdırma, sublimasiya və s. üsullarla qarışıqların bir-birindən ayrılması mümkün olmur.

Xromotoqrafik üsullar aşağıdakı problemləri həll edir:

–maddələrin fərdiləşdirilməsi və onlar arasında nisbətin müəyyən edilməsi;

–preparativ məqsədlə mürəkkəb qarışıqların ayrı-ayrı komponentlərə ayrılması;

–maddələrin bircinsliyinin və təmizliyinin yoxlanılması;

–maddənin qarışıqlardan təmizlənməsi;

–duru məhlullardan və ya qarışıqlardan bərk maddələrin ayrılması;

–reaksiya gedişinə nəzarət və s.

Son zamanlar xromotoqrafiya üsulu maddələrin bir sıra fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənmək üçün də tətbiq olunur:

–xromotoqrafik zolaqların nisbi hərəkət sürətlərini;

–maddələrin adsorbsiya sırasında vəziyyətini;

–udulma istiliyini;

–udulma izotermi və s.

Bu xassələrdən bir çoxu maddələrin mühüm fiziki xüsusiyyətləri və molekul quruluşları ilə əlaqəlidir. Bu xüsusiyyətləri təyin etmək üçün xromotoqrafiyadan da istifadə olunur.

Ayrılan qarışığın aqreqat halından asılı olaraq xromotoqrafiya *maye*, *qaz* və *qaz-maye* xromotoqrafiyasına ayrılır.

Qaz-maye və qaz xromatoqrafiyası xüsusi cihazlarla həyata keçirilir. Adsorbentlə doldurulmuş borularda (kolonkalarda) yüksək temperaturda, qaz daşıyıcıların köməyi ilə, növbə ilə fərdi maddələr ayrılır və xüsusi detektor vasitəsilə diaqram şəklində kağız üzərində qeyd olunur. Alınan piklərin sahələrinə əsasən qarışıqdakı maddələrin miqdarı hesablanıb müəyyən edilir (bax [9]).

Bərk və maye halında olan üzvi maddələr qarışığını əsasən kolonka və ya müstəvi (nazik təbəqəli) xromotoqrafiya üsulu ilə ayırırlar. İşin yerinə yetirilməsi baxımından bu üsullar bir-birindən fərqlənirlər.

Adsorbent ilə doldurulmuş kolonkadan maddə qarışıqları məhlulla buraxıldıqda kolonkanın hündürlüyünə görə paylanma baş verir. Əgər maddələr rənglidirsə, onda kolonkanı rəng-

lərin sayına görə hissələrə bölüb, adsorbentin müvafiq təbəqələrindən ekstraks ya yolu ilə maddələri ayırmaq olar. Ayrılma zamanı rəng əmələ gəlmirsə, xüsusi rəngləyici maddə əlavə etməklə və ya ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə aşkarlama aparmaq lazımdır. Ayrılma *şaquli*, *elyuyent* və ya *sıxışdırma* üsulu ilə aparılır.

Maddə nə qədər asan adsorbsiya olunarsa, kolonkada və ya adsorbentin səthində hərəkət sürəti o qədər az olar. Ona görə də qarışıqların ayrı-ayrı komponentləri adsorbent içərisində və ya səthində müxtəlif sürətlə hərəkət edir. Xromotoqrafiya prosesində maddə nə qədər çətin adsorbsiya olunursa, kolonkada onun hərəkət sürəti o qədər yüksək olur.

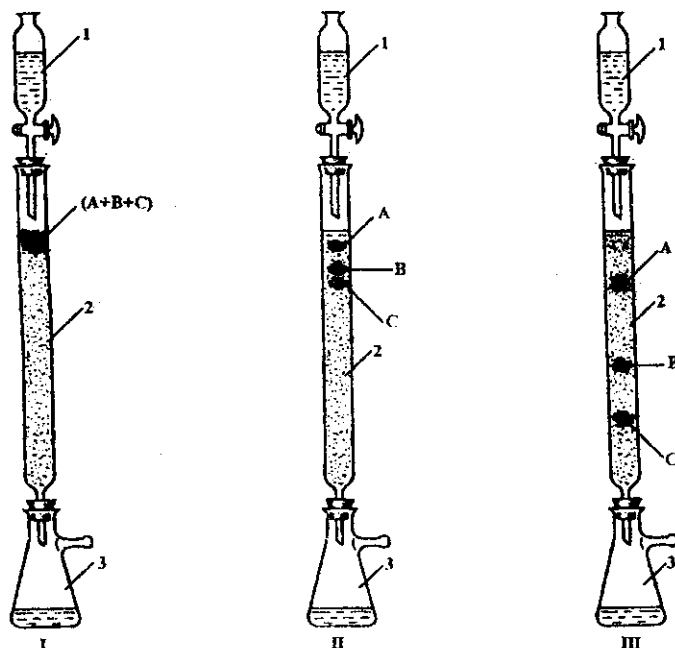
Şaquli üsulla maddə qarışıqlarının ayrılması zamanı asan adsorbsiya olunan maddə kolonkanın üst hissəsinə toplanır. Məhlulun kolonkadan keçmiş ilkin hissəsində isə adsorbsiyaya az meyilli maddə olur. Bu üsulla maddələri az miqdar qarışıqlardan təmizləmək olur. Adsorbent təcrübi yolla seçilir.

Elyuyent üsulu – maddə qarışığı məhlulunu kolonkadan buraxdıqda onların sorbent üzərinə adsorbsiyasına əsaslanır. Adsorbsiya qabiliyyətinə görə maddələrin zonalarə paylanması baş verir (şəkil 13). Sonra kolonkanı təmiz həlledici ilə (elyuyentlə) yuyur, bərabər hissələrə ayırır, silufolda yoxlayır, eyni hissələr birləşdirilir, elyuyent qovulduqdan sonra qalıq fiziki kimyəvi üsullarla analiz edilir.

4.3.2. Kağız üzərində xromotoqrafiya

Kağız üzərində xromotoqrafiya mikrometoddur. Hərəkət etməyən faza daşıyıcısı kimi xüsusi süzgəc kağızı, təmiz sellülozadan istifadə olunur. O, çox təmiz və bərabər sıxlıqda olmalıdır. Xüsusi növ kağızlar qalınlığına və hopduruculuq qabiliyyətlərinə görə fərqlənilir. Hərəkət etməyən faza bir çox hallarda sellülozada olan sudur. Həmçinin kağız üzərində hərəkət etməyən faza başqa həlledicilər də məsələn, silikon və parafin yağı, petroleyn efiri və s. ola bilər. Maddə kağızın üzərinə müəyyən nöqtədə şəklində əlavə edilir (çıxış nöqtəsi). Hə-

rəkət edən fazanın hərəkəti nəticəsində ayrılma baş verir. Kağız xromatoqrafiyası tətbiq olunan bütün həlledicilərin buxarları ilə (n. ş.) doymuş bağlı qabda aparılır.



Şəkil 13. 1-Damcı qırı, 2-kolonka, 3-qəbuledici ilə təmin edilmiş qurğuda A+B+C maddə qarışığının xromatoqrafik ayrılma mərhələləri. I-başlanğıc; II-aralıq; III-son.

Xromatoqrafiyada maddə ləkələrinin vəziyyəti ləngimə (yubanma) faktoru R_f -in (Ratio of Fronts – frontların nisbəti) qiyməti ilə müəyyən olunur:

$$R_f = \frac{\text{Çıxış nöqsindən maddə ləkəsinin ortasına qədər olan məsafə}}{\text{Çıxış nöqsindən həlledicinin çatdığı sərhəddə qədər olan məsafə}}$$

Hər maddə üçün R_f -nin qiyməti fərqlidir. Bu qiymət bir

çox maddələr üçün xüsusi cədvəllərdə verilmişdir və maddələrin fərdiləşməsində istifadə oluna bilər. R_f -in qiyməti əhəmiyyətli dərəcədə temperaturdan, həlledicidən, kağızın keyfiyyətindən asılıdır. İstifadə olunmuş kağızdan çox çətinliklə təkrar istifadə edilir. Bəzən kağızı sirkə anhidridi ilə işləməklə modifikasiya edirlər. Bu zaman sellülozanın hidroksil qrupu mürəkkəb efir qrupuna çevrilərək, kağızın adsorbsiya xassəsini dəyişir.

Adsorbsiyanın fiziki əsasları haqqında daha ətraflı fiziki kimya dərslərlərində tanış olmaq olar.

Kağız xromotoqrafiyası müxtəlif maddələrin təmizlik dərəcəsini müəyyən etmək üçün istifadə edilən üsullardan biridir. Bunun üçün lazım olan maddənin xromotoqrammasını çıxarmaq üçün iki sistem həlledicidən istifadə olunur.

Aşağıda kağız üzərində hərəkətsiz faza kimi su ilə qalxan xromotoqrafiya üsulu təsvir olunmuşdur.

Hərəkət edən faza. Sistemin seçilmiş həlledicilərdən ibarət komponentləri lazım olan nisbətdə ayrıca qıfda qarışdırılır. Bu zaman müxtəlif sinif maddələr üçün R_f -in qiymət cədvəlindən uyğun həlledicilər sistemi üçün istifadə olunur. İki qarışmayan faza çalxalanmaqla qarşılıqlı doymuşluğa çatdırılır. Mütəhərrik faza kimi üzvi maddə daxil edilir.

Maddənin köçürülməsi. Müəyyən növ kağızdan xromotoqrafiyada istifadə olunan silindrə uyğun gələn ölçüdə parça kəsilir. Kağızı yuyulmuş təmiz əllə kəsmək lazımdır və imkan daxilində çalışmaq lazımdır ki, əl kağızla az təmasda olsun. Əks təqdirdə tərləmə nəticəsində əldə olan aminturşuların ləkəsi də xromotoqrafiyada olacaqdır. Onun uzunluğu 30-35 sm-dən çox olmamalıdır. Aşağı ucdan 3 sm məsafədə karandaşla nişan xətti çəkilir. Bu xətdə kənarlar da daxil olmaqla birbirindən 2-2,5 sm məsafədə çıxış nöqtələri ilmə açılır. Analiz üçün istifadə olunan maddə qarışığının suda və ya asan uçucu həlledicilərdə qatılığı, qarışığın hər komponenti üçün təxminən 1% olmalıdır. Hər çıxış nöqtəsinə xüsusi pipetlə $\sim 2 \text{ mm}^3$ məhlul ($\geq 20 \text{ mkq}$ hər komponent üçün) köçürülür. Bu zaman təxminən 1 sm diametrli ləkə əmələ gəlir. Pipet əvəzinə ərimə

temperaturunun təyini üçün lazım olan kapilyardan da istifadə etmək olar. Sonra həlledicinin buxarlanmasını gözləmək lazımdır.

Aydınlaşdırma. Silindrin dibinə hündürlüyü 2 sm olan hərəkət edən faza tökülür və kağız parçası ilə yerləşdirilir ki, o silindrin divarına və mayeyə toxunmasın. Onu asılmış vəziyyətdə bir gecə saxlayırlar, sonra isə imkan daxilində kameranı açmadan kağız parçasının aşağı hissəsinin $\approx 0,5$ sm hissəsi hərəkətdən fazaya yerləşdirilir (şəkil 14). Həlledici 20-25 sm qalxdıqdan sonra kağız parçası çıxarılır, karandaşla həlledicinin qalxma sərhəddi nişənlənir və xromotoqramma qurudulur.

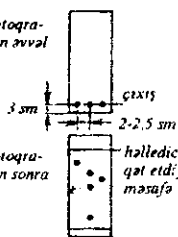
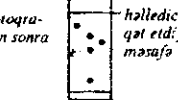
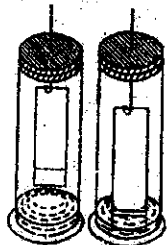
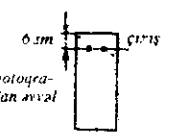
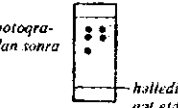
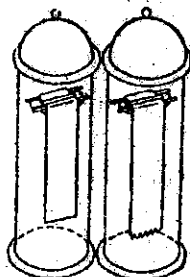
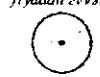
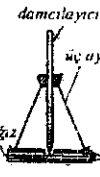
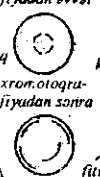
Xromotoqrammanın emal edilməsi. Əgər xromotoqrammada ləkə boyarınamısa və ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında rəng əmələ gəlməzsə, onda xromotoqrammanı çiləyicinin köməyi ilə, uyğun komponentlərlə, rəng verən müvafiq reaktiv çiləməklə aşkarlamaq lazımdır.

Sonra məlum qayda ilə R_f -ləri hər bir ləkə üçün hesablayıb, etalon maddələrlə tutuşdurub, qarışıqdakı maddələri müəyyən etmək lazımdır.

4.3.3. Nazik təbəqəli xromotoqrafiya

Nazik təbəqəli xromotoqrafiya (NTX) adsorbsiya xromotoqrafiyasının bir növüdür. Maddələrin ayrılması şüşə lövhə üzərinə köçürülmüş nazik adsorbent təbəqəsində, başqa sözlə açıq kolonkalarda aparılır. NTX-nin mikrometod kimi üstünlüyü, az miqdar maddənin xromotoqrafik yolla daha tez ayrılmasıdır. Bu üsul daha çox kağız xromotoqrafiyasına bənzəyir.

Adsorbsiya təbəqəsinin daşıyıcısı kimi müstəvi şüşə lövhələrdən (şəkil 15) (50x200, 200x200 mm və s.), adsorbent kimi isə gizelqur, silikagel və ya alüminium oksiddən istifadə edilir. Gipslə (əlaqələndirici maddə) adsorbentlər qarışığı su ilə qarışdırılaraq lövhə üzərinə çəkilir. Bircins təbəqə almaq üçün (qalınlığı 250-500 mkm) adsorbenti aşağıda göstərilən cihazdan istifadə etməklə yayılır (şəkil 15).

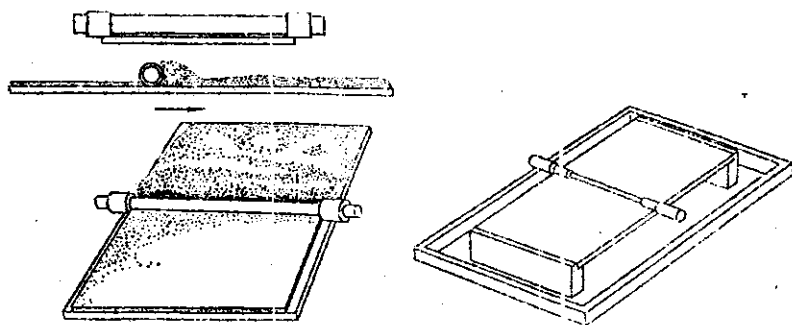
Üsul	Kağızın aşkarlamadan əvvəl və sonrakı vəziyyəti	Qurğu
I	xromotoqrafiyadan əvvəl  3 sm 2-2.5 sm çirpış xromotoqrafiyadan sonra  həllədicinin qat etdiyi məsafə	
II	xromotoqrafiyadan əvvəl  6 sm 0.5 sm çirpış xromotoqrafiyadan sonra  həllədicinin qat etdiyi məsafə	 Axan xromotoqrafiya
III	xromotoqrafiyadan əvvəl  xromotoqrafiyadan sonra  damcılayıcı  üç ayaq kağız  fütül şüşə lövhələr	 fütül

Şəkil 14. Kağız üzərində xromotoqrafiya

I üsul –Yüksələn xromotoqrafiya. Kağızın ucu hərəkətdə olan fazaya daxil edilir. Mayenin qalxması kapilyarlar vasitəsi ilə baş verir.

II üsul -Azalan xromotoqrafiya. Kağızın yuxarı ucu hərəkətdə olan fazaya daxil edilir. Mayenin axması ağırlıq qüvvəsinin hesabına baş verir.

III üsul-Radial-horizontal xromotoqrafiya. Hərəkətdə olan fazanı fasiləsiz, dairəvi kağızın mərkəzinə əlavə edirlər.



Şəkil 15. Bərkiməmiş nazik təbəqə üçün qurğu

Maddə qarışığı lövhə üzərinə imkan daxilində ~1% qatılıqda köçürülür. Qeyri polyar, asan uçucu həlledicilərdən istifadə etmək lazımdır. Ayrılan maddələrin kifayət qədər yüksək qatılıqda olması onların ayrılmasını çətinləşdirir və xromatoqrammada "quyruqların" əmələ gəlməsinə səbəb olur. Adsorbent təbəqəsinin qalınlığının və aktivliyinin artması "quyruq" əmələ gəlmədən belə yüksək qatılıqda maddələrin ayrılmasına imkan verir.

Qeyri-müəyyən maddələr qarışığını ayırmaq üçün əvvəl benzol və ya xloroformdan istifadə olunur. Sonra alınmış nəticələrin keyfiyyətindən asılı olaraq polyar və ya qeyri-polyar həlledicilərdən istifadə edilir.

NTX maddələri fərdiləşdirmək, onların təmizlik dərəcəsi-ni müəyyən etmək, reaksiyaların gedisinə vəsfi nəzarət etmək və s. məqsədlərlə tətbiq olunur. Beləliklə, NTX və kağız xromatoqrafiyasının tətbiq sahələri eynidir. Amma, NTX kağız xromatoqrafiyası ilə müqayisədə bəzi əhəmiyyətli üstünlüklərə malikdir:

- xromatoqrafik analizin az vaxt sərf etməklə aparılması;
- həlledicinin az qalxma hündürlüyündə belə daha dəqiq ayrılma;
- aqressiv reagentləri olan qarışıqlardan və ya qətranlardan birləşmələrin ayrılması;

– az miqdarla işləmək; belə ki, NTX-da ayrılan qarışıqların qatılıq dərəcəsi çox aşağı tərtibdə ola bilər;

– mikro- və polimikromiqyaslarda preparativ məqsədlərlə maddələr qarışığını ayıran zaman çox az itkinin olması;

NTX-nin köməyi ilə preparativ məqsədlə maddələr qarışığını ayıran zaman lövhə üzərində adsorbentin qalınlığı 0,5-2,0 mm olmalıdır.

NTX-də ən çox sənayedə həl-hazırda "Silufol" adı ilə buraxılan lövhədən istifadə olunur. Bu lövhə alüminium folqa olub, bərkidilmiş adsorbent və lyuminofor təbəqə ilə örtülmüşdür. Laboratoriyada işlədilən lövhələr adətən şüşədən kəsilir. Bərkidici adsorbent təbəqə kimi alüminium, maqnezium və kalsium oksidlər, slikaşellər və s., qarışıqda əlaqələndirici maddə kimi gips, düyü nişastası və sudan istifadə olunur.

Qarışıq sııyq halında lövhə üzərində, xüsusi oxlovla (valiklə, yayıcı ilə) 2 mm qalınlıqda bütün səthdə bərabər yayılır. Bu üsulla yayılmış təbəqə havada quruculur və lövhə 105-150 °C temperaturda aktivləşdirilir. Qurumanın şəraiti elə seçilməlidir ki, adsorbent təbəqəsində çatlar əmələ gəlməsin. Adsorbentin aktivliyi onda olan suyun miqdarının azalması ilə artır. Aktivləşmiş lövhələr onlardan istifadəyə qədər eksikatora saxlanılır.

Nazik bərkidilməmiş təbəqə əmələ gətirmək üçün alüminium oksid və ya silikageldən istifadə edilir, lövhə üzərinə keçirilir, oxlovla bərabər yayılır.

Standart və ya hazırlanmış lövhədə qarışıqları ayırmaq üçün aşağı ucdan 1,5-2 sm məsafədə çıxış xətti çəkilir. Bu xətkəşin köməyi ilə həyata keçirilir. Çıxış xəttinə kapilyarla tədqiq olunan qarışıqdan 2-3 damcı və bir-birindən 1,5-2 sm məsafədə "şahid"-məhlul əlavə edilir. Həllədiçi buxarlandırıldıqdan sonra, lövhə şaquli və ya maili vəziyyətdə küvetə yerləşdirilib, dibinə 1-1,5 sm qalınlığıqda elyuyent tökülür. Bərkidilməmiş təbəqəli lövhənin meyl bucağı 30 °-dən artıq olmamalıdır. Elyuyentin miqdarı çıxış xəttindən aşağı olmalıdır. Elyuyent kimi fərqli uçuculuqlu müxtəlif nisbətlərdə həllədiçi qarışığı götürülür. Elyuyent təcrübi yolla müəyyənləşdirilir

Xromotoqramlaşma zamanı buxarlanma nəticəsində elyuyentin nisbətinin dəyişməməsi üçün küvetin ağzı kip bağlanır.

Elyuyent lövhənin ucuna çatan zaman lövhə küvetdən çıxarılıb, qurudulur. Boyanmış maddələrin sərhəddini ayrı-ayrı cizgilərlə aydın ayırırlar. Rəngsiz maddələri aşkarlamaq üçün lövhənin səthini müvafiq reagentlə çiləmək lazımdır. Bundan başqa digər üsulla lövhə quruduqdan sonra asan adsorbsiya olunan rəngli maddə atmosferində (məsələn, yod buxarları) 5-10 dəqiqə aşkarlama aparılır. Havada yodun artığı buxarlandıqdan sonra, ayrılmış maddə ləkələrinin sərhədləri aydın görünür. "Silufol" lövhələrdə aşkarlanma ultrabənövşəyi şüalanma ilə aparılır.

Ləkələrin vəziyyəti R_f ilə xarakterizə edilir. R_f -in qiyməti hər bir maddə üçün fərdi xüsusiyyətə malik olub, həmişə vahiddən kiçik kəmiyyətdir. Amma bu çox vaxt temperaturdan, sorbentin keyfiyyətindən və elyuyentin tərkibindən asılıdır. Buna görə də, əgər bu mümkündürsə, xromotoqrafik ayrılmanı tədqiq olunan məhlulda zənn edilən "şahid"-in, yəni təmiz maddənin iştirakında aparmaq lazımdır.

"Şahid" təmiz maddə məhlulu da həmin lövhəyə yanaşı olaraq əlavə edilir. Aşkarlanma apardıqdan sonra lövhədə ləkələrin yerinə görə məlum olmayan qarışıq ayrılaraq, tərkibi müəyyən edilir.

4.3.4. Lövhə üzərində maddələrin ayrılması

Bunun üçün əvvəlcə istifadə olunan alüminium oksidin Brokmana görə fəallığı (aktivliyi) təyin edilir.

Alüminium oksidin Brokmana görə aktivliyinin (fəallığının) təyini. Diqqətlə yuyulmuş, bir üzü şliffəlanmış təmiz şüşə lövhə (müxtəlif ölçülərdə ola bilər: 5x20 sm, 13x18 sm, 20x20 sm) xüsusi hazırlanmış qurğuya yerləşdirilir (şəkil 15). Onun üzərinə xromotoqrafiya üçün lazım olan alüminium oksiddən bütün səthə bərabər miqdarda səpələnir. Xromotoqrafik oxlovun köməyi ilə bərabərləşdirilib, eyni qalınlıqda yayılır. Çox vaxt içərisində olan böyük dənəciklərdən ayırmaq üçün

alüminium oksidi ikiqat kapron corabdan ələmək lazımdır. Alüminium oksidi nəmi çəkməyən, ağzı kip bağlanmış qablar-da saxlamaq lazımdır.

Lövhenin aşağı hissəsindən bir-birindən 1,5-2 sm məsafədə benzolda həll edilmiş etalon azoboyaqlardan eyni ölçüdə müxtəlif pipetlərdən istifadə etməklə damcılar salınır (cədvəl 5).

Cədvəl 5

Al₂O₃-ün Brokmana görə aktivliyi

Boyaq maddəsi	Brokmana görə aktivlik			
	II	III	IV	V
Azobenzol	0,59	0,74	0,85	0,95
Paytaxtı-Metoksiazobenzol	0,16	0,49	0,69	0,89
Sarı sudan	0,01	0,25	0,57	0,78
Qırmızı sudan	0,00	0,10	0,33	0,56
Paytaxtı-Aminobenzol	0,00	0,03	0,08	0,19
Suyun miqdarı, %-lə	3	6	10	15

Əlavə edilmiş nöqtələr ciddi şəkildə bir düz xətt üzərində, bir-birindən 2 sm məsafədə olmalıdır. Boyaqlardan hər biri öz kapilyarları ilə, adsorbentin üzərinə astaca toxunmaqla əlavə edilir. Hazır lövhə quru CCl₄ olan küvetə (ağzı bağlı şüşə qaba) maili, lövhənin aşağı hissəsi 1 sm məhlulla örtülmüş şəkildə yerləşdirilir (şəkil 16). Lövhə həlledici səthində sona 1 sm qalana qədər qalxdıqdan sonra çıxarılır.



Şəkil 16. Nazik təbəqəli lövhə ilə təchiz edilmiş xromatoqrama kamerası

Lövhə çıxarılan kimi həlledicinin qalxma sərhəddi qeyd olunur. Ləkələrin və həlledicinin qət etdiyi məsafə (yürümə

uzunluğu) xətkəşlə ölçülür və onların nisbəti (R_f) müəyyən edilir. Alüminium oksidin aktivliyi R_f -in qiymətinə görə 1-ci cədvələ uyğun olaraq təyin olunur.

Alüminium oksidlə işləmək üçün onun aktivliyi III dərəcədən az olmamalıdır. Alüminium oksidin adsorbsiya qabiliyyəti tərkibində olan suyun miqdarının artması ilə azalır. Alüminium oksidin tərkibindəki suyu azaldıb aktivliyini artırmaq üçün çini qabda 300-400 °C-də közərdilir. Sonra 100 °C-yə qədər soyudulub, isti halda ələyib, kip bağlanmış qabda saxlanılır. Bu cür közərtildikdən sonra yenə də aktivliyi təyin edilir.

Qarışıqın analizi. Ayrılan maddənin miqdarından asılı olaraq silikagel və ya III dərəcəli aktivliyə malik alüminium oksiddən nazik təbəqəli lövhələr hazırlanır. Kapilyarlar xətkəş vasitəsilə açılmış çıxış (start) nöqtəsinə 3-4 dəfə ardıcılıqla həlledicidə həll edilmiş eyni miqdar maddə qarışığı damcıladılır. Maddə ilə adsorbentin nisbəti 1:300 olmalıdır. Komponentlərin «zonalara» ayrılması müxtəlif həlledici qarışıqlarının köməyi ilə müəyyən edilir. Damcıların sahəsi imkan daxilində minimum (diametri 2-3 mm) olmalıdır. Qarışıq əlavə edilib qurtardıqdan sonra lövhə küvetə yerləşdirilir. Küvetə həlledici qarışığı ilə tökülür ki, lövhənin ucu 1 sm həlledici ilə örtülmüş olsun və çıxış nöqtəsinə çatmasın. Həlledici lövhənin tam ucuna çatanda (təxminən 1 sm qalana qədər) lövhə küvetdən çıxarılır. Havada həlledici buxarlandırılır. Əgər rənglər əmələ gəlsə iynənin (kapilyarın) ucu ilə həmin zolaqlar bir-birindən ayrılır.

Əgər maddələrin sərhəddi aydın görünmürsə, onda lövhə havada 5-10 dəqiqə qurudulduqdan sonra yod buxarı olan eksikatora yerləşdirilir. Orada ləkələr daha tünd rəngə boyanır. Əgər lövhə çox böyük olub, yod buxarı olan eksikatora yerləşməzsə, onda kiçik lövhələrdən istifadə etməklə, onun kənar hissəsindən 0,5-1 sm qalınlıqlı təbəqə ehtiyatla götürülüb, yod hamamında aşkarlanır və sonra onu əsas lövhə ilə tutuşdurub rənglərin (ləkələrin) sərhədləri qeyd edilir.

Xromotoqrafiyada istifadə olunmuş məhluldan təkrar is-

tifadə etmək olmaz. Çünki qarışıqın tərkibi komponentlərin uçuculuq qabiliyyətinin müxtəlifliyindən kifayət qədər dəyişir. Həmin qarışığı xüsusi qaba doldurub, müxtəlif məqsədlər üçün (çirkli qabları yumaq və s.) istifadə etmək olar.

Bütün lövhələrdə bu əməliyyatlar qurtardıqdan sonra su nasosuna və ya zəif vakuuma birləşdirilmiş ağzında ucu hamar şüşə boru olan, süzgəcli qıfa tıxac vasitəsilə hermetik keçirilmiş qurğunun köməyi ilə maddələr hopmuş ayrı-ayrı zolaqlar toplanır. Ayrılmış hissə həlledici vasitəsilə yuyularaq maddə həllediciyə keçirilir. Həlledicini adsorbentdən tam ayırmaq üçün sonda su nasosu vasitəsilə sorulur. Həlledici qovulduqdan sonra, maddə bərk haldadırsa kristallaşdırılır, maye haldadırsa, distillə olunur. Fiziki-kimyəvi sabitləri təyin edilir. Naməlum maddədirsə, həm də spektral tədqiqat və element analizi həyata keçirilir.

4.3.5. Kolonka xromotoqrafiyası

Kolonka xromotoqrafiyası üsulu ilə maddə qarışığının quru adsorbentlərlə ayırmasında NTX də olduğu kimi eyni effektə nail olunur. Kolonkada maddə qarışıqlarının xromotoqrafik ayrılması, kolonkaya diqqətlə quru adsorbentlər doldurulması ilə aparılır. Quru adsorbent kimi ən çox alüminium oksid, gizelqur, silikagel, sellüloza və s. istifadə edilir.

Maddə qarışığı kolonkadakı adsorbent üzərinə əlavə edilib qurtardıqdan sonra təmiz elyuyent vasitəsilə şaquli boru yuyulur. Bu zaman zonalarda, qarışıqda olan maddələrin adsorbsiya xassələrinə uyğun olaraq ayrılma baş verir. Adsorbsiya olunan təbəqələr (zonalar) görünəndirsə, ehtiyatla şaquli borudan sıxışdırılır. Adsorbsiya olunan təbəqələr görünmürsə, müəyyən reagentlərlə və ya ultrabənövşəyi şüalarla aşkarlanır. Əgər bu mümkün deyilsə, onda adsorbent bir neçə bərabər hissələrə bölünür və hər bir hissəni yenidən xromatoqrafiya prosesinə məruz qoyurlar. Yuyulma prosesi həlledicilərin həlletmə xüsusiyyətlərinə və ya polyarlığına görə seçilir, bu zaman ayrılma daha dəqiq olur.

Üzvi maddələrin adsorbsiya xassələri yalnız molekulların polyarlığından deyil, həm də molekulların ölçüləri və polyarlaşmasından asılıdır.

Üzvi maddələri polyar adsorbentlərə hərisliklərinə görə təxminən aşağıdakı ardıcılıqla düzmək olar: karbohidrogenlərin halogenli törəmələri < sadə efirlər < üçlü aminlər, nitrobirləşmələr < mürəkkəb efirlər < ketonlar, aldehidlər < birli aminlər < turşu amidləri < spirtlər < karbon turşuları.

İstifadə edilən həlledicilərə görə də bəzi qanunauyğunluqlar məlumdur. Bu və ya digər üzvi maddənin polyar həlledicilərə nisbətən qeyri-polyar həlledicilərdə adsorbsiyası daha asandır. Əksinə, adsorbentdən adsorbsiya olunmuş maddələri sıxışdırıb çıxarmaq üçün adsorbsiya olunan maddələrə nisbətən adsorbentə hərisliyi daha çox olan həlledicilərdən istifadə etmək lazımdır.

Adsorbentdən adsorbsiya olunmuş maddələrin çıxarılmasına görə (elyuileşdirmə) həlledicilər aşağıdakı sıra ilə düzülmüşdür (cədvəl 6). Bu sıraya Trapp sırası və ya elyotrop sıra deyilir.

Cədvəl 6

Həlledicinin Trappa görə elyotrop sırası

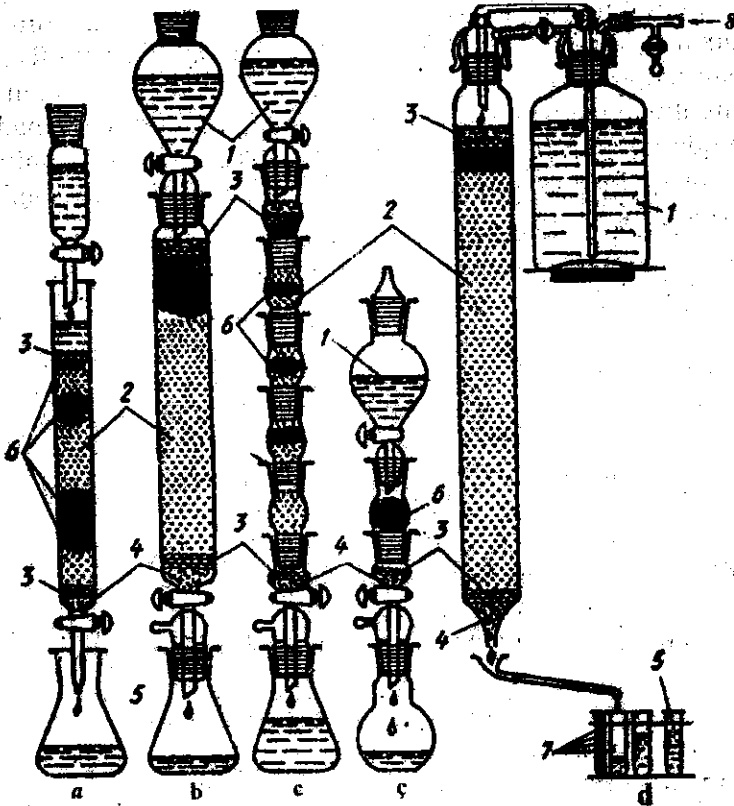
Petroleyin efiri	Xloroform	n-Butil spirti
Tsikloheksan	Dietil efiri	Etil spirti
Karbon-4-sulfid	Tetrahidrofuran	Metil spirti
Karbon-4-xlorid	Etilasetat	Su
Dixloretan	Aseton	Sirke turşusu
Benzol	Metiletilketon	Piridin

Qeyri-poly ar adsorbent kimi istifadə olunan aktivləşmiş kömür üçün bu qanunauyğunluq təxmini gözənilir.

Nəzərə almaq lazımdır ki, adsorbsiya, molekulların paylanması ilə əlaqəli olduğu üçün, bu dəyişmə birlişmələrin işıq, rütubətə və oksidləşdiricilərə qarşı həssaslığını dəyişdirir.

Maddənin adsorbent tərəfindən udulmasını təmin etmək üçün mümkün qədər bu sıranın başlanğıcına yaxın olan həlledici götürmək lazımdır. Aşkarlamayı və ayrılmanı təmin etmək üçün isə sıranın polyar həlledicilərindən istifadə etmək olar.

Kolonka üsulu ilə xromotoqrafiyanı aparmaq üçün 17-ci şəkildə göstərilmiş müxtəlif növ qurğuların birindən istifadə etmək olar.



Şəkil 17. Kolonka xromotoqrafiyası üçün müxtəlif cür yığılmış qurğular

a-büretədən düzəldilmiş kolonka; b-şilifli kolonka; c-ayrılan kolonka; d-ayrılan kolonkanın bir hissəsi d-təzyiq altında xromotoqrafiya kolonkası; 1-elyuyent; 2-sorbent; 3-kvars qumu; 4-şüşə pambıq; 5-el-yunat; 6-fərdi maddələrin zonası; 7-qəbuledicilər; 8-əlavə təzyiq.

Əgər qeyri polyar adsorbent, məsələn kömür götürülərsə, onda həlledicinin seçilməsi əks ardıcılıqla həyata keçirilir.

Xromatoqrafiyada sıxışdırma üsulu ilə ayrılan qarışıq kolonkaya birbaşa əlavə edilir, sonra fasiləsiz elyuyent vasitəsilə yuyulur. Sıxışdırma üsulunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, yuma prosesində yuyucu (həlledici) daha tez udulma xassəsinə malik olur və arxasınca da qarışığın adsorbsiya xassələrinə görə komponentlərə ayırmasını təmin edir.

Ayrılan qarışığın hərəkətdə olan fazası - elyuyent, hərəkətdə olmayan tərpənməz qatdan süzülən məhlul - elyuat adlanır.

İşin gedişi zamanı kolonkanın və ya şüşə borunun dibinə şüşə pambıq yerləşdirilir. Ələkdən keçirilmiş adsorbent suspenziya halında, xromatoqramma üçün götürülmüş məhlulda emulsiya şəklində şaquli boruya doldurulur. Adsorbent şüşə boru boyunca kip doldurulur. Üst tərəfdən də şüşə pambıq vasitəsilə örtülür. Sonra maddə qarışığı hərəkət edən fazada həll olunur və kolonkanın yuxarı hissəsinə əlavə edilir. Adsorbsiya olunan maddə miqdarının adsorbentə nisbəti təxminən 1:1000 olmalıdır. Maddə qarışığı həll olmuş məhlul adsorbentə hopandan sonra seçilmiş maye qarışığı (elyuyent) damcı qığı vasitəsilə əlavə olunmağa başlanılır. İzləmək lazımdır ki, xromatoqrafik kolonka bir an belə "quru" (adsorbent üzərində həlledici təbəqəsiz) qalmasın. Əks təqdirdə adsorbent təbəqəsində yaşıqlar əmələ gəlir. Kolonkada məhlulun hərəkət sürəti adsorbsiya tarazlığına çatmaq üçün olduqca böyük olmamalıdır (40 sm-lik kolonkada təxminən 3-4 ml/dəq).

Əgər elyuat olduqca zəif axarsa, təzyiqi kolonkada bir qədər artırmaq lazımdır. Bunun üçün adsorbent üzərində ya məhlulun hündürlüyünü artırmaq, ya da 17-ci şəkildə göstərilmiş qurğudan istifadə etmək lazımdır. Bəzən pipetin aşağı hissəsindən su nasosu vasitəsilə zəif sormaqla da axını sürətləndirmək olar.

Müasir laboratoriyalarda elyuatı kiçik miqdarlarda 0,5-10 ml, çoxlu sayda fraksiyalara ayırırlar. Bu çox zaman avtomatlaşdırılmış qurğuların köməyi ilə həyata keçirilir. Sonra elyuatdan həlledicini qovaraq və ya buxarlandıran qurğularla təmiz maddəni

ayırırlar. Bu yolla komponentlərə ayrılmış maddə maye halındadırsa, onda destillə üsulu ilə qaynama temperaturu, şüasıdırma əmsali, xüsusi çəkisi (sıxlığı) təyin edilir.

o-, m- və p-Nitroanilinlərin ayrılması. Xromotoqrafiya kolonkasını (şəkil 17) 50 q kalsium hidroksidlə doldururlar. 50-60 ml petrolium efirində həll edilmiş o-, m- və p-nitroanilinlərin qarışığını (hərəsindən 0,15 q), saniyədə 1-2 damcı sürəti ilə adsorbentdən buraxılır. Kolonkada xromotoqramma (aşkarlama aparmaq üçün) 200 ml petrolium efiri əlavə edilir. Bu zaman üç təbəqə əmələ gəlməsi müşahidə olunur: üst təbəqə – açıq sarı rəngli (p-nitroanilin); orta təbəqə – sarı (m-nitroanilin); alt təbəqə – sarı-qəhvəyi (o-nitroanilin).

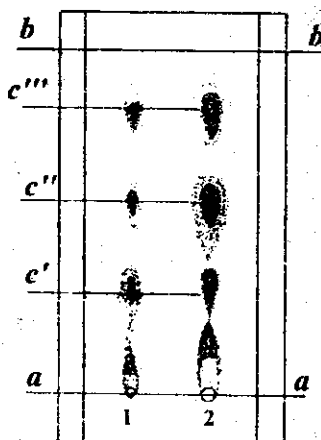
Nitroanilinlərin ayrılması üçün 4 ml metil spirti və 200 ml benzoldan ibarət elyuyent hazırlanır. Elyuyent damcı qığı vəsi-təsilə əlavə edilir. Təbəqələrin yuyulması ardıcılığı elyuata fraksiyalara ayırırlar. Sonra hər fraksiyadan həlledici qovulur, çıxım hesablanır, ərimə temperaturu təyin edilir, lazım olarsa, təkrar kristallaşma aparılır.

Bərk maddələr üçün bir çox hallarda ayrı-ayrı fraksiyaların həlledicilərini zəif vakuumda buxarlandırıb, kristallaşdırıb qalığın ərimə temperaturu təyin edilir.

4.3.6. Xromatoqrafiya üçün şəraitin seçilməsi

a) Optimal miqdarın seçilməsi. Bu məqsədlə alüminium folqa üzərinə silikagel layı yayılmış "silufol", "silufol UV-254", "silufol UV-365" və s. kimi hazır lövhələrdən istifadə olunur. Analizi aparmaq üçün NTX-üsulunda olduğu kimi, ayrılan qarışığın 0,5-1%-li asan uçucu həlledicilərdə olan məhlulundan istifadə edilir. Təxminən bu məhluldan 0,05 ml xromotoqrafik lövhənin aşağı ucundan 1-1,5 sm yuxarı hissəsinə (çıxış xəttinə) ərimə temperaturu üçün istifadə olunan kapilyar vasitəsilə ayrılan maddə əlavə edilir (şəkil 18). Sonra içərisində elyuyent olan küvetə yerləşdirilir (şəkil 16). Bu zaman lövhənin ıslanması başlayır və elyuyent səth boyu hərəkət edir. Elyuyentin son uca çatmasına ~1 sm qalanda (finiş xətti) lövhə

küvetdən çıxardılır, həlledici havada buxarlandırılır, əgər rəngli ləkələr alınmazsa, yod kamerasında aşkarlanır. Lövhə üzərinə qatı maddə qarışığı əlavə edildikdə xromotoqrammada çox vaxt olduqca böyük, uzunsov və qeyri-bərabər formalı ləkələr əmələ gəlir ki, (şəkil 6) bu da qarışıqdakı maddələri üçün R_f in qiymətinin düzgün müəyyənləşdirilməsinə mane olur. Eyni zamanda bu, qarışıqların ayrılmasını çətinləşdirir və R_f -i yaxın olan maddələrin bir-birini örtməsinə səbəb olur. Bunun qarşısını almaq üçün analiz olunan qarışıqdan götürülmüş maddənin miqdarı azaldılır və ya daha da durulaşdırılır. Bu əməliyyat o vaxta qədər təkrarlanır ki, alınan ləkələr dairəvi, kiçik, bir-birindən seçilən və aydın olsun.



Şəkil 18. Xromotoqramma

1-düzgün yerləşdirmədə ayrılma; 2-ayrılan maddə həddən çox olduqda ayrılma; aa -çıxış xətti; bb -elyuyentin çatdığı finiş xətti; c' , c'' , c''' -ləkələrin mərkəzinə qədər olan məsafə.

b) Həlledicinin seçilməsi. Yaxşı ayrılma əldə etmək üçün həlledicinin rolu böyükdür. Ondan ötrü elyuotrop sıraya müraciət etmək lazımdır (cədvəl 6). Həlledicini seçərkən sorbentin aktivliyini və ayrılan maddənin udulma qabiliyyətini nəzərə almaq lazımdır. Əgər maddə zəif udulursa, onda aktiv

sorbentdən və elyotrop sıranın başlanğıcına yaxın olan, yəni az polyar həlledici götürülməlidir və əksinə maddə tez udulursa, onda az aktiv sorbent və güclü polyar həlledicidən istifadə olunmalıdır. Qarışığın ayrılmasında bir həlledicidən və ya bir neçə həlledicinin qarışığından istifadə edirlər. Hər xromatoqrafik ayrılma zamanı qarışığı yenidən hazırlamaq lazımdır, çünki xromatoqrafiyadan sonra həlledicilərin nisbəti dəyişir.

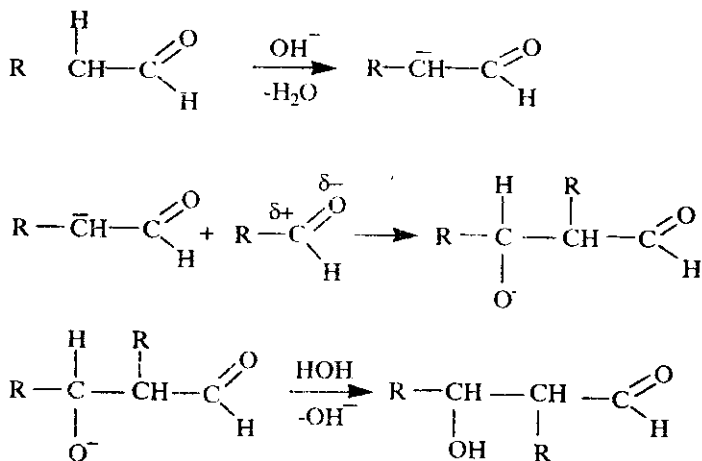
c) Sorbentin seçilməsi. Sorbent kifayət qədər aktivliyə malik olmalıdır, bu zaman qarışığın ayrılmasını keyfiyyətlə yerinə yetirmək olar. Üzvi kimya laboratoriyalarında ən çox sorbent kimi, üzərində «xromatoqrafiya üçün» və ya «kimyəvi təmiz» sözləri yazılmış alüminium oksiddən istifadə olunur. Alüminium oksidin aktivliyi olan suyun miqdarından asılı olub, Brokman tərəfindən müəyyənləşdirilmiş II-dən V-ə kimi rəqəmlərlə fərqləndirilir (bax: cədvəl 5).

d) Maddənin polyarlıq dərəcəsinin qiymətləndirilməsi. Maddənin kimyəvi quruluşu ilə onun xromatoqrafik ayrılması arasında asılılığı ifadə edən nəzəriyyə yoxdur. Ayrı-ayrı funksional qruplu maddələrin xromatoqrafik ayrılması zamanı müəyyən təcrübəyə əsaslanaraq, oxşarlıq tapmaq olar. Bu zaman maddənin «polyarlıq dərəcəsi» anlayışından istifadə edilir. Məsəl üçün, karbon turşuları, spirtlər, aminlər və nitrobirləşmələr müxtəlif funksional qruplu birleşmələr olub, polyarlıqlarına görə bir-birindən fərqlənirlər.

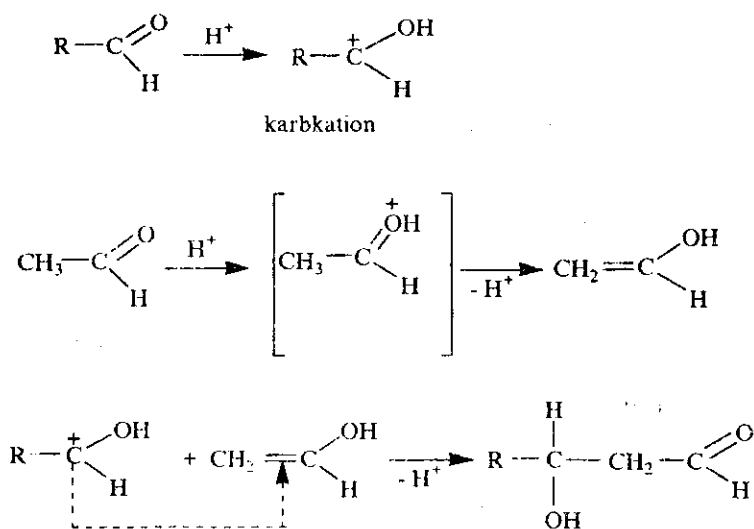
V FƏSİL KONDENSLƏŞMƏ REAKSİYALARINDAN ALINAN BOYAQLAR

5.1. Kondensləşmə

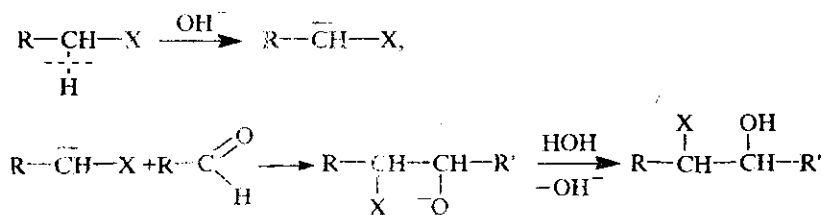
Kondensləşmə, yüksək molekullu birləşmələrin, aşağı molekullu birləşmələrdən, kiçik molekullu birləşmələrin (əsasən suyun, hidrogen halogenidlərin, amonyakın, spirtlərin və s.) ayrılması nəticəsində zəncirin uzanması ilə gedən reaksiyalardır. Məlum olduğu kimi polimerləşmə zamanı polikondensləşmə reaksiyasından fərqli olaraq, əlavə maddələrin ayrılması baş vermir. Kondensləşmə reaksiyaları zamanı zəncir tədricən uzanır. Əvvəlcə başlanğıc maddələr öz aralarında, sonra isə əmələ gəlmiş maddə yenidən ilkin maddə ilə reaksiyaya girib, nəticədə yüksək molekullu birləşmələr əmələ gəlir. Adətən kondensləşmə termini daha geniş mənada işlənir, bir çox yerdə su, spirt, amonyak və s. kiçik molekullar ayrılması ilə gedən birləşmə reaksiyalarına deyilir. Kondensləşmənin növündən asılı olaraq reaksiyanın getmə mexanizmləri müxtəlifdir. Buna həm də reaksiyanın aparılma şəraiti təsir göstərir. Məsələn, aldol kondensləşməsi qələvi mühitdə, nukleofil birləşmə mexanizmi ilə baş verir.



Turş mühitdə isə kondensləşmə zamanı həmlə edən hissəcik karbanion deyil, karbkationdur və proses elektrofil mexanizmi ilə baş verir:



Hər iki halda aldol və ya ketol (ketonların) kondensləşməsi, qızdırma nəticəsində hidroksil qrupunun və metilen qrupunun hidrogeni hesabına su ayrılması ilə başa çatır. Kroton kondensləşməsi də analoji olaraq nukleofil mexanizmi ilə baş verir:

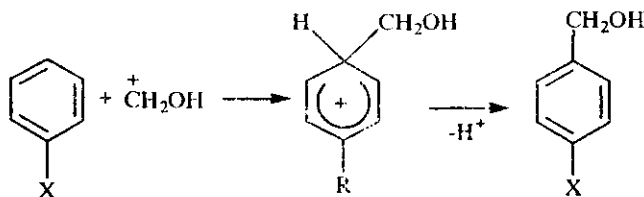


Karbanionun əmələgəlməsi elektroakseptor xassəli X əvəzləyicinin təbiətindən və karbanionun stabilləşməsi, mənfi yükünün delokallaşmasından asılıdır.

Aromatik aldehidlərin alifatik aldehidlərlə (Klayzen-Şmidt reaksiyası), həmçinin turşu anhidridləri ilə (Perkin reaksiyası) aldol kondensləşməsi tipi ilə gedib, suyun ayrılması ilə başa çatır. Bu reaksiyalarda aromatik aldehidlər özlərini karbonil komponent kimi aparır. Aktiv metilen qruplu mürəkkəb efirlər bu rolu (aldehidlərlə, ketonlarla, nitrillərlə, mürəkkəb efirlərlə) oynayırlar. Aldehidlərin aromatik aminlərlə və fenollarla kondensləşməsi də turşu iştirakında baş verir. Məsələn formaldehidin turşularla təsirindən reaksiyaya qabil hidroksimetil kationu əmələ gəlir ki,

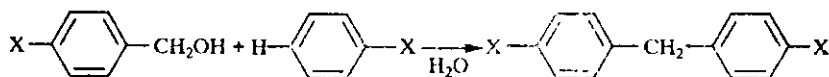


o da aromatik birləşmələrlə elektrofil əvəzləmə reaksiyasına daxil olur:

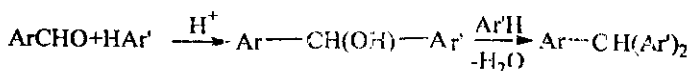


(burada $\text{X} = \text{NH}_2, \text{NH}(\text{Alk}), \text{OH}, \text{N}(\text{Alk})_2$ və s.)

Əmələ gəlmiş arilkarbonil həmin aromatik birləşmə ilə kondensləşməyə daxil olaraq, diarilmetan törəməsinə çevrilir:



Aromatik aldehidlə də reaksiya analogi mexanizmlə gedərək, nəticədə triarilmetan törəməsi alınır:



Hidrogen halogenidin ayrılması ilə gedən kondensləşmə reaksiyası C-alkilləşmə məhsulu əmələ gəlməklə başa çatır.

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi. Reagentlərdən asılı olaraq reaksiyanın aparılması şəraiti müxtəlifdir. Reaksiyaya qabil qrupları olan birləşmələr bir qayda olaraq adi temperaturda

çevrilmələrə uğrayır. Maddələr kristallik olduqda, onların xırdalanmış hissəciklərdən istifadə olunur. Əgər komponentlərdən biri maye olarsa, onda o artıq miqdarda götürülür. Kondensləşən maddənin reaksiyadakı rolundan asılı olaraq (katalizator və ya iştirak edən) katalitik və ya stexiometrik miqdarda, hər dəfə artıq miqdarda götürülür.

Reaksiyanın getməsində komponentlərin qarışdırılma ardıcılığının rolu böyükdür. Alifatik aldehidlərin ketonlarla, həmçinin aromatik aldehidlərlə kondensləşməsində alifatik aldehidlər tədricən, damcı-damcı katalizatorla birlikdə əlavə edilir. Bu şərtlərə əməl olunduqda əlavə məhsulların alınmasının qarşısı alınır. Aromatik aldehidlərin ketonlarla kondensləşməsi zamanı bu ardıcılığın fərqi yoxdur. Əgər keton molekulyarunda iki reaksiya mərkəzi varsa, məsələn butanonda, mono- və dialdollaşma məhsullarının izomerləri alınır. Monoaddukt alınması üçün metilen komponentini iki-üç dəfə artıq miqdarda götürmək lazımdır.

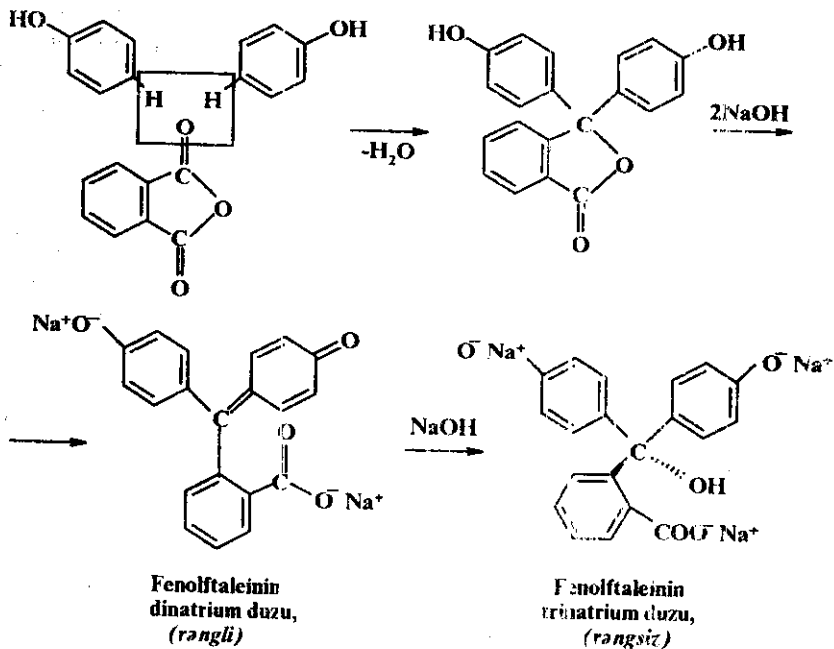
Trifenilmetan sırası boyaq maddələri aromatik aldehidlərin, aktiv hidrogeni olan aromatik birləşmələrlə kondensləşməsindən alınır. Boyaların sintezi turşu xassəli, su tutucu maddələrin iştirakında, fasilələrlə qızdırmaqla yerinə yetirilir. Bu yolla alınan leykoəsası psevdoəsasa və boyaq maddəsinə çevirirlər.

Fərdiləşdirilməsi. Alınan məhsulları İQ-spektrlərində funksional qrupların uyğun udulma zonalarına və NMR spektrlərdə bu qruplarda olan protonların kimyəvi sürüşmələrinin qiymətlərinə görə fərqləndirmək olar.

5.1.1. Fenolftalein

Reaktivlər: ftal anhidridi – 5 q; fenol – 10 q; sulfat turşusu ($\rho=1,84$ (q/sm^3))-3,7 q (2 ml); natrium hidroksid – 4...5%-li məhlul; sirkə turşusu, xlorid turşusu; etil spirti (mütləq); aktivləşmiş kömür.

Qablar və ləvazimatlar: həcmi 50 ml olan yumrudibli kolba; tutumu 100 ml olan şəkən; çini kasa; tutumu 250 ml olan yastıdıbli kolba – 2 ədəd; termometr; su buxarı ilə qovmaq üçün qurğu; yağ hamamı.

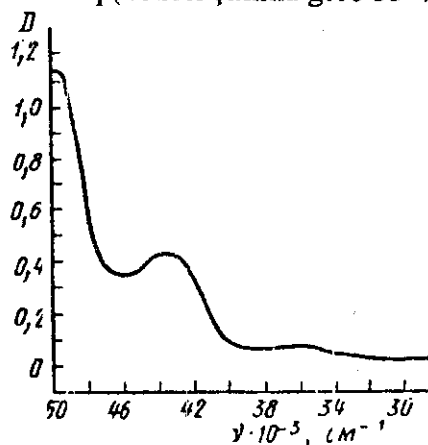


İşin gedişi. Temperaturu 125-130 °C-də saxlamaqla, 5 q ftal anhidridi, 10 q fenol və 2 ml qatı sulfat turşusunu, kolbaya töküb, yağ hamamında 1,5 saat qarışdırmaqla qızdırılır. Reaksiyaya girməyən fenolu ayırmaq üçün isti qarışığı 100 ml-lik kolbada qaynayan suya töküb su buxarı ilə qovurlar. Sıçramadan itginin qarşısını almaq üçün kolbadakı məhlulu müntəzəm qarışdırmaq lazımdır. Qarışıq soyudulduqdan sonra, Buxner qıfına dekantasiya edilir. Bu zaman çalışmaq lazımdır ki, çöküntü süzgəc kağızına keçməsin. Çöküntü iki dəfə soyuq su ilə dekantasiya edilir. Çöküntü süzgəc kağızına təsadüfən keçmiş kristallarla birlikdə stəkana keçirib, natrium hidroksidin isti 4-5%-li məhlulu əlavə edilir, reaksiyaya girməyən ftal anhidridi ayrılır.

Fenolftaleini çökdürmək üçün tünd qırmızı məhlulun üzərinə sirkə turşusu əlavə edərək çökdürülür, sonra bir neçə damcı xlorid turşusu əlavə edilir. Bir saat keçdikdən sonra məhsul süzülür, qurudulur və aktivləşdirilmiş kömürün iştirakı

kında, su spirt qarışığından təkrar kristallaşdırılır.

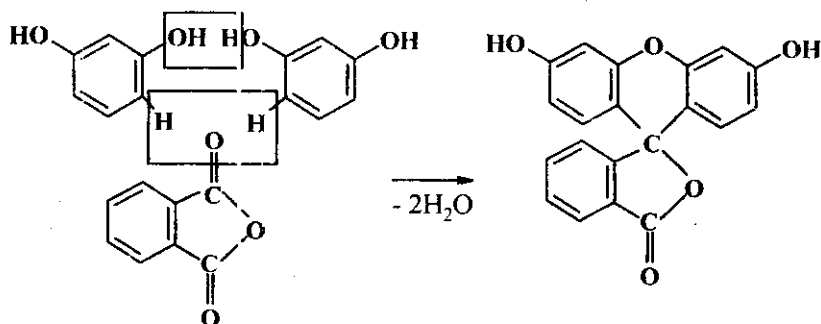
Təcrübi çıxımı 4 q (nəzəri çıxıma görə 35-40%)-dir.



Şəkil 19. Fenolftaleinin etanol-su sistemində UB-spektri

Fenolftalein [2,2-bis (p-hidroksifenil) ftalid] – rəngsiz, iynəvari, rombik quruluşlu kristallar olub, durulaşdırılmış etil spirtindən kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 261°S ; suda çətin həll olur (0,018 q 100 ml-də). Etil spirtində yaxşı həll olur (20,9 q 100 ml-də), dietilefirində qismən həll olur (5,92 q 100 ml-də). UB – spektri 19-cu şəkildə olduğu kimidir.

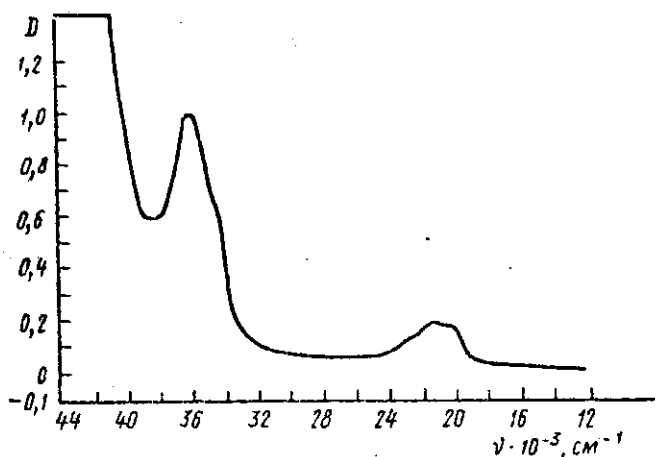
5.1.2. Fluoretsin



Reaktivlər: ftal anhidridi – 5,0 q; rezorsin – 7,3 q; sink xlorid (susuz) – 3,0 q; xlorid turşusu ($\rho=1,19$ (q/sm³))-3,6 q (3,0 ml).

Qablar və ləvazimatlar: çini həvəngdəstə, 25 ml-lik həcmi olan dəmir tigel; tutumu 200 ml olan yastıdibli kolba; yağ hamamı.

İşin gedişi: Çini həvəngdəstədə 5 q ftal anhidridi, 7,3 q rezorsinlə yaxşıca qarışdırıldıqdan sonra dəmir putaya yerləşdirilib, yağ hamamında 180°C-yə qədər qızdırılır. Ərimiş kütlənin üzərinə 10 dəqiqə müddətində kiçik miqdarlarla 3 q sink xlorid əlavə edilir. Temperatur 210 °C-yə qədər qaldırılır və qatı kütlə bərkiyəne qədər 1-2 saat qızdırılır. Kövrək ərinti tigdən çıxarılır, xırdalanır, 10 dəqiqə 3 ml xlorid turşusu əlavə edilmiş 70 ml suda qaynadılır. Fluoretsin Buxner qıfından süzülür, turşuluğu yox olana qədər su ilə yuyulur və 80-90°C-də qurudulur.



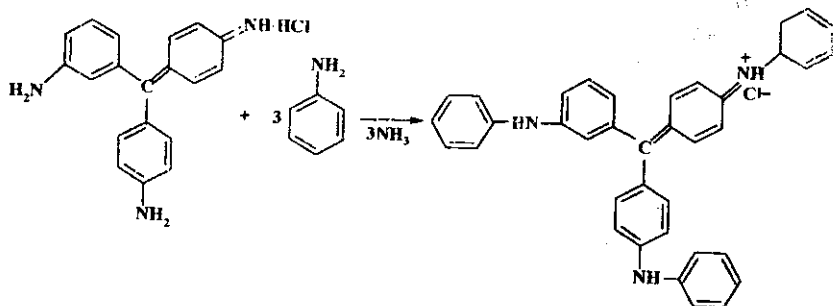
Şəkil 20. Fluoretsinin etil spirtində UB-spektri

Çıxım nəzəri çıxıma yaxındır.

Fluoretsein (rezorsinfalein) – narıncı-qırmızı kristallar olub, (etanolda kristallaşdırılır), ərimə temperaturu (parçalanmaqla) 312-318°C-dir. İsti sirkə turşusunda həll olur, suda, etil spirtində, dietil efirində çətin həll olur.

UB-spektri 20-ci şəkildə verilmişdir.

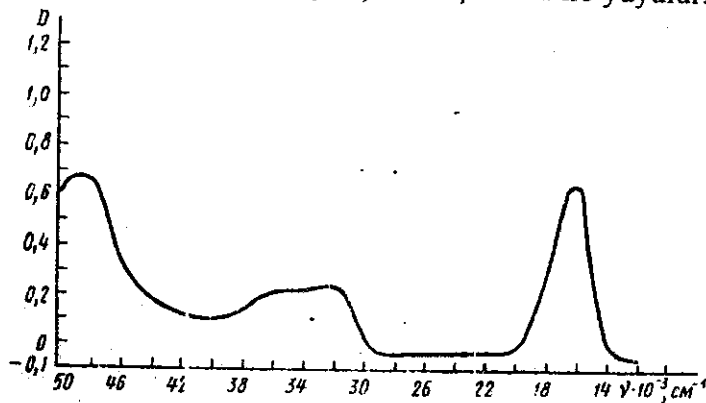
5.1.3. Anilin göyü



Reaktivlər: fuksin -5,0 q; anilin 50,0 q (51,1 ml); benzoy turşusu - 0,6 q; xlorid turşusu ($\rho=1,14 \text{ q/sm}^3$)-40 ml; natrium asetat (susuz) -1,5 q.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 150 ml olan iki boğazlı kolba; həcmi 200 ml olan stəkan; termometr; yağ hamamı.

İşin gedişi. Termometr və əks soyuducu ilə təchiz edilmiş iki boğazlı kolbaya 5 q fuksin, 51,1 ml anilin, 1,5 q natrium asetat və 0,6 q benzoy turşusu yerləşdirilir. Qarışıq yağ hamamında yavaş qızdırılaraq, 3...4 saat 180°C -də o qədər saxlanılır ki, bir neçə damla nümunə gündüz işığında, süzgec kağızında, təmiz göy çalarlar versin. İsti ərinti stəkana keçirilir, 40 ml xlorid turşusu ilə işlənir. Tünd-göy rəngli çöküntü Büxner qıfından istilikən süzülür, zəif HCl-la turşulaşdırılmış isti su ilə yuyulur.



Səkil 21. Anilin göyünün etil spirtində UB-spektri

Boyaq maddəsi 80°C-dən yüksək olmayan temperaturda qurudulur.

Təcrübi çıxım 6q (nəzəri çıxıma görə 70%)-dir.

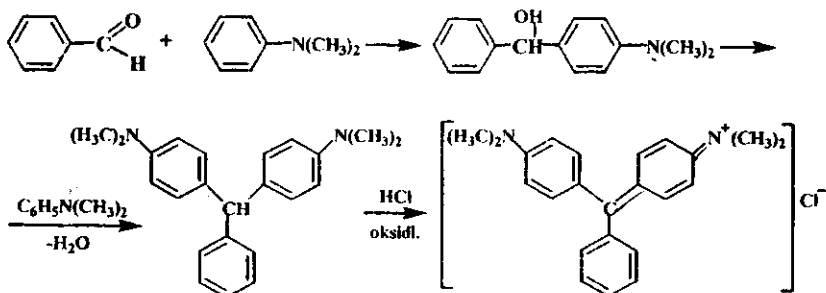
UB-spektri 21-ci şəkildə verilmişdir.

5.1.4. Malaxit yaşıllı

Reaktivlər: benzaldehid (təzəqovulmuş) – 2 q (1,9 ml); dimetilanilin (təzəqovulmuş) – 5 q (5,2 ml); sulfat turşusu ($\rho=1,84$ q/sm³) – 1,84 q (1 ml); qurğuşun (IV) oksidi-0,75 q; xlorid turşusu ($\rho = 1,19$ q / sm³); sink xlorid – 4 q; sirke turşusu (buzlu); natrium sulfat; doymuş natrium xlorid məhlulu; natrium hidroksid; etil spirti; buz.

Qablar və ləvazimatlar. tutumu 50 ml olan yumrudibli kolba; ikiboğazlı forştos; əks soyuducu; qarışdırıcı; termometr; su buxarı ilə qovmaq üçün qurğu; tutumu 50 və 150 ml olan stəkan; su hamamı; yağ hamamı; eksikator; çini kasa.

(İşi sorucu şafda aparmalı!)



Leykoəsasın alınması

1-ci üsul. Mexaniki qarışdırıcı, əks soyuducu ilə təchiz olunmuş iki boğazlı kolbaya təzə qovulmuş dimetilanilin və benzaldehid tökülür. Qarışığın üzərinə durulaşdırılmış sulfat turşusu əlavə edilir (2 ml su üzərinə 1 ml qatı sulfat turşu tökülür). Fasiləsiz qarışdırmaqla, yağ hamamında temperaturu 150 °C-də (termometr yağ hamamına qoyulur) saxlamaqla reaksiya qarışığı 2 saat qaynadılır. Reaksiya qurtardıqdan sonra, qarışıq soyudulur, indikator kağızda qələvi mühit alınana qədər natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir, su buxarı ilə reaksiyaya

girməmiş dimetilanilin qovulur. Maye soyudulur, əmələ gələn çöküntünün üzərindən su ayrılır. Sonra çöküntü bir neçə dəfə su ilə yuyulur. Sonda mümkün qədər suyun hamısı süzülür. Alınan leykoəsası elə həmin yumrudib kolbada su hamamında qızdırmaqla spirtdə həll edilir. Məhlul süzgəc kağızında süzülüb, soyuq yerdə saxlanılır. Ayrılan rəngsiz leykoəsasın kristalları su nasosunda sorulur, etil spirti ilə yuyulub, eksikatora qurudulur.

Təcrübi çıxım 4 q (nəzəri çıxıma görə 68%)-dir.

Əgər leykoəsas kristallaşmayıb, yağ şəklində olarsa, onda az miqdarda spirtdə həll edib, qızdırmalı və kristallaşma üçün sakit saxlamaq lazımdır.

2-ci üsul. Təzə qovulmuş dimetilanilin və benzaldehyd çini kasada 4 q sink xlorid ilə 4 saat müddətində su hamamında müntəzəm qarışdırılmaqla qızdırılır. Alınan özlü mayeni 20 ml su olan kolbaya keçirib, reaksiyaya girməmiş dimetilanilin su buxarı ilə qovulur. Ardı yuxarıdakı kimi yerinə yetirilir.

Leykoəsasın oksidləşməsi. 1 q alınmış leykoəsası 1 ml qatı xlorid turşusu, 0,5 ml buzlu sirkə turşusu və 90 q su qarışığında həll edilir. Məhlul 0 °C-yə qədər soyudulur (sonda məhlula bir neçə buz qırıntısı atmaq olar) və 0,75 q qurğuşun tetraoksidin 5 ml suda alınmış maye sıyığı qarışdırmaqla tədricən əlavə edilir. Qarışıq 5 dəq müddətində intensiv qarışdırılır, sonra 1 q natrium sulfatın 5 ml suda məhlulu əlavə edilir. Bir müddət gözlədikdən sonra qurğuşun 2-sulfat çöküntüsü süzülür. Filtratın üzərinə olduqca az miqdar suda 1 q sink xlorid əlavə edilir. Sonra boyaq maddəsinin ikiqat duzu və sink xlorid çöküntüsü alınana qədər natrium xloridin doymuş məhlulu əlavə edilir. Boyaq maddəsi Büxner qıfından süzülür, az miqdarda natrium xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulur, süzgəc kağızı arasında sıxılıb, qurudulur.

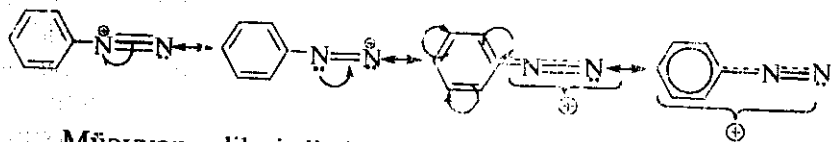
Malaxit yaşılının təcrübi çıxımı 0,6-0,8 q (nəzəri çıxıma görə 55-70%)-dir. UB-spektr [$\lambda_{\max}(\lg \epsilon)$]: 430 nm (4,12), 621 nm (4,71).

VI FƏSİL AZOBOYAQLAR

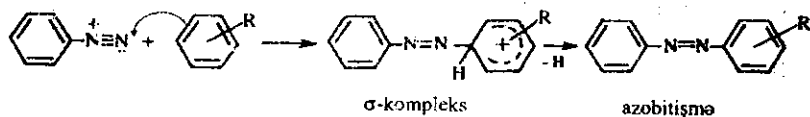
6.1. Azoləşmə. Azobitəşmə (azoləşmə)

Azoboyaqlar, molekulunun tərkibində əsasən aromatik radikalə birləşmiş bir və ya bir neçə azoqrupu $-N=N-$ olan birləşmələrlə xarakterizə olunurlar. Sintetik rəzvi boyaqqlar içərişində ən çox yayılan azoboyaqlardır. Hal-hazırda müxtəlif rəngdə bir neçə min texniki maraq kəsb edən azoboyaqlar məlumdur. Bu boyaqqlar sinfinin sürətlə inkişafı ilkin xammal mənbəyinin çox olması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinin müxtəlifliyi, alınma, tətbiq sahələrinin və s. sadə olmasıdır. Azoboyaqların alınması üçün bir neçə üsulun olmasına baxmayaraq onlardan bəziləri texnikda az tətbiq olunur. Azoboyaqların alınması üçün əsas üsullardan biri azobitəşmə reaksiyalarıdır.

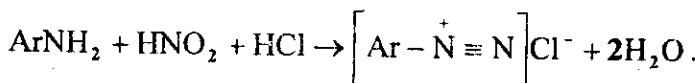
Diazonium duzunu aromatik aminlər və ya fenollarla qarşılıqlı təsirdən $Ar-N=N-Ar$ birləşmələrin əmələ gəlməsi azobitəşmə reaksiyası adlanır. Diazonium ionu sondakı azot atomunda elektron çatışmamazlığına görə aşağıdakı sxemdə göründüyü kimi elektrofily xassəli olub, davamlıdır. Diazonium ionunun davamlılığı diazonium kationu yükünün yalnız iki azot atomu arasında paylanması ilə deyil, həm də qismən benzol nüvəsinin π -elektron sistemi ilə tarazlaşması ilə izah olunur.



Müəyyən edilmişdir ki, azobirləşmə reaksiyaları substrat p- və o- vəziyyətdə NH_2 , $NHAlk$, $NHAr$, $N(Alk)_2$, $NHSO_3H$, $NHNO_2$, OH və bəzi hallarda $OAlk$ qrupları olmaqla aromatik sistemlər, hücum edən agent isə diazonium $Ar-N=N^+$ ionudur:



Birli aromatik aminlərlə mineral turşu iştirakında nitrit turşusunun sulu məhlulunun qarşılıqlı təsirindən diazonium duzları əmələ gəlir (Qriss, 1858). Diazonium duzlarının alınma reaksiyası diazotlaşma adlanır:



Diazotlaşma aparmaq üçün reaksiya mühitində natrium nitritə mineral turşuların təsirindən alınmış nitrit turşusundan istifadə edilir. Buna görə də diazotlaşmanın ümumi üsulu natrium nitritlə aminlərin turş mühitdə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

Aminlə müqayisədə mineral turşu 2,5-3 mol artıq götürülür. Turşunun bir hissəsi HNO_2 alınmasına, digər hissəsi isə turş mühitin saxlanılmasına sərf olunur.

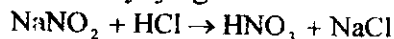
6.2. Azobitışmə reaksiyasından alınan boyaqlar

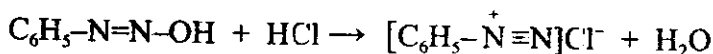
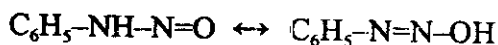
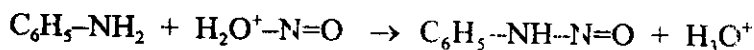
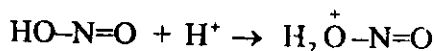
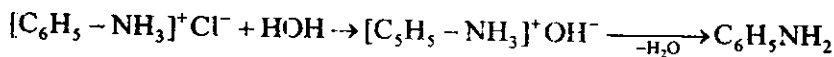
Azobitışmə reaksiyası da aromatik nüvədə nitrolaşma, sulfolaşma, halogenləşmə, alkilləşmə, asilləşmə və s. reaksiyalarla eyni xassələdir.

Diazonium ionunun aktivliyi az olduğu üçün, reaksiya o- və p-izomerlərinin əmələ gəlməsi istiqamətində gedir. Diazonium ionundakı elektroakseptor qrup onun aktivliyini artırır, elektrodonor qrup isə azaldır.

Bəzəliklə azobirləşmələr, tərkibində xromofor azoqruplarla yanaşı, auxoxrom qrupları da olan bəyək maddələrdir.

Reaksiyanın mexanizmi. Turşunun artığında əmələ gələn amin duzu, sulu məhlulda qismən hidrolizə uğrayaraq sərbəst aminə çevrilir ki, o da reaksiya anında alınan nitrit turşusu ilə reaksiyaya girir:





Zəif əsasi xassəli: aminlər hidroliz nəticəsində yüksək qatılıqda olduqları üçün böyük sürətlə diazotlaşırırlar. Tərkibində əsasən o- və p-vəziyyətdə ikinci qrup əvəzləyicilər olan aromatik aminlər, əvəz olunmamış aminlərə nisbətən asanlıqla diazolaşırırlar və davamlı diazonium duzları əmələ gətirirlər. Birinci qrup əvəzləyiciləri isə reaksiyanı getməsinə mənfi təsir göstərir.

Reaksiyanın aparılma şəraiti. Azobirləşmə almaq üçün iki komponent: diazonium kationu (diazotəşkil edən diazokomponent) və azotəşkil edən reagent (azokomponent) hazırlanır. Nitrit turşusu davamsız olduğuna görə diazonium duzunun məhlulunu reaksiya mühitində almaq lazımdır. Bu zaman əsas faktorlardan biri mühitin pH-nın dəqiq müəyyən olunmasıdır. Azobitləşməyə (azoəlaqələnmə) daxil olacaq aranın tərkibli komponentlər üçün zəif turş, hidroksi-, karboksi-, sulfoqruplu komponentlər üçün zəif qələvi mühit yaradılır. Bu şərt azokomponenti məhlula keçirmək və azobitləşməni homogen sistemdə aparmaq üçün mütləq lazımdır. Bir qayda olaraq azobirləşmə almaq üçün soyudulmuş diazonium duzu tədricən, yaxşı qarışdırmaqla soyuq azokomponentin üzərinə əlavə edilir. Əgər diazobirləşmə davamsızdırsa, onda komponentlərin qarışdırılması əks ardıcılıqla aparılır.

Azobitləşmə çox vaxt komponentləri sayutmadan aparılır. Diazobirləşmənin sabilliyi və reaksiyaya qabiliyyəti az olduqda bu mümkündür. Buna naftalinin diazobitləşməsini misəl göstərmək olar. Azobitləşmə reaksiyasının sürətini artırmaq üçün komponentlərin qatılığını artırmaq lazımdır.

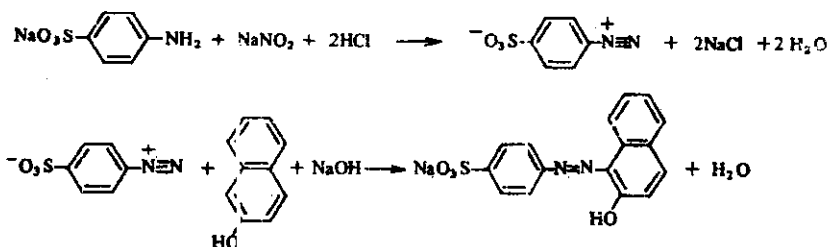
Azobitəşmə reaksiyası zamanı, azotəşkiledici komponentin miqdarı çox olmalıdır. Reaksiyanın gedişinə aşağıdakı kimi nəzarət etmək olar. Süzgəc kağızına reaksiya qarışığından bir damcı hopdurulub, üzərinə 2-naftol-3,6-disulfoturşunun natrium duzu (R-duz) əlavə edilir. Əgər rəng əmələ gəlmirsə, deməli boyaq alınmışdır. Bu azolaşma reaksiyanın aparılma müddətinin kifayət etdiyinə sübutdur.

Azoboyaqların ayrılması. Əgər boyaq maddəsi xırda dispers şəklində alınarsa, onda hər 1 l məhlula 200 q natrium xlorid əlavə etməkə çökdürmə aparılır. Boyaq yaxşı həll olan halda da bu üsul tətbiq olunur. Əgər boyaq maddəsində suda yaxşı həll olan duz əmələ gətirən qruplar olarsa, onda onu ayırmaq üçün reaksiya qarışığına turşu əlavə etmək lazımdır.

Ehtiyat tədbirləri. Digər işlərdə olduğu kimi, turşu ilə davranmaq qaydalarına əməl edilməlidir.

Fərdiləşdirilmə. Boyaq maddələrinin təyini onların özünə məxsus görünən oblastında udulma spektrlərinə görə aparılır.

6.2.1. β-Naftol narıncısı (naftolaranji)



Reaktivlər: sulfanil turşusu - 2,5 q; natrium nitrit - 1 q; β-naftol - 2 q; natrium hidroksidin 2 n məhlulu; xlorid turşusu 4 n; natrium xlorid - 12 q.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 100 ml olan stəkan - 2 ədəd; termometr.

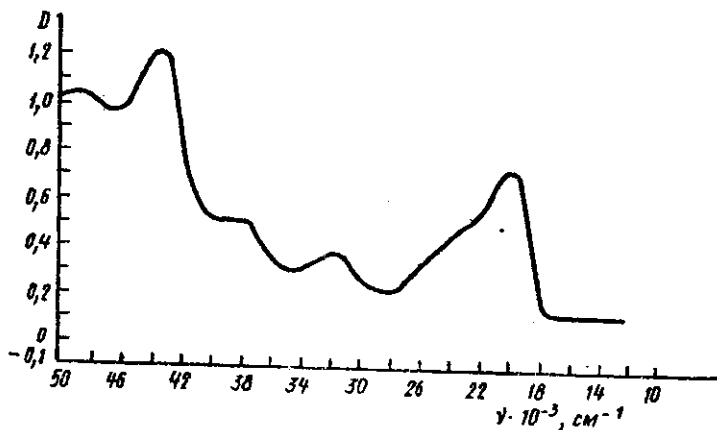
İşin gedişi. 100 ml-lik sətkanda 2 N 65 ml natrium hidroksid məhlulunda 2,5 q sulfanil turşusu həll edib, alınan məhlula 12 ml suda həll edilmiş 1 q natrium nitrit əlavə edilir, sonra reaksiya qarışığı 10 °C-yə qədər soyudulur və qarışdırmaqla çöküntünün

alınması dayanana qədər 4 N hidrogen xlorid turşusu əlavə edilir. Alınan p-diazobenzolsulfoturşu məhlulunu otaq temperaturunda tez-tez qarışdırmaqla, β -naftolun qələvidə həll edilmiş məhluluna (2 q, 2 N 25 ml natrium hidroksid) əlavə edilir. Bir neçə dəqiqədən sonra bəyaz maddəsinin natrium duzunun sarı-narncı lövhə şəkilli kristalları çökməyə başlayır. Kristalların həll olmasını azaltmaq üçün məhlula 12 q natrium xlorid əlavə edilir. Reaksiya məhsulu soyudulur, süzülür, soyuq su ilə yuyulur.

Təcrübi çıxım 4 q (nəzəri çıxıma görə 79%).

β -Naftol narncı [turş narncı, p-(2-hidroksi – 1-naftilazo) benzolsulfoturşunun natrium duzu] – parlaq-narncı rəngli kristallik maddədir. Suda yaxşı həll olur.

UB-spektri 22-ci şəkildəki kimidir.

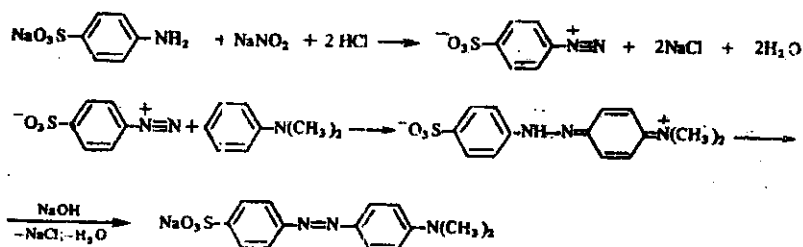


Şəkil 22. β -Naftol narncısının etil spirtində UB-spektri

6.2.2. Metil narncısı (metiloranj)

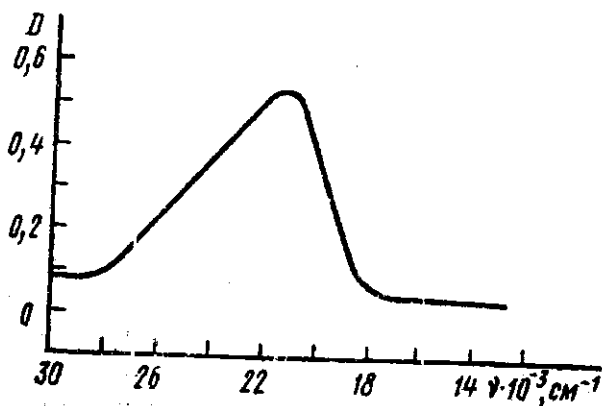
Reaktivlər: sulfanil turşusu - 2,5 q; dimetilanilin (təzə qovulmuş) – 2,5 q; natrium nitrit – 1 q; xlorid turşusu, 1 n; xlorid turşusu, 2 n; natrium hidroksidin 2 n məhlulu.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 50 ml olan stəkan – 2 ədəd, buz hamamı, termometr.



İşin gedişi. Çox da böyük olmayan stəkanda 25 ml 2 N xlorid turşusu məhlulunda, 2,5 q dimetilanilin həll edilir və 0°-5°C-ə qədər soyudulur (məhlul №1). Başqa stəkanda 6 ml 2 N natrium hidroksid məhlulunda 2,5 q sulfanil turşusu həll edilərək onun üzərinə 12 ml suda 1 q natrium nitritin həll edilmiş məhlulu əlavə edilir. Alınan qarışıq buz ilə soyudularaq qarışdırılmaqla üzərinə 6 ml 2 N xlorid turşusu əlavə edilir (məhlul №2)

Sonra 1-ci məhlul ilə 2-ci məhlul qarışdırılıb üzərinə qələvi mühit alınana qədər 2 N natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir. Boyaq maddəsinin natrium duzu narıncı-sarı rəngdə və rəqələr şəklində ayrılır. 1,5-2 saat gözlədikdən sonra boyaq maddəsi süzülür və az miqdar suda təkrar kristallaşdırılır.



Şəkil 23. Metil narıncısının etil spirtinin su məhlulunda UB-spektri

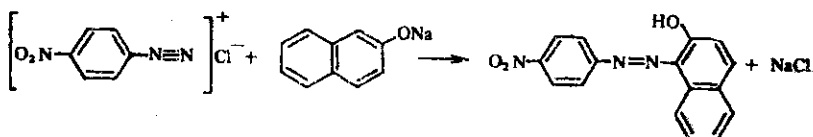
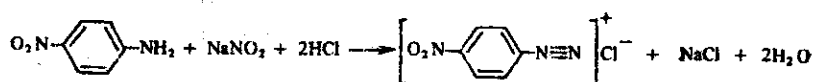
Təcrübi çıxım 4 q (nəzəri çıxıma görə 95%).

Metil narıncısı (metiloranj) [heliantin, 1 – (p-dimetilaminofenilazo-4-benzolsulfoturşusunun natrium duzu) – narıncı rəngdə kristal maddədir. Suda yaxşı həll olur, spirtdə həll olmur. Turşu-əsaslı indikatordur. Qələvi mühitdə sarı, neytral mühitdə narıncı, tırş mühitdə qırmızı rəngdə olur.

UB-spektri 23-ci şəkildə verilmişdir.

Xromatoqramması: «Silufol» lövhə, etilasetat – metanol–ammonyakın suda məhlulu (5 N) (6:3:1). $R_f = 0,67$.

6.2.3. p-Nitroanilin qırmızısı



Reaktivlər: p-nitroanilin – 1 q; natrium nitrit – 0,6 q; β – naftol – 1 q; natrium asetat – 2 q; xlorid turşusu, 6 n; natrium hidroksidin məhlulu, 8 n; natrium xloridin 20%-li məhlulu.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 100 ml olan 2 ədəd stəkan; termometr; buz hamamı; Bünzen kolbası; Büxner qığı.

İşin gedişi. Stəkanda 1,5 ml 6 N xlorid turşusu məhlulu olan 9 ml qaynar suda 1 q p-nitroanilin həll edilir. Qarışıq soyudulur, yenə 1,5 ml 6 N xlorid turşusu və 5 ml su əlavə edilir. Alınan p-nitroanilin hidroxlorid duzunun məhluluna, 0°C-də 0,6 q natrium nitritin 4 ml suda həll edilmiş məhlulu damcıdamcı əlavə edilir. Əgər çöküntü əmələ gəlsə, onda o tam həll olana qədər 6 N xlorid turşusu əlavə edilir. Reaksiyanın başa çatmasını yod-niştasta kağızı vasitəsilə müəyyən edilir. Yod-niştasta kağızı sərbəst halda nitrit turşusunun varlığını göstərir. Reaksiyanın sonunda proses yavaş gedir, ona görə, yod-niştasta kağızı ilə nümunəni yoxlayan zaman bir neçə dəqiqə

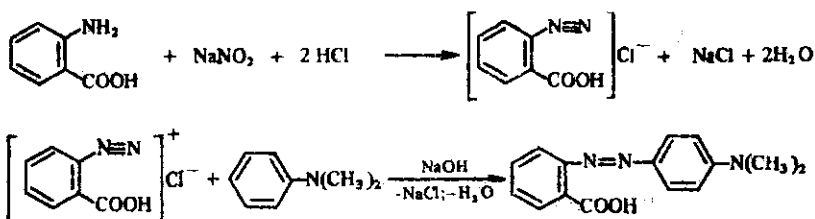
gözləmək lazımdır. Diazolaşma reaksiyası natrium nitrit əlavə olunduqdan 5 dəqiqə sonra reaksiya qarışığında sərbəst nitrit turşusunun əmələ gəlməsi müşahidə olunarsa (bu yod nişasta kağızının göy rəngə boyanması ilə müşahidə olunur), başa çatmış hesab olunur. Reaksiya qarışığını 30 dəqiqə saxlayıb, üzərinə 2 q natrium asetatın 7 ml suda məhlulu əlavə olunur.

Başqa bir stəkanda 4 ml 8 N natrium hidroksid məhlulunda 1 q β -naftol həll edilir. Sonra üzərinə 50 ml qaynar su əlavə edib, alınan qarışıq soyudulur və qarışdırmaqla əvvəlcə hazırlanmış arildiazonium duzu üzərinə əlavə edilir. Alınan çöküntü 30 dəqiqədən sonra süzülür, 20%-li natrium xlorid məhlulu ilə, sonra soyuq su ilə yuyulur və açıq havada qurudulur.

Təcrübi çıxım 2 q (nəzəri çıxıma görə 98%).

p-Nitroanilin qırmızısı [1-(p-nitrofenilazo) – 2 – hidroksinaftalinin natrium duzu] – suda yaxşı həll olan qırmızı kristal maddədir.

6.2.4. Metil qırmızısı



Reaktivlər: antranil turşusu - 2 q; natrium hidroksidin 8%-li məhlulu - 6 ml; dimetilanilin - 1,5 q; xlorid turşusunun 4%-li məhlulu - 12 ml.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 50 ml olan 2 ədəd stəkan; tutumu 100 ml olan çini stəkan; termometr; buz hamamı.

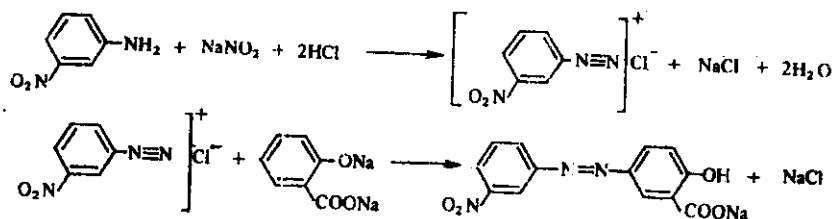
İşin gedişi. Tutumu 50 ml olan stəkanda 2 q antranil turşusu 6 ml 8%-li natrium hidroksid məhlulunda həll edilir, sonra 12 ml suda həll edilmiş 1 q natrium nitrit məhlulu əlavə edilir. Alınan qarışıq buzla soyudulur, başqa stəkanda olan 6 ml 8%-li

xlorid turşusu əlavə edilir. Temperatur 5°C -dən yuxarı qalxmamalıdır. Diazonium duzunu 5-10 dəqiqə qarışdırıb, çini stəkanda soyudulmuş 1,5 q dimetil anilin:n 12 ml 4% xlorid turşusundakı qarışığı əlvə edilir. Təxminən 1 saatdan sonra məhlul natrium hidroksid və ya soda ilə neytrallaşdırılır. Sonra natrium xloridlə duzlaşdırmaqla boyaq maddəsi natrium duzu şəklində ayrılır. Alınan məhsul süzülür və süzgəc kağızında 40°C -də qurudulur.

Təcrübi çıxım 2,5 q (nəzəri çıxıma görə 70%).

Metil qırmızısı [p-(2-karboksifenilazo) dimetilanilin, p-dimetilaminoazobenzol-o-karbon turşusu] — qırmızı bərk maddədir. Suda çətin həll olur, qaynayan spirtdə həll olur. Turşu-əsası indikatorudur.

6.2.5. Alizarin sarısı



Reaktivlər: m-nitroanilin — 2,5 q; xlorid turşusu ($\rho = 1,19 \text{ q/sm}^3$, 10,1 q (8,5 ml); natrium nitrit — 1,5 q; salisil turşusu — 2,5 q; natrium karbonat — 7,5 q; natrium xloridin 10%-li məhlulu.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 100 ml olan stəkan; tutumu 200 ml olan çini stəkan; damcı qığı; mexaniki qarışdırıcı; termometr; buz hamamı.

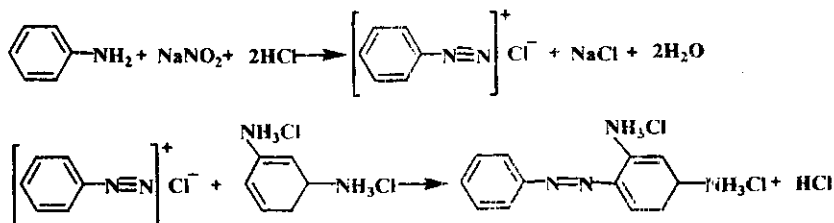
İşin gedişi. 8,5 ml qatı HCl-un 40 ml suda həll edilmiş duru məhlulunda 2,5 q m-nitroanilin həll edilir. Yaxşı həllolmaya nail olmaq üçün qarışığı azca qızdırmaq olar. Sonra məhlul 0°C -yə qədər soyudularaq damcı qığı ilə 1,5 q natrium nitritin 5 ml suda həll edilmiş məhlulu damcı-damcı əlavə edilərək diazolaşma aparılır. Bu zaman mühitin temperaturu 5°C -dən

yuxarı olmamalıdır. Diazoməhlul 0°C-də yaxşı qarışdırmaqla, farfor stəkanda 40 ml suda həll edilmiş 2,5 q salisil turşusu və 7,5 q natrium karbonat üzərinə əlavə edilir. Bu zaman çökən sarı rəngli boyaq maddəsini süzüb, 10%-li natrium xlorid məhlulu ilə yüngülcə yuyub, 40-50°-də qurudulur.

Təcrübi çıxım 25 q (nəzəri çıxıma görə 45%).

Alizarin sarısı (3-karboksi-3'-nitro-4-hidroksiazobenzol) - sarı rəngli azoboyaq, natrium duzu şəklindədir. Suda yaxşı həll olur.

6.2.6. Xrizoidin



Reaktivlər: anilin - 2,5 q; xlorid turşusu ($\rho = 1,19 \text{ q/sm}^3$) - 9,5 q (8 ml); xlorid turşusunun 10%-li 35 ml məhlulu; m-fenilendiamin-3,15 q; natrium nitrit - 2 q; natriumasetat; natrium xlorid - 35 q.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 500 ml olan çini stəkan - 2 ədəd; tutumu 150 ml olan stəkan; damcı qığı; termometr; buz hamanı.

İşin gedişi. Çini stəkanda 175 ml su ilə 8 ml xlorid turşusu ($\rho = 1,19 \text{ q/sm}^3$) qarışığında 2,5 q anilin həll edilir. Məhlul buz hamamında 0-3°C-yə qədər soyudulur və 100 q buz əlavə edilir. Qarışdırmaqla, 2 q natrium nitritin 125 q suda məhlulu damcı qığından ehtiyatla əlavə edilir. Damcı qığının ucu məhlulun içində olmalıdır.

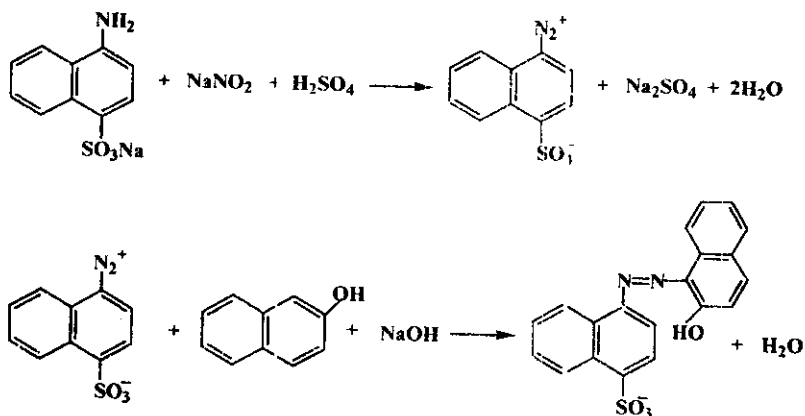
Başqa stəkanda 2-3 °C-ə qədər soyutmaqla 3,15 q m-fenilendiaminin 35 ml 10%-li xlorid turşusunda məhluluna əvvəlcə alınmış diazonium birləşməsi əlavə edilir. Məhlul zəif qırmızı-narıncı rəngə boyanır və boyaq maddəsinin kristalları

çökməyə başlayır.

15 dəqiqədən sonra qarışdırmaqla stəkana yavaş-yavaş zəif turş reaksiya alınana qədər sirkə turşusunun natrium duzu əlavə edilir. O andan boyaq maddəsinin sürətlə əmələ gəlməsi başlayır və iki saatdan sonra azobitşmə reaksiyası başa çatır. Qarışıq qaynayana qədər qızdırılır, süzülür, filtrata 35 q təmiz natrium xlorid duzu əlavə edilir. Düzlaşdırılmış boyaq, xrizoidin (4-fenilazo – 1,3 – diaminobenzol) süzülməklə ayrılır və 50-60°C-də qurudulur.

Təcrübi çıxım 5q (nəzəri çıxıma görə 68%).

6.2.7. Davamlı qırmızı boyaq



Reaktivlər: natrium naftionat – 5,6 q, natrium nitrit – 1,7 q; β - naftol – 3,8 q; sulfat turşusu ($\rho = 1,84 \text{ q/sm}^3$) – 3 ml; natrium hidroksid – 2,7 q.

Qablar və ləvazimatlar: tutumu 200 ml yastıdıblı kolba; tutumu 500 ml olan stəkan; mexaniki qarışdırıcı; termometr; su hamamı.

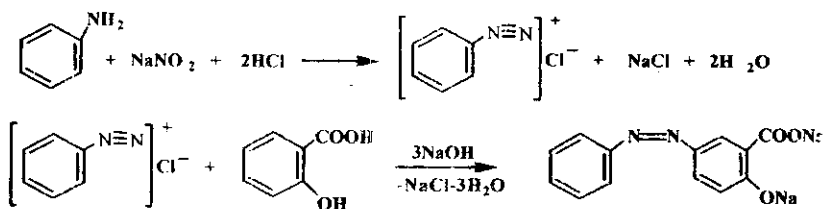
İşin gedişi. Mexaniki qarışdırıcı və termometr ilə təchiz olunmuş yastıdıblı kolbada 75 ml suda, 5,6 q natrium naftionat və 1,7 q natrium nitrit həll edilir. Reaksiya qarışığı buz hamamında 0°C-ə qədər soyudulur və duru sulfat turşusu (3 ml qatı sulfat turşusunun 25 ml suda məhlulu) ehtiyatla yavaş-yavaş

qarışdırmaqla əlavə edilir. Diazobirləşmə parlaq-sarı rəngli kristallar şəklində çökür. Reaksiyanın sonu yod nişasta kağızı vasitəsilə yoxlanılır. Adətən bu proses bir neçə saat davam edir.

Diazoləşmə qurtardıqdan sonra, reaksiya qarışığı qarışdırmaqla 0°C-ə qədər soyudulmuş 3,8 q β-naftol və 2,7 q natrium hidroksidin 100 ml suda həll edilmiş məhluluna əlavə edilir. İki saatdan sonra bərkimiş tünd-qırmızı kütlənin üzərinə 100 ml su əlavə edilərək, həll olana qədər qızdırılır və süzülür. Filtratı tədricən soyutmaqla bəyaz maddəsinin kristalları çökür. Büxner qurğandan süzülür və 30-40°C-də qurudulur.

Təcrübi çıxım 4-5 q (nəzəri çıxıma görə 47-59%).

5.2.8. Fenilazosalisil turşusu



Reaktivlər: anilin - 9,3 q (9,1 ml); xlorid turşusu (1:1) - 45 ml; natrium nitrit - 7 q; salisil turşusu - 13,8 q; natrium hidroksidin 36%-li məhlulu - 16,5 ml; natrium karbonat - 3 q.

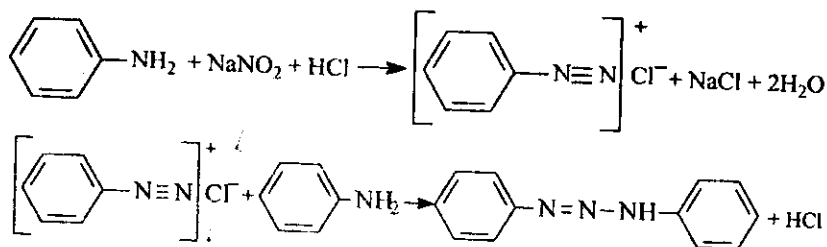
Qablar və ləvazimatlar: tutumu 200 ml olan stəkan - 2 ədəd; mexaniki qarışdırıcı; termometr; su hamamı.

İşin gedişi: Mexaniki qarışdırıcı və termometr ilə təchiz olunmuş stəkanda 45 ml durulaşdırılmış (1:1) xlorid turşusu məhlulunda 9,1 ml anilin həll edilir. Məhlul buz hamamında 0°C-yə qədər soyudulur. Qarışdırmaqla 7 q natrium nitritin 20 ml suda soyudulmuş məhlulu yavaş-yavaş əlavə edilir. Diazoləşmə reaksiyasının sonuna yodnişasta kağızı vasitəsilə nəzarət edilir. Reaksiya qurtardıqdan 10 dəqiqə sonra turşunun artığı ehtiyatla 2 q natrium karbonatla neytrallaşdırılır. Bundan sonra məhlul konqo qırmızısına görə zəif turş reaksiya göstərməlidir.

Alınmış diazobirləşmə məhlulu qarışdırmaqla tədricən 0 °C-yə qədər soyudulmuş 1 q natrium karbonat əlavə edilmiş 13,8 q salisil turşusunun 16,5 ml 36%-li natrium hidroksid və 35 ml su məhluluna əlavə edilir. 2 saatdan sonra boyaq maddəsinin çökmüş kristalları Büxner qıfından süzülür.

Təcrübi çıxım 12-13 q (nəzəri çıxıma görə 42-45%).

6.2.9. Diazoaminobenzol



Reaktivlər: anilin - 4,7 q (4,6 ml); natrium nitrit - 1,75 q; xlorid turşusu (1:5) - 30 ml; natrium asetat - 12,5 q; etil spirti.

Qablar və ləvazimatlar: həcmi 200, 100 və 50 ml olan stəkanlar, mexaniki qarışdırıcı, su hamamı.

İşin gedişi: Həcmi 200 ml olan stəkanda 4,6 ml anilin 30 ml xlorid turşusunda həll edilir. Məhlul buzlu su ilə soyudulur və 25 q buz əlavə edilərək qarışdırmaqla az miqdar suda 1,75 q natrium nitrat əlavə edilir. Bu zaman reaksiya qarışığının temperaturu 5°C-dən çox olmamalıdır. Reaksiyanın sonu yodnişasta kağızı vasitəsilə müəyyən edilir. Qarışığı soyutmaq üçün 15 dəq gözlənilir, sonra 12,5 q natrium asetatın 50 ml suda həll edilmiş məhlul əlavə edilir. Çökmüş diazoaminobenzol, su nasosundan süzülür, su vasitəsilə yuyulur, sıxılır və etil spirtindən kristallaşdırılır.

Təcrübi çıxım 4,6 q (nəzəri çıxıma görə 90%).

Diazoaminobenzol - narıncı rəngli kristal maddədir, suda həll olmur, isti spirtə, efirdə, benzolda həll olur, ərimə temperaturu 98°C.

ƏDƏBİYYAT

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. Москва, «Химия», 1984, 589с.
2. İnci Başer, Yusif İnançı. Boyar madde kimyası. Türkiye, Marmara universitesi, 1990, 209s.
3. Turqut Gündüz. «İnstrümental Analiz». Ankara Üniversitesi. A.İ.Fen Fakültesi, Kimya bölümü, Ankara, 1988, 607s.
4. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. Под редакцией проф. О.Ф.Гинзбурга и чл. корр. АН. ССР А.А.Петрова. Москва. "Высшая школа" 1989, 318с.
5. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. Органический синтез. Москва, "Высшая школа". 1991. 303с.
6. Органикум. Практикум по органической химии, ч.1 и 2. Москва, "Мир", 1979
7. Практикум по органической химии. Изд. Ростовского Университета. 1983. 118 с.
8. Лабораторный практикум по применению красителей. Под редакцией проф. Б.И.Мельникова, Москва, "Легкая индустрия", 1972, 246с.
9. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. Москва, 1987, с.271
10. Порай-Кошиц В.А. Азокрасители. Изд. "Химия". Ленинградское отд. 1972, 160с.
11. Qaz-maye xromotoqrafiyası metodu ilə üzvi maddələr qarışığının analizi. İxtisas kursuna aid metodik göstəriş. Tərtib edənlər: E.İ.Əhmədov, R.İ.Süleymanov, M.B.Babanlı. Bakı Universiteti Nəşriyyatı. Bakı – 1996, 29s.
12. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Изд. «Высшая школа», Москва, 1968. 279с.
13. Храпкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Изд. "Химия". Ленинградское отд. 1974, 319с.
14. Мельников Б.Н. и др. Лабораторный практикум по применению красителей. Учебное пособие для студентов вузов. Москва, 1972, 246с.
15. Əliyev İ.Ə., Quliyev Ə.N. Üzvi boyaqlar kimyasından praktikum. Bakı, 2003, 60s.
16. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. Том I, Москва-Ленинград, 1953, 795с.
17. Mövsümzadə M.M., Qurbanov P.A. Üzvi kimya, II hissə. Bakı, Maarif, 1985, 350s.

KİTABIN İÇİNDƏKİLƏR

Ön söz	3
I Fəsil. Boya haqqında ümumi məlumatlar	4
II Fəsil. Üzvi maddələrin rənglilik nəzəriyyəsi	14
2.1. Rəngliliyin fiziki əsasları	14
2.2. Işıqın seçici udulması	18
2.3. Elektromaqnit sahəsi	19
2.4. Elektromaqnit dalğaları şkalası	21
2.5. Udulmanın spektral ayrılırları	21
2.6. Molekulların həyəcanlanma enerjisi	26
2.7. Rənglilik haqqında kimyəvi nəzəriyyələr	28
2.8. Xromofor – auksoxrom nəzəriyyə	28
2.9. Koordinativ doymamış atomlar nəzəriyyəsi	31
2.10. Xinoid nəzəriyyəsi	32
2.11. Rezonans nəzəriyyəsi	34
2.12. Rəngliliyin elektron nəzəriyyəsinə keçid	37
2.13. Molekulların enerji səviyyələri	38
2.14. Elektron keçidləri	42
2.15. Maddələrin rəngli olması üçün quruluş şərtləri	48
III Fəsil. Boyaq maddələrin təsnifatı	52
3.1. Boyaq maddələrin suda həll olmalarına görə təsnifatı	52
3.2. Boyaların texniki təsnifatı	54
3.3. Boyaların keyfiyyətinə görə təsnifatı	63
3.4. Boyaların kimyəvi təsnifatı	64
IV Fəsil. Üzvi kimya laboratoriyalarında ümumi işləmək qaydaları	67
4.1. Üzvi kimya laboratoriyalarında təhlükəsizlik qaydaları	67
4.2. Zədələr və zəhərlənmələr zamanı ilk yardımlar	69
4.3. Üzvi maddələrin xromatoqrafiya üsulu ilə ayrılması	70
4.3.1. Xromotoqrafiyanın tətbiq dairəsi	71
4.3.2. Kağız üzərində xromotoqrafiya	73
4.3.3. Nazik təbəqəli xromotoqrafiya	76
4.3.4. Lövhə üzərində maddələrin ayrılması	80
4.3.5. Kolonka xromotoqrafiyası	83
4.3.6. Xromatoqrafiya üçün şəraitin seçilməsi	87

V Fəsil. Kondensləşmə reaksiyalarından alınan boyalar	90
5.1. Kondensləşmə	90
5.1.1. Fenolftalein	93
5.1.2. Fluoretsin	95
5.1.3. Anilin göyü	97
5.1.4. Malaxit yaşılı	98
VI Fəsil. Azoboyalar	100
6.1. Azoləşmə. Azobitəşmə (azoələqələnmə)	100
6.2. Azobitəşmə reaksiyasından alınan boyalar	101
6.2.1. β -Naftal narıncısı (naftolaranj)	103
6.2.2. Metil narıncısı (metiloranj)	104
6.2.3. p-Nitroanilin qırmızısı	106
6.2.4. Metil qırmızısı	107
6.2.5. Alizarin sarısı	108
6.2.6. Xrizoidin	109
6.2.7. Davamlı qırmızı boyaq	110
6.2.8. Fenilazosülsil turşusu	111
6.2.9. Diazoaminobenzol	112
Ədəbiyyat	113

Baş redaktor:
Mətbəə üzrə direktor
müavini:

Məmməd Əlizadə
Ələs Qasimov

Çapa imzalanmışdır: 20.07.2005.
Formatı 60x84 1/16. Həcmi 7,25 ç.v.
Sifariş 49. Sayı 500.

Bakı Universiteti nəşriyyatı,
Bakı - 370148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.
BDU Nəşriyyatının mətbəəsi