

М. И. РАВИЧ-ЩЕРБО, Г. А. АННЕНКОВ

ФИЗИК  
ВА  
КОЛЛОИД ХИМИЯ

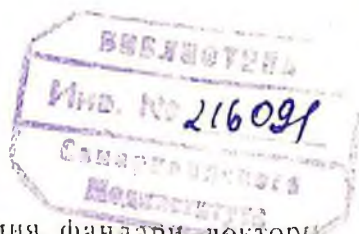


М. И. РАВИЧ-ШЧЕРБО, Г. А. АННЕНКОВ

# ФИЗИК ВА КОЛЛОИД ХИМИЯ

СССР Соғлиқни сақлаш министрлиги медицина институтларининг  
студентлари учун дарслик сифатида рухсат этган

Русча иккинчи нашридан таржима



Махсус муҳаррир химия фанлари доктори  
профессор Ҳ. Раҳимов

ЎзССР «Медицина» нашриёти  
Тошкент — 1971

Дарслик курсининг амалда қўлланиладиган программасига мувофиқ ёзилди. Дарсликнинг иккинчи нашрида физик ва коллоид химиянинг медицинани ўрганиш учун зарур қисмлари батафсил баён қилинади. Физик ва коллоид химиянинг асосий қонунилари биология, назарий ва амалий медицинадан келтирилган мисоллар билан тасдиқланган.

Дарсликда моддаларнинг агрегат ҳолатига боғлиқ масалалар кўриб чиқилади, термодинамиканинг баъзи масалалари баён этилган, қайтар ва қайтмас процесслар, шунингдек адсорбция ва катализ ҳодисалари баён қилинади.

Материал физик ва коллоид химия соҳасида сўнги йилларда эришилган ютуқлар асосида баён этилди.

Математик ҳисоблашлар ва формула чиқаришлар иложи борича қисқартирилди.

Дарсликдаги материал аниқ ва маънавий баён этилган, шу сабабли студентлар уни бемалол мустақил ўқишлари мумкин.

Китобда 44 жадвал, 102 расм бўлиб, 13 библиография берилган.

541

Р 13 Равич-Щербо Михаил Иосифович ва Анненков  
Генрих Антонович.

**Физик ва коллоид химия.** Мед. ин-тларининг студентлари учун дарслик. Русча 2-нчи нашридан тарж. Т., «Медицина», 1971. 268б. расмл.

1. Соавт.

Равич-Щербо М. И. и Анненков Г. А. Физическая и коллоидная химия.

541

2-5-4  
1-71

## СУЗ БОШИ

Ҳозирги замон медицинаси врачдан фақат биохимияни эмас, балки физик ва коллоид химияни ҳам чуқур билишни талаб қилади, чунки бу фанларни билиш одам организмда содир бўлиб турадиган турли хилдаги физиологик ва патологик процесслар моҳиятини тушунишга ёрдам беради.

Авторлар медицина олий ўқув юртлари учун физик ва коллоид химия бўйича амалдаги программа асосида, шунингдек шу фанларни ўқитишда орттирилган кўп йиллик тажрибага асосланиб мазкур дарсликни туздилар. Бироқ бу дарслик системали курс бўлмасдан, балки физик ва коллоид химиянинг программада кўзда тутилган баъзи бўлимларини ўз ичига олади, холос. Бунда авторлар курснинг медицинани ўрганиш учун аниқса зарур бўлган асосий бўлимларини содда тилда баён қилишга интилдилар. Математик ҳисоблашлар ва формула чиқаришлар иложи борича қисқартирилди. Физик ва коллоид химия бўйича бериладиган маълумотларни умумий биология ва аниқса назарий ва амалий медицинадан олинган мисоллар билан тушунтиришга катта аҳамият берилди.

Авторлар иккинчи нашрида баъзи ноаниқликларни ва хатоларни тузатдилар. Ўртоқларнинг мазкур дарслик тўғрисида самимият билан ёзиб юборган фикр ва мулоҳазаларини да кўрсатилган таклиф ва танқидий мулоҳазалари ҳисобга олинди. Авторлар ушбу ўртоқларга миннатдорчилик билдирдилар.

Афсуски, дарслик ҳажми чегараланганлиги ҳамда медицина олий ўқув юртлари учун физик ва коллоид химия бўйича программа ниҳоят даражада қисқартилгани туфайли материални кенгроқ баён қилишга илож бўлмади. Шунга қарамай хроматографик ва электрофоретик анализлар, рН ни потенциал тарзда аниқлашни бирмунча кенгроқ баён қилиш мақсадга мувофиқ деб топилди. Қуйидаги боблар: эритмалар,

электрохимия, химиявий кинетика, катализ батамом қайтадан ишлаб чиқилди. Амалий машғулот анчагина кенгайтирилди.

Физик ва коллоид химиянинг турли хил қонуниятларини ва ҳодисаларини тушунтириб берадиган мисолларни медицина ва биология соҳаларидан таянч олишга катта аҳамият берилди.

Авторлар дарсликнинг қайта ишланган ва тўлдирилган иккинчи нашри медицина олий ўқув юртларида физик ва коллоид химияни ўрганувчиларнинг талабини бирмунча кўпроқ қондира олади деб умид қиладилар.

А в т о р л а р

# БИРИНЧИ ҚИСМ

## ФИЗИК ХИМИЯ

### КИРИШ

Физик химия бундан тахминан 200 йил муқаддам фан сифатида вужудга келган бўлиб, материя ҳаракатининг физик ва химиявий формалари ўртасидаги узвий боғланишни ўрганади.

Физик химия предметини таърифлаб ва белгилаб берадиган асосий масалалар: газсимон, суюқ, кристалл ва плазма ҳолатида бўладиган моддаларнинг тузилиши ва энг муҳим хоссаларини ўрганиш; эритмалар, уларнинг ички тузилиши ва эритмаларни ташкил этадиган компонентларнинг концентрацияси ва химиявий табиатига алоқадор хоссаларини ўрганиш; шунингдек химиявий энергия билан бошқа тур энергиялар ўртасидаги боғланишни ўрганадиган химиявий термодинамика масалаларини, электр ўтказувчанлик, электролиз, гальваник элементларнинг иши ва бошқаларни ўрганиш билан алоқадор бўлган электрохимия; гомоген ва гетероген системалардаги химиявий реакциялар механизмини ва тезлигини, шунингдек катализ ҳодисаларини ўрганадиган химиявий кинетика тўғрисидаги таълимотлардир.

Физик химия сансат, умумий биология, медицина ва техника ҳамда табиий фанларнинг бошқа соҳаларида муҳим роль ўйнайди.

Михаил Васильевич Ломоносов физик химиянинг асосчиси-дир. У физик химияни «химиявий операциялар натижасида мураккаб жисмларда содир бўладиган ўзгаришларнинг физик сабабларини қонда ва тажрибалар асосида» тушунтириб берадиган фан сифатида таърифлаб берди. Ўз ўтмишдош химиклари ичида биринчи бўлиб М. В. Ломоносов 1752 йилдаёқ физик химиядан лекциялар ўқий бошлади; ўзи ташкил қилган лабораторияда фақат экспериментлар ўтказилмасдан, балки студентлар билан шу предмет бўйича амалий машғулотлар ҳам биринчи марта ўтказиладиган бўлди.

Ломоносов «химияни мукамал ўрганмаган медик камолотга етган медик бўлолмайди» ва «физикани билмаган химик ҳамма нарсани пайпаслаб қидирган кишига ўхшайди, бу икки фан шундай бир-бирига боғлиқки, бири иккинчисисиз

камолотга етмайди» деган эди. Ломоносов ватанимиз олимлари ичида биринчи бўлиб химияда физик текшириш методларини қўллай бошладди. Модда массаси ва энергиянинг сақланиш қонуни Ломоносовнинг физик химия соҳасидаги энг муҳим кашфиётларидан бири эди. Ломоносов эритманинг музлаш температурасининг пасайиши унинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, бу температура соф эритувчининг музлаш температурасидан ҳаминша паст бўлишини аниқлаб берди. Ломоносов бошқа бир қанча кашфиёт ва тадқиқотлар ҳам қилган.

Атоқли рус олими Николай Николаевич Бекетов 1865 йилда Харьков университетида физик химиянинг систематик курсини ўқий бошладди.

Физик химиядан биринчи дарслик ҳам Россияда ёзилди. 1876—1877 йилларда Н. Н. Любавин «Физик химия»дан қўлланмани иккита китобда нашр этди, 1886 йилда Н. Н. Бекетовнинг физик химиядан ўқиган лекциялари нашр этилди.

Физик химияни ривожлантиришда Д. М. Менделеев ҳам кўзга кўринарли ўринни эгаллади. У эриган модда билан эритувчи молекулалари орасидаги ўзаро таъсир кўрсатиш моҳиятини тушунтириб берадиган эритмаларнинг гидрат назариясини ишлаб чиқди, шунингдек газларнинг қовушқоқлигини текширди, турли температурада суюқликларнинг сирт таранглиги ва бошқаларни ўрганди.

Физик химиянинг кейинги тараққиётига бир қатор совет олимларининг шу соҳада қилган ишлари ёрдам қилди. И. А. Каблуков сувли эритмаларда электролитлар ионларининг гидратланиш ҳодисаси, электролитик диссоциация процессларида химиявий ўзаро таъсир кўрсатиш ва бошқа ҳодисаларни аниқлади; Н. С. Курнаков системаларнинг физик-химиявий хоссаларини уларнинг таркибига қараб текширди, физик-химиявий анализ ва бошқаларни барпо қилди, Н. А. Шиллов туташ химиявий реакцияларнинг кинетикаси, эритмада эриган моддаларнинг адсорбцияси соҳасида бир қанча тадқиқотлар қилди.

Н. Д. Зелинский ва М. М. Дубининк противогаз ишининг кинетикаси тўғрисида ва газларнинг адсорбция назарияси ҳақида муҳим илмий текширишларни олиб бордилар.

Занжирли реакцияларни ўрганиш соҳасида Н. Н. Семёнов, сирт ҳодисаларини текширишда П. А. Ребиндер жуда кўп ишлар қилди.

Физик химиянинг тараққий қилишида чет эллик йирик олимлар ҳам муҳим ўрин эгаллайди; Я. Вант-Гофф, В. Оствальд эритмалар назариясининг бир қанча қоидаларини ишлаб чиқдилар; С. Аррениус электролитик диссоциация на-

зариясини яратиб берди; В. Нерст электрохимия соҳасида бир қатор қонуниятларни аниқлаб берди ва ҳоказо.

Физик химия катта амалий аҳамиятга эга. Турли хил моддалар синтезининг технологик процесслари, ишлаб чиқаришда каталитик процесслардан фойдаланиш ва ҳоказо физик химия қонунларига асосланган.

Физик химияни билиш фақат кенг профилли биолог ва биохимик учунгина эмас, балки барча мутахассис врачлар учун ҳам зарур. Врач ўз ишида соғ одам ва бемор организмда воқе бўлиб турадиган физик-химиявий процессларга доимо дуч келади, шу сабабли у бу соҳада маълум билим минимумига эга бўлиши шарт.

Амалий медицинада оқсил модда (фракция)ларни электрофоретик тарзда ажратиш методлари, биологик суюқликлар турли хил компонентларининг хроматография методлари, водород ионлари концентрациясини аниқлаш ва бошқалар тобора кенг қўлланиляпти.

Медиклар учун физик-химиявий текшириш методларининг қиммати шундаки, бу методлар системаларнинг умумий бир бутунлигини бузмасдан туриб, бир вақтнинг ўзида биологик субстратларда содир бўладиган бир қатор физик-кимёвий хоссаларни ўрганишга имкон беради. Қон, плазма, сыворотка, туфик, ликвор, меъда шираси, сўт ва бошқаларни текширишнинг кимёвий методлари эса кўрсатилган биологик суюқликлар таркибига кирадиган моддаларнинг ўртасидаги нормал ўзаро боғланишни бузади. Ҳозирги вақтда комбинация-муваффақият билан қўлланиляпти.

Биология ва хусусан, медицина учун физик химиянинг мустақил бир бўлимидан иборат бўлган коллоид химия фани ҳам муҳим аҳамиятга эга. Коллоид химия юқори дисперс системаларнинг физик-химиявий хоссалари ва атворини текширади. Коллоид химия мустақил дисциплина сифатида бундан қарийб 100 йил муқаддам ажралиб чиққан. Бироқ коллоид эритмаларнинг баъзи хоссаларини кузатишлар XVI—XVII асрлардаёқ қилинган эди. XVIII асрда бу текширишлар системаларнинг равишда олиб борилга бошлади. Коллоид эритмаларнинг хоссаларини текширган М. В. Ломоносов (1763), Т. Е. Ловиц (1755), А. Мусни (1785), Ф. Ф. Рейсс (1808) ва бошқалар ўзларининг илмий ишларида коллоид эритмалар билан кристаллоид эритмаларнинг хоссаларни ўртасидаги тафовутлар ҳақида, коллоид эритмалардаги адсорбция ҳодисаси, электроосмос, электрофорез ва бошқа муҳим ҳодисалар тўғрисида қизиқарли кузатишларни ва экспериментларни ёзиб қолдирдилар.



Утган асрининг 60—70-йилларидан бошлаб инглиз олими Грэм коллоид эритмаларни старли даражада аниқ таърифлаб берганидан кейин, коллоид химия айниқса гуриллаб тараққий эта бошляди. Турли хил эритмаларда диффузия тезлиги турлича эканлигини Грэм аниқлаб берди. Грэм секин диффузияланадиган моддалар (гуммиарабик, крахмал, агар-агар ва бошқалар), шунингдек аморф тузилишига эга бўлган моддаларни коллоидлар деб, кристаллик тузилишига эга бўлган ва тез диффузияланадиган моддалар (ош тузи, мочевино ва бошқалар)ни кристаллоидлар деб аташни таклиф этди.

Худди шу даврда Россияда коллоид химиянинг асосчиси И. Г. Боршчов (1869) нинг ҳам бир қанча ишлари пайдо бўла бошляди. «...коллоидлар аморф бўлишига қарамай, улардаги мураккаб заррачаларнинг шакли кристаллик бўлиши лозим» деб таъкидлаган эди. Бу муҳим тахмин кейинчалик рентген нурлари ёрдами билан муваффақиятли тасдиқланди.

Д. И. Менделеев олдиндан айтган, кейинчалик Петербург тоғ институтининг доценти П. П. Веймарн (1904 й.) нинг илмий ишлари билан тасдиқланган эритувчининг табиатига қараб, бир хил моддани кристаллоид ҳолатида ҳам, коллоид ҳолатида ҳам олиш мумкинлиги коллоид химиянинг кейинги ривожланиш йўлларида муҳим роль ўйнади.

Россияда бу фаилар айниқса Октябрь социалистик революциясидан кейин гуриллаб тараққий этди.

Коллоид химиянинг ҳам назарий, ҳам амалий жиҳатдан ривожланишига совет олимларининг тадқиқотлари катта ҳисса бўлиб қўшилди. Масалан, А. В. Думанский, Н. П. Песков ва бошқаларнинг ишлари коллоид заррачаларнинг тузилишини ва уларнинг тургун бўлишини таъминлаб берадиган сабаблари аниқлаб берди; А. Н. Фрумкин, П. А. Ребиндер ва бошқалар коллоид системаларнинг сирт ҳодисаларини текширадилар; тупроқнинг коллоид-химиявий хоссаларини текширган акад. К. К. Гедройцнинг тадқиқотлари тупроқ ҳосилдорлигини ошириш учун катта амалий аҳамиятга эга.

Чет эл олимлари В. Оствальд, Жигмонди, Фрейндлих, Сведберг, Кройт ва бошқаларнинг коллоид-дисперс системаларни ўрганишга бағишланган ишлари ҳам коллоид химиянинг ривожланишида муҳим роль ўйнади.

Биолог ва врач учун коллоид химияни билиш алоҳида аҳамиятга эга, чунки бу фан биологик жиҳатдан энг муҳим бўлган моддалар — оқсиллар, полисахаридлар, кўпгина липидлар ва ҳоказо юқори молекуляр ва юқори дисперсли моддалардан ташкил топган системаларнинг хоссаларини ва турли хил факторлар таъсирида уларда воқе бўладиган ўзгаришларни ўрганади.

Ҳужайра, тўқима ва органларда воқе бўладиган барча химиа-хил биохимиявий процесслар коллоид ҳолатдаги моддалар билан содир бўлади. Организмда доим бўлиб турадиган коллоид системаларнинг характерли ўзгаришлари (бўкиш, коагуляция ва бошқалар) моддалар алмашинуви ва тирик тўқималар функциялари билан чамбарчас боғлангандир. Шунини айтиб ўтиш керакки, цитоплазма коллоид ҳолатида бўлган моддалардан таркиб топган.

Физик ва коллоид химияни билиш врачга физиологик шароитда организмнинг нормал ишлаб туришидаги (овқат ҳазм бўлиши, сўрилиш, нафас олиш, мускул қисқариши, осмотик босимнинг бир маромда сақланиши, реакция муҳити ва ҳоказо) процессларни материал моҳиятини, шунингдек патология шароитларида уларнинг ўзгаришларини билишга ёрдам беради.

Ҳозирги вақтда медицинани фақат назарий билимлар асосида, шу билан бирга физик ва коллоид химиянинг назарий билимлари асосида чуқур ва ҳар томонлама ўрганиш мумкин.

## 1 БОБ

### ЭРИТМАЛАР

Биология ва медицина фанларини ўрганиш учун эритмалар ҳақидаги таълимот катта диққатга сазовордир.

Эритмалар деб, ўзгарувчан таркибли бир жинсли система-ларга айтилади. Бир эритма ҳажмининг барча қисмидаги химиявий таркиби ва физик хоссалари бир хил бўлади. Моддаларнинг оддий аралаштиришдан фарқли ўлароқ, эритишда эритмалар ҳосил қиладиган заррачалар ўртасида ўзаро таъсирланиш рўй беради. Эришда ўз агрегат ҳолатини сақлаб қоладиган модда эри ту в чи дейилади; у одатда эритмада кўп миқдорда бўлади.

Эритмалар уч агрегат ҳолатда — қаттиқ, суюқ ва газсимон (буғсимон) ҳолатда бўлиши мумкин. Қаттиқ эритмаларга металлларнинг баъзи қотишмалари, масалан, олтин билан мис қотишмаси, газсимон ҳолатдагига эса ҳаво мисол бўла олади.

Медикларни айниқса суюқ эритмалар қизиқтиради. Қон плазмаси, сийдик, лимфа ва бошқа биологик суюқликлар шулар жумласидандир. Улар оқсиллар, липоидлар, углеводлар, тузлар ва ҳоказоларнинг жуда мураккаб аралашмаларидан иборат. Хоссалари ва катта-кичиклиги турлича бўлган бу заррачаларнинг ўзаро физик-химиявий таъсир кўрсатиш қонуниятлари ҳам, уларни ўраб олган сув молекулалари билан таъсирланиш қонуниятлари ҳам организмнинг ҳаёт фаолияти учун жуда муҳимдир.

Кейинчалик баён қилишни соддалаштириш мақсадида суюқ эритмалар шунчаки эритмалар деб аталади.

§ 1. Эритмаларнинг хиллари. Эритмаларда моддалар турли даражадаги дисперс (яъни майдаланган) ҳолатда бўлиши мумкин. Заррачаларнинг катта-кичиклиги эритмаларнинг кўпгина физик-химиявий хоссаларини билдирадиган муҳим белги бўлиб хизмат қилади. Заррачаларнинг катта-кичиклигига қараб эритмалар чин (заррачалари 1 мик дан кичик) ва коллоид эритмалар (заррачалари 1 дан 100 мик гача) га бўлинади. Чин эритмалар эриган модда ионларга диссоциацияланиши ёки диссоциацияланмасдан молекулалар

ҳолида қолишига қараб ионли ёки молекуляр бўлиши мумкин. Заррачалари 100 мкм дан катта бўлган аралашмалар осилмалар: суспензия ва эмульсиялар ҳосил қилади.

Ионли эритмалар сувда яхши диссоциацияланадиган тузлар, кислоталар, асослар, масалан  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  ва бошқалар эритилганда олинади. Глюкоза, мочевина, глицерин ва диссоциланиш хусусиятига эга бўлмаган бошқа моддалар молекуляр эритмалар ҳосил қилади. Чин эритмаларнинг ҳаммаси таркибининг гомогенлиги ва эриган заррачалар билан эритувчи ўртасида физик сатҳ ажраллиши бўлмаслиги билан фарқ қилади.

Коллоид эритмаларга махсус усулда тайёрланган темир (III)-гидроксид, мишьяк (III)-сульфиди, барий сульфат ва бошқа моддаларнинг эритмалари киради. Уларнинг молекулалари маълум шароитда катталиги 1 дан 100 мкм гача етadиган заррачалар шаклида бирикади. Коллоид эритмалар хоссалари жиҳатидан чин эритмалардан кескин фарқ қилади. Улар гетерогенлидир, чунки фазалари — эриган модда (дисперс фаза) ва эритувчи (дисперс муҳит) орасида сирт ажраллиши бўлади.

Юқори молекуляр бирикмалар — оқсиллар, полисахаридлар, каучук эритмалари чин эритмалар хоссаларига ҳам, коллоид эритмалар хоссаларига ҳам эга бўлиб, махсус гурппага ажратилади<sup>1</sup>. Ёмон эрийдиган моддалар, хусусан лой, майда қум ва бошқа моддалар осилмалар ҳосил қилади.

§ 2. Молекулаларнинг қутблилиги. Гидратланиш. Бир талай қаттиқ, суюқ ва газсимон моддаларни эритиш процесси учун молекулаларнинг қутблилиги катта аҳамиятга эга. Молекуласининг бир қисми мусбат, иккинчиси манфий зарядланган молекулалар қутбли молекулалар дейилади. Молекулаларнинг қутблилиги ҳаммадан кўп қуйидаги ҳолларда вужудга келади:

1. Молекулалар ионли (электр валентли) боғларга эга бўлса, яъни ионлардан ташкил топганда. Масалан,  $\text{NaCl}$  молекуласи ҳосил бўлишида электрон  $\text{Na}$  атомидан  $\text{Cl}$  атомига ўтади. Натижада иккита қарама-қарши зарядланган ион пайдо бўлиб, ўзаро тортилади, ионли боғланишни ҳосил қилади. Бунда  $\text{NaCl}$  молекуласининг бир қисми манфий, иккинчиси эса мусбат зарядли бўлиб қолаверади.

Худди шунга ўхшаш ҳосил бўлган  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  молекулаларида ҳам қутблилиқ рўй-рост кўрилади.

<sup>1</sup> Юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларида эриган модданинг заррачаси 1 мкм дан катта бўлади; мкм (микрон) —  $10^{-4}\text{см}$ ; ммк (миллимикрон) —  $10^{-7}\text{см}$ .

## 1 БОБ

### ЭРИТМАЛАР

Биология ва медицина фанларини ўрганиш учун эритмалар ҳақидаги таълимот катта диққатга сазовордир.

Эритмалар деб, ўзгарувчан таркибли бир жинсли система-ларга айтилади. Бир эритма ҳажмининг барча қисмидаги химиявий таркиби ва физик хоссалари бир хил бўлади. Моддаларнинг оддий аралаштиришдан фарқли ўлароқ, эритишда эритмалар ҳосил қиладиган заррачалар ўртасида ўзаро таъсирланиш рўй беради. Эришда ўз агрегат ҳолатини сақлаб қоладиган модда эритувчи дейилади; у одатда эритмада кўп миқдорда бўлади.

Эритмалар уч агрегат ҳолатда — қаттиқ, суюқ ва газсимон (буғсимон) ҳолатда бўлиши мумкин. Қаттиқ эритмаларга металлларнинг баъзи қотишмалари, масалан, олтин билан мис қотишмаси, газсимон ҳолатдагига эса ҳаво мисол бўла олади.

Медикларни айниқса суюқ эритмалар қизиқтиради. Қон плазмаси, сийдик, лимфа ва бошқа биологик суюқлиқлар шулар жумласидандир. Улар оқсиллар, липоидлар, углеводлар, тузлар ва ҳоказоларнинг жуда мураккаб аралашмаларидан иборат. Хоссалари ва катта-кичиклиги турлича бўлган бу заррачаларнинг ўзаро физик-химиявий таъсир кўрсатиш қонуниятлари ҳам, уларни ўраб олган сув молекулалари билан таъсирланиш қонуниятлари ҳам организмнинг ҳаёт фаолияти учун жуда муҳимдир.

Кейинчалик баён қилишни соддалаштириш мақсадида суюқ эритмалар шунчаки эритмалар деб аталади.

§ 1. Эритмаларнинг хиллари. Эритмаларда моддалар турли даражадаги дисперс (яъни майдаланган) ҳолатда бўлиши мумкин. Заррачаларнинг катта-кичиклиги эритмаларнинг кўпгина физик-химиявий хоссаларини билдирадиган муҳим белги бўлиб хизмат қилади. Заррачаларнинг катта-кичиклигига қараб эритмалар чин (заррачалари 1 мкм дан кичик) ва коллоид эритмалар (заррачалари 1 дан 100 мкм гача) га бўлинади. Чин эритмалар эриган модда ионларга диссоциациялангани ёки диссоциацияланмасдан молекулалар

ҳолида қолишига қараб ионли ёки молекуляр бўлиши мумкин. Заррачалари 100 *мкм* дан катта бўлган аралашмалар осилмалар: суспензия ва эмульсиялар ҳосил қилади.

Ионли эритмалар сувда яхши диссоциацияланган тузлар, кислоталар, асослар, масалан  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  ва бошқалар эритилганда олинади. Глюкоза, мочевино, глицерин ва диссоциланиш хусусиятига эга бўлмаган бошқа моддалар молекуляр эритмалар ҳосил қилади. Чин эритмаларнинг ҳаммаси таркибининг гомогенлиги ва эриган заррачалар билан эритувчи ўртасида физик сатҳ ажралиши бўлмаслиги билан фарқ қилади.

Коллоид эритмаларга махсус усулда тайёрланган темир (III)-гидроксид, мишьяк (III)-сульфиди, барий сульфат ва бошқа моддаларнинг эритмалари киради. Уларнинг молекулалари маълум шароитда катталиги 1 дан 100 *мкм* гача етadиган заррачалар шаклида бирикади. Коллоид эритмалар хоссалари жиҳатидан чин эритмалардан кескин фарқ қилади. Улар гетерогенлидир, чунки фазалари — эриган модда (дисперс фаза) ва эритувчи (дисперс муҳит) орасида сирт ажралиши бўлади.

Юқори молекуляр бирикмалар — оқсиллар, полисахаридлар, каучук эритмалари чин эритмалар хоссаларига ҳам, коллоид эритмалар хоссаларига ҳам эга бўлиб, махсус гурппага ажратилади<sup>1</sup>. Емон эрийдиган моддалар, хусусан лой, майда қум ва бошқа моддалар осилмалар ҳосил қилади.

§ 2. Молекулаларнинг қутбланиши. Гидратланиш. Бир талай қаттиқ, суёқ ва газсимон моддаларни эритиш процесси учун молекулаларнинг қутбланиши катта аҳамиятга эга. Молекуласининг бир қисми мусбат, иккинчиси манфий зарядланган молекулалар қутбли молекулалар дейилади. Молекулаларнинг қутбланиши ҳаммадан кўп қуйидаги ҳолларда вужудга келади:

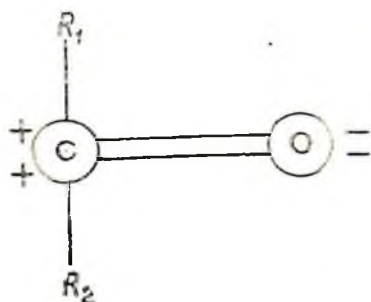
1. Молекулалар ионли (электр валентли) боғларга эга бўлса, яъни ионлардан ташкил топганда. Масалан,  $\text{NaCl}$  молекуласи ҳосил бўлишида электрон  $\text{Na}$  атомидан  $\text{Cl}$  атомига ўтади. Натижада иккита қарама-қарши зарядланган ион пайдо бўлиб, ўзаро тортилади, ионли боғланишни ҳосил қилади. Бунда  $\text{NaCl}$  молекуласининг бир қисми манфий, иккинчиси эса мусбат зарядли бўлиб қолаверади.

Худди шунга ўхшаш ҳосил бўлган  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  молекулаларида ҳам қутбланиш рўй-рост кўрилади.

<sup>1</sup> Юқори молекуляр моддаларнинг эритмаларида эриган модданинг заррачаси 1 *мкм* дан катта бўлади; *мк* (микрон) —  $10^{-4}\text{см}$ ; *ммк* (миллимикрон) —  $10^{-7}\text{см}$ .

2. Асимметрик тузилишга эга бўлган ковалент боғланган молекулалар ҳам қутбли бўлади. Ковалент боғланиш иккита ядрога бир жуфт умумий электрон борлиги ҳисобига ҳосил бўлади. Ковалент боғланиш бир хил атомлар (водород, углерод ва ҳоказолар)ни бирлаштиради, молекула қутбли бўлмайди. Атомлардан бири электронларни ўзига кучлироқ тортса

(масалан  $\rightarrow\text{C}-\text{Cl}$  боғланишидаги Cl), шу молекуланинг атом қисми манфий, иккинчиси — мусбат зарядга эга бўлади. Қўш боғ ва учламчи боғлар ҳам молекулаларнинг диполлигига сабаб бўлади, чунки уларда  $\pi$ -боғланиш (қўш боғда битта, учламчида иккита) ҳамма вақт қутбланган бўлади.  $\pi$ -боғларнинг электронли булутлари атомларнинг бир томонига сурилган бўлади, масалан карбонил гурӯҳида улар кислород томонига силжиган бўлади (1-расм). Ковалент боғларнинг



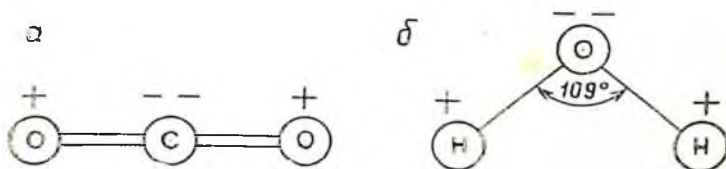
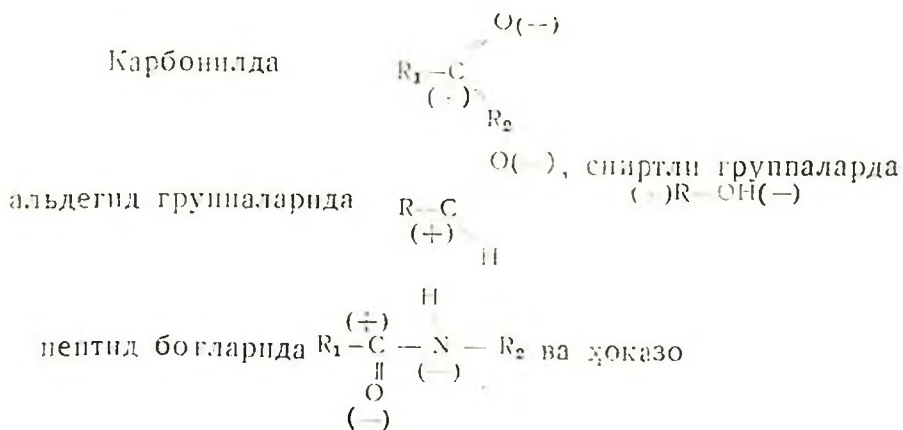
1-расм. Карбонилдаги ковалент боғланишда электрон орбиталари силжиганида қутблиликнинг юзага келиши схемаси.

қутблилиги уларнинг асимметриясидан пайдо бўлади. Масалан, агар сув молекуласидаги кислород атомларининг боғлари симметрик тарзда жойлашганда, электронлар орбитаси кислород атоми томон силжиган бўлишига қарамай, зарядлар марказлари тўғри келиб сув қутбли бўлмас эди (2-расм, а). Боғлари симметрик тарзда жойлашган  $\text{CO}_2$  қутбли бўлмаган молекулага мисол бўла олади. Ҳақиқатда эса сув молекуласида бу боғланишлар  $180^\circ$  эмас,  $109^\circ$  бурчак ҳосил қилиб жойлашади (2-расм, б), бу — электр зарядлар марказларининг

силжишига, модомики шундай экан, молекуланинг «кислород» қисмида бироз манфий, «водород» қисмида эса мусбат заряд пайдо бўлишига сабаб бўлади.

Кўп атомли органик бирикмаларнинг қутблилигига уларнинг молекулаларида қутбли группалар борлиги сабаб бўлади. Бу группаларнинг қутблилиги ўз навбатида углерод ва кислород, азот ва водороднинг ковалент боғларида электрон орбиталарининг силжиши туфайли пайдо бўлади.

Ионоген группалар: карбоксил  $\text{R}-\text{COOH}$  ва аминогурӯҳ  $\text{R}-\text{NH}_2$  ҳам қутбли группалар қаторига киради. Бу группаларнинг диссоциациясида уларнинг қутблилигини кучайтирадиган электр зарядлар пайдо бўлади:  $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{R}-\text{NH}_3^+$ . Бу группаларнинг ҳаммаси, шунингдек бошқа қутбли молеку-

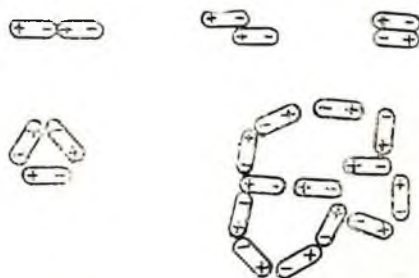


2-расм. Ковалент боғланишларнинг асимметрия ҳисоби-га қутблиликнинг юзага келиши схемаси.

- а — қутбланмаган  $\text{CO}_2$  молекуласи (боғланишларнинг симметрик тарзда жойланиши),  
 б — қутбли сув молекуласи (боғланишларнинг асимметрик тарзда жойланиши).

лалар ва ионлар ўз атрофида электр майдонлар ҳосил қиладди, шу электр майдонлар туфайли молекулалар ва ионлар ўзаро тортилиши мумкин.

Моддалар молекуласи ҳар қандай агрегат ҳолатда бўлганда ҳам қутблиликка эга бўлади. Молекулаларнинг қутблилигига уларнинг структура хусусияти (сувдагига ўхшаш) сабаб бўлиши мумкин. Бундай молекулалар қаттиқ дипольлар деб аталади. Бир қанча ҳолларда электрон орбиталарининг ўзгариши (деформация бўлиши) ва молекулаларнинг қутблилиги



3-расм. Суяқлиқларда қутбли молекулалар ассоциацияларининг турлича кўриниши.

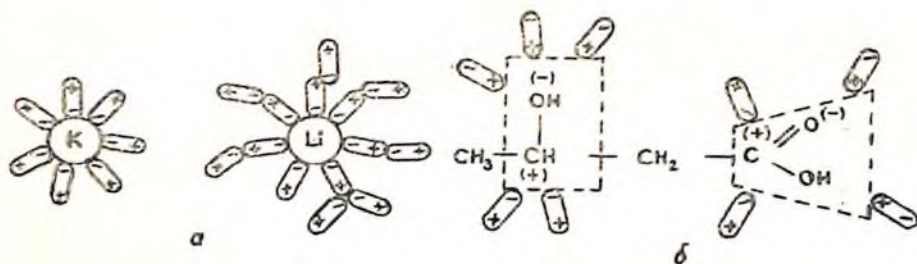


ташқи таъсиротлар (электр ва магнит майдонлари) остида вужудга келади ва вақтинчалик характерга эга бўлади; бундай дипольлар индуцирланган дипольлар деб аталади.

Ковалент боғланишлар туфайли молекулаларнинг қутб-лилиги одатда ионли боғланишлардагига қараганда бир қадар кам намоён бўлади.

Суюқликларда қутб-ли молекулалар ўзаро ориентирланиб, турли ҳажмдаги ва қаттиқликдаги ассоциатларни ҳосил қи-лади (3-расм).

Заряд ташувчи ҳар қандай заррача (ион) ёки қутб-ли молекула эритмада эритувчи молекуласидан таркиб топган сольват парда билан ўралади, яъни сольватланади. Агар эри-тувчи сув бўлса, парда гидрат дейилади, унинг ҳосил бўлиш процесслари эса гидратланиш деб аталади.



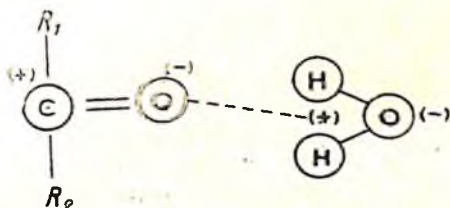
4-расм. Ионлар (а) ва қутб-ли группалар (б) нинг гидратланиши.

Ҳар хил ион ва молекулаларнинг гидратланиш даражаси турлича бўлиб, у заррачанинг катта-кичиклигига ва заряди-нинг миқдорига боғлиқ бўлади. Заряд нечоғлик катта ва размери қанча кичик бўлса, яъни заряднинг солиштирма зичлиги қанча юқори бўлса, гидратланиш шунчалик кучли бўлади (4-расм, а).  $\text{Li}^+$  иони заряднинг солиштирма зичлиги  $\text{K}^+$  иониникига қараганда юқори бўлгани учун кўп гидратла-нади. Диссоциланмаган молекулалар ҳам маълум даражада гидратланади. Айни вақтда уларнинг гидрат пардаси қутб-ли группалар атрофида пайдо бўлади, холос. Шу сабабдан моле-кулаларнинг гидрат пардаси ҳамма жойда бўлмаслиги мум-кин.

4-расм, б да сув дипольларининг тортилиш марказлари бўлмиш қутб-ли карбоксил ва спирт группалари пунктир чизиқ билан ўралган.

Гидрат пардалар электростатик тортилмиш кучлари таъ-сирида ушланиб туради, айни вақтда қутб-ли группалар сув

молекулалари билан водородли боғланишни<sup>1</sup> ҳосил қилиши мумкин (5-расм).



5-расм. Қутбли группа (карбонил) билан сув диполи ўртасида водород боғланишининг ҳосил бўлиши.

§ 3. Диполь моменти. Ди-электрик ўтказувчанлик. Молекулаларнинг қутблилиги диполь моменти  $\mu$  билан характерланади. Диполь моменти заряд миқдори  $e$  ни қутблар орасидаги масофага, яъни зарядлар марказлари ўртасидаги  $l$  га кўпайтмасига тенг:

$$\mu = el$$

1-жадвалда баъзи моддаларнинг диполь моментлари келтирилган.

Қутбланмаган молекулалар (метан, бензол) да диполь моменти бўлмаслиги 1-жадвалдан кўриниб турибди. Сувда диполь моменти анча юқори бўлиб, қутбли молекулаларни (электродитлар, қандлар ва бошқалар) учун яхши эритувчи бўлиш хоссасига сабаб бўлади.

Бироқ, бир модда ўзида бошқа моддан эритиш қоби-

лиятини солиштириш учун диполь моменти миқдорига қараганда диэлектрик ўтказувчанлик ҳақидаги тушунча қулай бўлиб чиқди. Конденсатор пластинкаси орасига диполь молекулаларни жойлаштирилса, улар электр майдонида ориентирланиб, майдоннинг кучланишини пасайтиради (6-расм).

<sup>1</sup> Водородли боғланиш — иккиламчи боғланишдир. Улар молекуладаги оддий ионли боғ билан боғланган мусбат зарядли водород атоми Н билан қандай бўлмасин бирор манфий зарядланган атом (одатда N ёки O) ўртасида, шунингдек бошқа молекуладаги ёки шу молекуланинг бошқа участкасидаги манфий зарядланган атом (масалан O) ўртасида ҳосил бўлади. Водородли боғланишни учта нуқта билан ифодалайдилар: N—H...O ёки O—H...O. Водородли боғланишнинг энергияси ионли ёки ковалент боғланишга қараганда анча паст бўлиб, гидратланмаган молекулалар учун 5—8 ккал/моль-ни, гидратланган (масалан, оқсиллар) молекулалар учун 1,5—3 ккал/моль-ни ташкил қилади.

1-жадвал  
Турли хил моддаларнинг диполь моментлари

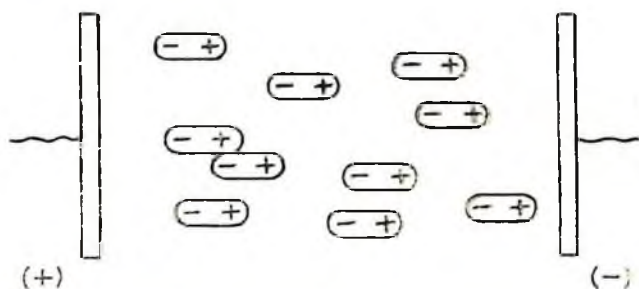
Модда	$\mu, D$
$C_6H_6$	0
$CO_2$	0
$CH_3COOH$	1,40
$CH_3CH_2OH$	1,70
$H_2O$	1,85

Диэлектрик ўтказувчанлик  $D$  майдон кучланиши  $F$  мазкур модда билан ўлчанганда вакуумдагига нисбатан қанча пасайганини кўрсатади:

$$D = \frac{F_b}{F_c}$$

бу ерда  $F_b$  — вакуумдаги кучланиш;  $F_c$  — муҳитдаги майдон кучланиши.

Диполь моменти  $p$  алоҳида олинган молекуланингина характерласа, диэлектрик ўтказувчанлик ҳар қандай моддалар, аралашмалар, турли концентрациядаги эритмаларни характерлаб беради ва шу сабабдан (2-жадвал) ҳам амалий жиҳатдан бирмунча қулай.



6-расм. Ҳзгармас электр майдонда диполь молекулаларнинг ориентацияси.

2-жадвал

20°C да баъзи содда ва мураккаб аралашмаларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги

Модда	D
Вакуум	1,0
Газлар ва буглар	1,0
Алиф мойи	3,0
Хлороформ	4,05
Холестерин	5,2
Лецитин	13,0
Ацетон	21,5
Этанол	27,8
Глицерин	56,2
Сув	80,4
Сийдик	82,8
Қон	85,0
Миянинг оқ молдаси	90,0

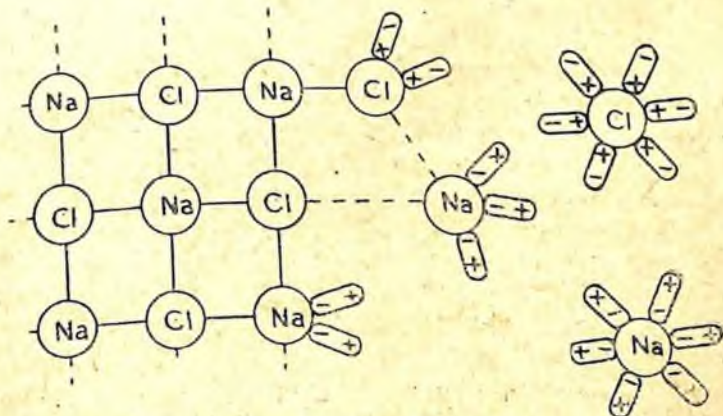
2-жадвалдан кўриниб турганидек, сийдик, қон, миянинг оқ моддаси юқори диэлектрик ўтказувчанликка эга. Суяқлиқларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги нечоғли юқори бўлса, улар шунчалик яхши эритувчилар ҳисобланади (3-жадвал). Модомики шундай экан, биологик суяқлиқлар ва тўқималар (молекулалари қутбли моддалар учун) яхши эритувчилар ҳисобланади.

3-жадвал

Эритувчиларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги ва 18—20°C да баъзи моддаларнинг эрувчанлиги

Эритувчи	Эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги	100 г эритувчидаги эрувчанлик, г ҳисобида	
		KCl	NH <sub>4</sub> Cl
Этил спирт	27,8	0,0034	0,6
Метил спирт	31,2	0,5	3,4
Глицерин	56,2	6,4	9,0
Сув	80,4	25,5	27,3

§ 4. Эриш. Эриш процесси эрийдиган модда билан эритувчи заррачаларининг ўзаро таъсирланишига сабаб бўлади. Қаттиқ моддаларнинг сувда эришини ва молекулаларнинг ионларга диссоциланишини қуйидагича тасвирлаш мумкин: сув дипольлари қутбли молекулаларнинг электр майдонига тушар экан, модданинг кристаллик панжаралари перифериясида жойлашган қутбли группалар ёки ионлар атрофида ори-



7-расм. NaCl кристаллининг эриш схемаси.



ентирланади (7-расм). Сув диполлари молекула ёки ионни ўзига тортиб молекулалар ёки ион боғларини олдин сусайтиради, кейин эса узади.

Жумладан, сув  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ёки  $\text{Na}^+$  ва  $\text{Br}^-$  ионлари ўртасидаги боғланиш зичлигини тахминан 80 марта камайтиради. Ажралиб чиққан молекулалар ёки ионлар эритмадаги барча заррачаларнинг иссиқлик ҳаракати таъсирида ҳаракат қилиб (диффузияланиб), эритувчи молекулаларининг орасида баб-баравар тақсимланади.

Эришда эрийдиган модда молекулаларининг боғланишлари узилибгина қолмай, балки эритувчи молекулаларининг ассоциацияси ҳам бузилади. Ҳосил бўладиган эритмада ҳам эритувчи молекулаларидан, ҳам эриган модда молекулаларидан (айниқса унинг концентрацияси катта бўлганда), шунингдек иккала молекуладан янги ассоциациялар вужудга келади.

Эритувчи ва эритилаётган модда молекулаларининг ассоциациясини ва унинг кристалларидаги боғланишни узадиган энергиянинг асосий қисми ажралиб чиқаётган ионлар ёки молекулалар сольватация (гидратация) даги экзотермик процесда ажралиб чиқади. Ҳар бир ионга бир молекула сув бирикадиган бўлгандагина, гидратация энергияси 34 ккал/моль ни ташкил этиши ҳисоблаб чиқилган. Масалан,  $\text{KCl}$  нинг тўла диссоциланишига етарли энергия бўлиши учун ҳосил бўладиган ҳар бир ионга беш молекула сув бирикиши керак.

Эриш иссиқлик эффекти билан давом этади, у бир томондан, қаттиқ модданинг суёқ ҳолатга (яъни унинг эришига) ўтиши учун сарфланган энергияга, иккинчи томондан, эритувчи билан эритилаётган модда заррачаларининг ўзаро таъсир кўрсатишидан ажралиб чиқадиган сольватация иссиқлигига боғлиқ бўлади. Эритишга сарфланадиган энергиянинг миқдори (яъни модданинг эриш иссиқлиги) ажралиб чиқадиган сольватация иссиқлигидан ортиқ бўлса, эриш процесси эндотермик ўтади. Аксинча, эриш иссиқлиги кам, сольватация иссиқлиги кўп бўлса, эриш процесси экзотермик ўтади.

Баъзи тузларнинг эришда иссиқлик ютиш хоссасидан совиладиган аралашмалар тайёрлаш учун фойдаланилади. Масалан, 110 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ни 100 мл сувда эритилганда, температура —  $8^\circ\text{C}$  гача пасаяди. 150 г  $\text{KSCN}$  ни шу миқдор сувда эритилганда, эритманинг температураси —  $23,7^\circ\text{C}$  гача пасайиб кетади.

Шундай қилиб, эритувчи молекулаларининг қутблилиги муҳим аҳамиятга эга. Молекулаларнинг диполь моменти қанча катта (ва, демак, диэлектрик ўтказувчанлиги юқори) бўлса, сольватлантириш хусусияти шунчалик юқори бўлиб,

Энергия кўп ажралиб чиқади ва эриш процесси яхшироқ ўтади. Иккинчи томондан, қаттиқ ва суyoқ моддаларнинг эриш қобилияти кўп жиҳатдан уларнинг ўз молекулаларининг қутблилигига ҳам боғлиқ. Масалан, ионлар ҳосил қилмайдиган қандларнинг яхши эрувчанлиги уларнинг молекулаларида қутбли спирт группаларининг кўп миқдорда бўлишига сабаб бўлади.

Ақоинча, кўп сонли углеводород группаларидан ташкил топган қутбли бўлмаган молекулалар, масалан, алифатик (ёғ) кислоталар, фенол, эфир молекулалари ўзига етарли миқдорда сув молекулаларини «тортишга» қобилиятли бўлмагани учун уларнинг ассоциациясини бузолмайди. Шунинг натижасида бундай моддаларнинг бир-бирида эриши, масалан, фенолнинг сувда эриши кескин чекланиб қолади, бу — кўрсатиб ўтилган моддаларнинг уларнинг зичлигига мувофиқлик билан бир-биридан ажралишига олиб боради. Лекин шундай бўлса ҳам маълум температурадаги эрувчанлигига қараб фенол қаватида сув, сув қаватида эса фенол аниқ бир пропорционал миқдорда бўлади (4-жадвал).

4-жадвал

Суyoқлиқлар аралашгандан кейин қатламларга бўлингач ҳосил бўлган қаватлардаги парциал миқдор ва уларнинг ҳар хил температураларда бир-бирида эрувчанлиги

Суyoқлиқлар	Қатлам	100 г эритувчида С° температурада эрувчанлиги, г ҳисобида		
		20	40	60
Анилин	Сув	3,3	3,8	4,5
	Анилин	95,0	94,0	92,8
Фенол	Сув	7,9	9,5	15,8
	Фенол	71,9	66,8	55,1
Этил эфир	Сув	6,9	4,7	3,6
	Эфир	98,7	98,5	98,2

Молекулалари кучсиз қутбланган моддалар, масалан, алифатик кислоталар, молекулалари кучсиз қутбланган (масалан, эфир) ёки қутбли бўлмаган (бензол) эритувчиларда бирмунча яхши эрийди.

Шундай қилиб, суyoқлиқларнинг бир-бирида эрувчанлиги уларнинг химиявий тузилишига боғлиқ. Сув билан симоб амалда бир-бирида эрмайди, сув билан фенолнинг бир-бирида эрувчанлиги чекланган. Спиртлар спиртда чексиз эрийди.

Кўпинча аралаштириладиган моддаларнинг химиявий тузилиши қанчалик яқин бўлса, уларнинг бир-бирида эрувчанлиги шунча юқори бўлади.

Температура ошиши билан кўпчилик суюқликларнинг сувдаги эрувчанлиги ошади (4-жадвалга қаранг).

**Газларнинг суюқликлардаги эритмалари.** Газларнинг суюқликларда эришини газларнинг суюқликлар билан абсорбциланиши деб ҳам аталади (131-бетга қаранг). Кўпчилик бундай эритмаларнинг концентрацияси унча катта бўлмайди.

Газларнинг ўзгармас температурада, 1000 г эритувчида мольлар билан ифодаланган эрувчанлиги унинг эритма устидаги босимига тўғри пропорционал (Генри қонуни):

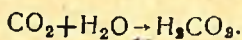
$$C_c = Kp,$$

бу ерда:  $C_c$  — суюқликдаги газнинг моль концентрацияси;  $p$  — газ босими;  $k$  — босим 1 атм бўлганда 1000 г эритувчида эрийдиган газнинг моль миқдорига тенг бўлган эрувчанлик коэффициенти. Коэффициент  $k$  газ, эритувчи ва температура табиатига боғлиқ.

Босим оширилганда газлар эрувчанлигининг кўпайиши, жумладан, босим остида  $CO_2$  билан тўйинтирилган газли ичимликлар тайёрлашда кенг қўлланилади. Эритма устида газлар аралашмаси бўлса, уларнинг ҳар бири парциал босимига яраша эрийди. Бу — физиологик процессларда қон орқали кислород ва карбонат кислота ташилишида катта аҳамиятга эга. Қаттиқ ва суюқ моддаларнинг эритмаларидан фарқли ўлароқ, температура кўтарилиши билан газларнинг эрувчанлиги одатда камаяди. Бу хусусиятдан, жумладан лабораторияларда сувни қайнатиш йўли билан газларни, аввало  $CO_2$  ни йўқотиш учун фойдаланилади.

Суюқликлар ва қаттиқ жисмларни эритишда бўлганидек, молекулалари қутбли бўлган газлар қутбли эритмаларда бирмунча яхши эрийди. Баъзи газлар эритилганда эритувчи (масалан,  $CO_2$  ёки  $NH_3$ ) билан химиявий реакцияга киришади ёки ионларга диссоциланади ( $HCl$ ). Бу — уларнинг эрувчанлигини кескин оширади.

Бу ҳолларда Генри қонунини ҳамма вақт қўлланиб бўлмайди. Уни ўзгартирилган ҳолда, масалан, эритувчи билан реакцияга киришувчи газларни эритишда қўлланиш мумкин. Масалан,  $CO_2$  ни эритилганда ҳосил бўладиган  $H_2CO_3$  молекулаларининг миқдори реакциянинг мувозанат константасига боғлиқ бўлади.



Бу ҳолда Генри қонунининг тенгламаси қуйидаги кўринишда бўлади:

$$C_{CO_2} + C_{H_2CO_3} = K (K+1) P,$$

Бу ерда:  $K$ — $H_2CO_3$  ҳосил бўлиш реакциясидаги мувозанат константаси.

И. М. Сеченов газларнинг эрувчанлигини ўрганар экан, эритмада электролитлар борлигидан газлар эрувчанлигининг камайишини аниқлаб берди.

$$C = C_0 e - P e$$

бу ерда:  $C$  — газнинг топилиши керак бўлган эрувчанлиги;  $C_0$ — газнинг тоза эритувчидаги эрувчанлиги;  $e$  — натурал логарифмнинг асоси;  $P$  — газ, электролит ва температура таъбиратига боғлиқ бўлган константаси;  $c$  — электролитнинг концентрацияси. Газларнинг эрувчанлигига бошқа эритилган моддалар ҳам таъсир кўрсатади.

Қонда электролитлар, оқсиллар, липоидлар ва бошқа моддалар бўлади; уларнинг концентрацияси қондаги  $O_2$  ва  $CO_2$  нинг эрувчанлигига бирмунча таъсир кўрсатиб, маълум даражада ўзгариб туриши мумкин.

Шуни айтиб ўтиш керакки, босим ўзгариши таъсирида газлар эрувчанлигининг ўзгариши одам организмнинг оғир патологиясига сабаб бўлиши мумкин. Атмосфера босимининг кескин пасайиб кетиши, масалан, ғаввослар ёки кессончилар катта чуқурликлардан жуда тез кўтарилиб чиққанда, баланд учишлардан сўнг герметик кабина ёки скафандрларни бирдан очиб қўйилганда қон «қайнаб» унда эриган газларнинг ажралиши натижасида ҳосил бўлган газ пуфакчалари миядаги ва бошқа органлардаги майда томирларни беркитиб қўяди. бу — оғир касалликларга ва одамни ўлимга олиб келиши мумкин (135-бет).

Иккинчи томондан, сўнгги йилларда анемиянинг турларида ва бошқа касалликларда беморларни ҳаводаги кслород босими оширилган палаталарга жойлаштириб, тўқималарни кслород билан таъминлашни яхшилашга уринишлар қилин-япти. Даволашнинг бу усулида газли гангренаи даволаганда, яъни яра чуқурликларида ва некрозланган тўқималарда кслородсиз шароитларда кўпаядиган микробларга қарши курашда яхши натижалар олинди.

§ 5. Электролитмас эритмаларнинг хоссалари. Эритмалар бир талай хоссалари билан тоза эритувчилардан фарқ қиладди. Масалан, эритувчининг эритма устидаги буғ босими тоза эритувчи устидаги босимга қараганда бирмунча паст бўлади. Бу пасайиш эритилган учмайдиган электролитмаснинг моляр улушига тўғри пропорционалдир (Рауль қонуни). Рауль қонунини математик қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\Delta p = k x,$$



бу ерда:  $\Delta p$  — буғ босимининг пасайиши;  $x$  — эритилган модданинг моляр улуши;  $k$  —  $x = 1$  бўлганда  $\Delta p$  га тенг бўлган константа.

Эритилган модда эритма ҳажмининг бир қисмини эгаллаб, эритувчи заррачалари концентрациясини пасайтиради ва шунга яраша уларнинг буғга ўтадиган сонини камайтиради.

Қонуннинг натижаси эритмаларнинг иккита хоссасидир: эритмаларнинг музлаш температураси тоза эритувчиникига қараганда паст, қайнаш температураси эса юқори (эритилган модда учмайдиган бўлса) бўлади, айни вақтда эритмалар қайнаш температурасининг кўтарилиши ва музлаш температурасининг пасайиши ҳам уларнинг моляр концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Натижада сувли эритмалар  $100^\circ\text{C}$  дан юқори температурада қайнайди ва  $0^\circ\text{C}$  дан паст температурада музлайди.

Эритмалар қайнаш температурасининг нечоғлик кўтарилишини аниқлаш *эбулиометрия* (эбулио — қайнаш) деб аталади.

Музлаш температурасининг пасайишини аниқлаш, яъни тоза эритувчи билан эритманинг музлаш температуралари ўртасидаги айирмани аниқлаш *криометрия* (криос — совуқ) дейилади. Бу ўлчашлар, айниқса криометрия амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга, чунки музлаш температурасининг пасайиши  $\Delta t$  эритманинг моляр концентрациясига пропорционал бўлади:

$$\Delta t = kc,$$

бу ерда:  $c$  — моляр концентрация;  $k$  — криоскопик константа бўлиб,  $c = 1$  бўлганда  $\Delta t$  га тенг.

Эбулиометрия ва криометриялардан моддаларнинг бир қанча константаларини аниқлаш учун фойдаланилади.  $\Delta t$  қийматини аниқлаб олиб, эритманинг моляр концентрациясини ҳисоблаб чиқиш осон.

$$p = cRT$$

формула бўйича текшириляётган эритманинг осмотик босими ҳисоблаб чиқилади.

$$M = \frac{ka \cdot 1000}{b\Delta t}$$

формула бўйича эритилган модданинг молекуляр оғирлиги ҳисоблаб чиқилади ( $a$  — эритилган модда массаси;  $b$  — эритувчининг массаси).

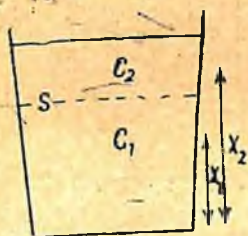
Электролит эритмаси  $\Delta t$  ни, шунингдек моляр концентрацияси  $C$  ва молекуланинг диссоциланиш сони  $n$  ни билган ҳолда электролитнинг диссоциланиш даражаси  $\alpha$  ни ҳам то-

пиш мумкин. Ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\frac{\Delta t}{kc} = 1 + \alpha (n-1).$$

Эбулно-ёки криометрияни амалда махсус Бекман термометри ёрдами билан бажарилади. Бу термометр температура-ни 0,01°C гача аниқ ўлчаш учун мўлжалланган. Термометр тузилиши ва у билан ишлаш методикаси практикумларда келтирилади.

**§ 6. Диффузия.** Агар сахароза эритмаси қуйилган идиш ҳажмини тенг икки бўлакка бўлинди, деб фараз қилинса шу бўлишдан ҳосил бўлган сатҳдан вақт бирлигида икки томонга бир хил миқдорда эритувчи ва эриган модданинг молекулалари ўгиб туради. Бу молекулаларнинг одатдаги бетартиб иссиқлик ҳаракатидир. Энди бўлиш сатҳининг пастки қисмида эритма, тепасида эса сув бор деб фараз қилайлик (8-расм). Бу ҳолда сахароза молекулалари аста-секин анча кўп миқдорда юқорига ўта бошлайди. Эриган модда заррачаларининг ана шундай ўз-ўзича кўчиб юриши диффузия дейилади. Сахарозанинг концентрацияси эритманинг ҳамма қисмида бир, хил бўлганда диффузия процесси тўхтаб қолади.



8-расм. Диффузияланувчи модда миқдорини ҳисоблаш тенгламасига оид схема.

Диффузия — эритмада эриган модда концентрациясининг ўз-ўзидан баб-баравар тақсимланиш процессидир. Диффузия эриган модда ва эритувчи заррачаларининг иссиқлик ҳаракати туфайли юзага чиқади. Ҳар бир заррачанинг ҳаракати бетартиб бўлса ҳам, умуман олганда заррачалар маълум бир томонга кўчади: эриган модданинг заррачалари аста-секин эритувчи орасига кириб олади.

Диффузия турли концентрациядаги эритмалар туташганида ҳам кўрилади. Бунда кам концентрланган эритма томонига ўтадиган эритилган модда заррачаларининг миқдори вақт бирлигида қарама-қарши томонга ўтадиган заррачалардан бир мунча кўп бўлади.

Диффузия ҳодисаси чин эритмаларга ҳам, коллоид эритмаларга ҳам тааллуқлидир. Диффузия суюқликлардагина эмас, балки газ ва қаттиқ моддаларда ҳам кўрилади. Айни вақтда диффузия тезлиги газларда энг катта, қаттиқ моддаларда эса энг кичик бўлади. Эриш ҳам диффузия билан давом этади. Эритувчида эритиладиган моддадан ажралиб чиққан заррачалар (молекулалар, ионлар) диффузияланади. Эритманинг барча қисмларида концентрация бараварлашиши

билан заррачаларнинг маълум бир томонга ҳаракати (яъни диффузия) тўхтайди, тартибсиз иссиқлик ҳаракати сақланиб қолади, холос.

Диффузия миқдорини ифодалаш мумкин. Идиш тубидан  $x$  масофадаги эритманинг концентрацияси  $c_1$  га,  $x_2$ —масофадаги концентрацияси эса  $c_2$  га тенг деб фараз қиламиз, бунда  $c_1 > c_2$ . Демак, масофа бирлигига тўғри келадиган  $c_1$  ва  $c_2$  ўртасида концентрациянинг ўзгариши (концентрация градиенти)

$$\frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad \text{га тенг.}$$

( $c_1 > c_2$  бўлгани учун белги (—) бўлади). Фик қонунига мувофиқ,  $c_1$  ва  $c_2$  концентрацияли эритмаларни ажратиб турган идишнинг кўндаланг кесимини сатҳи  $S$  дан  $t$  вақтда ўтадиган эриган модданинг миқдори  $m$  қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta X} t. \quad (1, 1)$$

бу ерда  $D$  — концентрация градиенти 1 га тенг бўлганда 1 см<sup>2</sup> сатҳдан вақт бирлигида диффузияланадиган модда миқдори га тенг бўлган диффузия коэффициентини.

Эйнштейн ва унга боғлиқ бўлмаган ҳолда Смолуховский диффузия коэффициентини учун қуйидаги тенгламани чиқардилар:

$$D = \frac{RT}{N_a} - \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (1, 2)$$

бу ерда  $R$  — газ доимийси;  $T$  — абсолют температура;  $N_a$  — Авогадро сонини;  $\eta$  — эритувчининг ёпишқоқлиги;  $r$  — диффузияланадиган заррачаларнинг радиуси.

Фик тенгламаси (1, 1) дан диффузия тезлигини, яъни идиш кўндаланг кесимининг сатҳи  $S$  дан вақт бирлиги  $t$  да ўтадиган модда миқдори  $m$  ни ҳам топиш мумкин:

$$\frac{m}{t} = - DS \frac{\Delta C}{\Delta X}. \quad (1, 2)$$

(1, 1) ва (1, 2) тенгламалардан шундай хулоса чиқадики, температура ва концентрация градиенти кўпайтирилганда диффузия тезлиги ошади ва эритувчининг ёпишқоқлиги ошганда ҳамда диффузияланаётган заррачалар катталашганда диффузия тезлиги камаяди. Молекуляр оғирлик (демак, молекуланинг катта-кичиклиги) ошганда диффузия коэффициентини ва, бинобарин, унинг тезлиги камаяди (5-жадвал).

§ 7. Диффузиянинг биологик процессларда аҳамияти. Диффузия ҳодисаси тўқима суюқликларидagi турли хил озин-

қа моддаларнинг ва алмашинув маҳсулотларининг кўчиб юриш процесларида жуда муҳим роль ўйнайди. Сув ёпиш-қоқлигининг камлиги ( $0,01 \text{ г} \times \text{см}^{-1} / \text{сек}^{-1}$ ) муҳим аҳамиятга эга, шу муносабат билан сувдаги диффузия тезлиги бошқа кўпгина эритувчилардагига қараганда катта бўлади.

Диффузия тирик организмлардаги кўпгина биологик ҳодисалар билан чамбарчас боғланган. Масалан, организмдаги кўпгина физик-химиявий процесларнинг тезлиги, аввало, реакцияга киришаётган моддаларнинг диффузия тезлигига,

5-жа д вал

Баъзи моддаларнинг молекуляр оғирликлари ва диффузия коэффициентлари

Модда	M	Диффузия коэффициенти $\times 10^7, \text{ моль. см}^2/\text{сек}$
Мочевина	60	110
Глицерин	92	73
Сахароза	342	38
Тухум альбумини	43800	7,7
Отнинг зардобли глобулини	67000	4,1
Чучқанинг тиреоглобулини	627000	2,7

яъни «хомашё етказиб бериш» тезлигига боғлиқ эканлигини кўрсатувчи экспериментал маълумотлар олинган. Биологик ҳодисаларнинг умумий кинетикаси ферментлар иштирокида жуда катта тезлик билан борадиган биохимик реакциялар билан эмас, балки уларнинг анча секин босқичи — реагентлар диффузияси билан белгиланади.

Диффузия, ўз навбатида, тирик организмларда тўқималарнинг функционал ҳолати билан тартибга солинади ва уларнинг физик-химиявий тузилишига боғлиқ бўлади. Масалан, эфир организм тўқималарига диффузияланганида ёғлар ва оқсил эритмалари билан учрашади, айни вақтда эфир ёғда бирмунча яхши эрийди. Шу сабабдан унинг концентрацияси оқсил эритмасидагига қараганда кўп бўлишига қарамай ёғга диффузияланади, яъни эфир диффузияси унинг концентрация градиентига қарама-қарши бўлади. Бу ҳодиса манфий диффузия деб аталади.

Организмдаги ҳар бир тўқима турли моддалардан таркиб топган энг мураккаб система (фазалар системаси) бўлиб, турли хил моддалар диффузиясининг йўналиши ва тезлигига сезиларли даражада таъсир қилади. Тирик организмларнинг умумий тартибга солувчи механизмлари билан чамбарчас боғлиқ бўлган ҳужайра функционал ҳолатининг ўзгариши фазалар ҳолати, уларнинг ҳажми, улар ўртасидаги ажратувчи

сатҳлар миқдорининг ўзгариши билан бирга давом этади. Буларнинг ҳаммаси турли хил моддалар диффузиясида маълум ўзгаришларга олиб келади. Алмашинув реакцияларининг интенсивлиги ҳам диффузияга тартибга солувчи таъсир кўрсатади. Алмашинув процессларининг кучайиши диффузияланувчи реагентлардан фойдаланишни оширади ва реакция маҳсулотларининг тўпланишига олиб келади, бу, ўз навбатида, уларнинг концентрация градиентини ошириб, диффузияни кучайтиради. Алмашинув процеслари интенсивлигининг пайсиши тескари томонга таъсир этади.

§ 8. Осмос. Эритмаларнинг биологик нуқтан назардан энг муҳим хоссаси осмосдир.

Табиатда кўпинча эритмалар эритувчидан фақат эритувчи заррачалари ўта оладиган мембраналар билан ажратилади. Бу ҳолда эритилган модда эритувчига диффузиялана олмайди ва бунда эритувчининг эритмага ўтиши кузатилади, холос, яъни эритувчи иккала томонга кўчиб юради, лекин шундай бўлса ҳам у эритмага тескари томондагига қараганда кўпроқ ўтади. Масалан, шиша найчанинг оғзини сув ўтадиган, лекин сахароза молекулалари ўта олмайдиган целлофан ёки коллодийдан ясалган мембрана билан ёпиб, найчага сахарозанинг концентрик эритмасидан қуйиб сув солинган идишга туширилганда (9-расм) бир оз вақт ўтгандан сўнг найчадаги

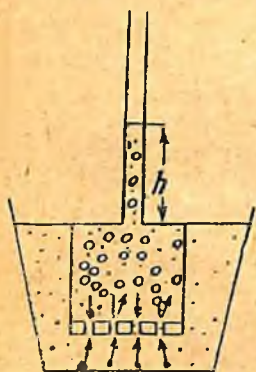
суюқлиқ анча кўтарилиб қолганлиги қайд қилинади. Идишдаги сувнинг анализи сахароза йўқлигини кўрсатади. Бунда фақат эритувчи (сув) молекулаларигина мембранадан ўтади<sup>1</sup>.

Осмос — эритувчи молекулаларининг ярим ўтказувчи мембраналар орқали эритувчидан эритмага (ёки кичик концентрацияли эритмадан катта концентрацияли эритмага) ўтишидир.

Эритувчининг мембрана орқали бир томонлама кўчиб юришининг сабаби шуки, мембрана сатҳининг паст томонига эритувчининг молекулалари кўп ёндашади. Юқорида эса суюқлиқнинг маълум ҳажмининг мембранадан ўта олмайдиган

эритган модда молекулалари эгаллагани учун эритувчи молекулалари ундан кам ёндашади. Шу сабабдан вақт бирлигида эритувчининг молекулалари пастдагига қараганда юқорига кўпроқ ўтади.

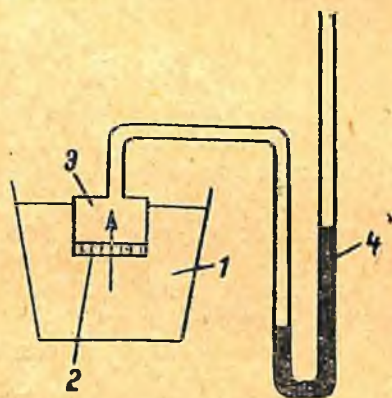
<sup>1</sup> Эритувчидан ярим ўтказувчан мембрана билан ажратилган эритма қуйилган идиш (бу тажрибада шиша найча) осмотик ячейка деб аталади.



9-расм. Осмотик ячейка схемаси.

Осмос натижасида эритманинг ҳажми кўпаяди ва унинг концентрацияси аста-секин камайиб боради; мембрана орқали эритмага ўтадиган эритувчи суюқлиқ устуни  $h$  ни талага кўтарди ва, бинобарин, гидростатик босимни оширади (9-расмга қаранг). Шу билан бир вақтда мембрана орқали тескари томонга, яъни эритмадан эритувчига кўчаётган эритувчи молекулаларининг сони ҳам ошиб боради. Аста-секин иккала томонга кўчиб юрадиган эритувчи молекулаларининг миқдори тенглашади, гидростатик босим ва эритманинг суюлши маълум миқдорга етиб, осмотик мувозанат вужудга келади. Осмос натижасида кўтарилиб, осмотик мувозанатда қарор топган эритма устунининг баландлиги  $h$  билан ўлчанадиган ортиқча гидростатик босим (9-расмга қаранг) осмотик босим деб аталади.

Осмотик босимни ўлчаш учун турли типдаги осмометрлар қўлланилади. Статик типдаги энг содда осмометрлардан бири (Пфедфер осмометри) сопол цилиндрдан иборат бўлиб, деворларининг тешиклари мис ферроцианид пардаси билан беркитилган. Цилиндрнинг манометр билан туташадиган ички бўшлиғига текшириладиган эритма қўйилади (10-расм). Сопол идишни эритувчига ботирилганда эритувчининг молекулалари ярим ўтказувчан парда орқали ўтади, натижада осмометрда манометр қайд қиладиган ортиқча босим вужудга келади. Осмотик мувозанат юзага келган пайтда ўлчаб олинган бу босим ана шу эритманинг осмотик босимига тўғри келади.



10-расм. Пфедфер осмометри схемаси: 1 — эритувчи солинган идиш; 2 — мембрана; 3 — эритмални катакча; 4 — манометр.

Эритмаларнинг осмотик босими тоза эритувчига нисбатан ўлчанади (ёки ҳисоблаб чиқилади). Осмотик ячейка эритмага ботирилса, ячейкада пайдо бўладиган осмотик босим ячейканинг ичидаги ва ташқарисидаги тоза эритувчига нисбатан ҳисоблаб чиқилган осмотик босимларнинг айирмасига тенг бўлади.

Осмос пайдо бўлиши учун турли концентрациядаги эритмаларни ярим ўтказувчан (фақат эритувчи ўта оладиган) мембрана орқали бир-бирига туташтириш керак. Коллодий, целлофан, мис ферроцианиди ва бошқалардан тайёрланган

мембраналар кўпгина эритмалар учун ярим ўтказувчан мембрана ҳисобланади. Мембраналарнинг ярим ўтказувчанлигини тушунтириш учун бир неча назариялар таклиф этилган. Булардан ҳозирги вақтда ҳаммадан кўп танилган назариялардан бири «Галвир» назариясидир. Бу назарияга биноан, мембрана эриган модда молекулаларидан кичик бўлган эритувчи молекулаларининг ўтказадиган маълум размердаги тешикларга эга. Танлаб эрувчанлик назариясига мувофиқ мембранадан фақат танланган моддаларгина ўтади. Масалан, пиридиндаги қанд эритмасини ва соф пиридинни ажратиб турадиган резина мембрана орқали фақат пиридин молекулалари эриб ўтади.

**Осмотик босим қонунлари.** Осмотик босим қонунларини ўрганиш уларнинг газ қонунларига жуда ўхшаш эканлигини аниқлаб берди. Электродитмасларнинг суюлтирилган эритмалари учун уларни қуйидагича ифодалаш мумкин:

доимий температурада осмотик босим эриган модданинг моляр концентрациясига тўғри пропорционал (Бойль—Мариотт қонунига ўхшаш) дир:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Моляр концентрация доимий бўлганда осмотик босим абсолют температурага тўғри пропорционал (Гей-Люссак қонунига ўхшаш) дир.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Бу икки қонундан шундай хулоса келиб чиқадики, бир хил моляр концентрация ва температурада турли хил электродитмасларнинг эритмалари бир хил осмотик босимни юзага келтиради, яъни электродитмасларнинг эквиволяр эритмалари изотоник (Авогадро қонунига ўхшаш) бўлади.

Вант-Гофф эритмалардаги осмотик босим учун қуйидаги умумий қонунни тавсия қилди (Менделеев — Клапейроннинг бирлашган газ қонунига ўхшаш): электродитмаслар суюлтирилган эритмаларининг осмотик босими моляр концентрация, пропорционаллик коэффициенти ва абсолют температурага тўғри пропорционал дир:

$$\pi = cRT \quad (1, 4).$$

$c = \frac{n}{v}$  бўлгани учун, бу ерда  $n$  — электродитмаснинг мольлар сони,  $v$  — эритманинг ҳажми,

$$\pi = \frac{n}{v} RT \quad \text{ёки} \quad \pi v = nRT.$$

Эритмаларнинг осмотик босимини аниқ ўлчашлар Вант-Гофф тенгламасини жуда кўп суюлтирилган эритмалар учунгина татбиқ қилиш мумкин эканлигини кўрсатди. Морзе экспериментал маълумотларга бирмунча тўғри келадиган тенгламани таклиф этди:

$$\pi v^1 = nRT_1 \quad (1, 5).$$

(1, 5) тенглама (1, 4) дан эритманинг ҳажми  $v$  эмас, балки эритувчининг ҳажми  $v^1$ , яъни эритма ҳажмидаги эритилган заррачалар эгаллаган ҳажмининг айирмасидан фойдаланиши билан фарқ қилади.

Кичик молекуляр моддаларнинг чин эритмаларидаги осмотик босим учун эритилган заррачаларнинг катта-кичиклиги ёки шакли эмас, балки уларнинг сонигина аҳамиятга эга.

**§ 9. Осмотик босимнинг биологик аҳамияти.** Осмос ўсимлик ва ҳайвон организмлари учун катта аҳамиятга эга. У ҳужайра ва ҳужайрааро структураларни етарлича сув билан таъминлаб туришга ёрдам беради. Бунда вужудга келадиган осмотик босим ҳужайраларнинг тургорлигига, яъни уларнинг ўзига хос таранглигига сабаб бўлади, шу билан бирга тўқималарнинг эластиклигини, органларнинг маълум шаклда бўлишини сақлаб туришга ва бошқаларга ёрдам беради ва ҳоказо. Тўқима ва ҳужайраларда сувнинг мўл-кўл бўлиши кўпгина хилма-хил физик ва химиявий процесслар: моддалар гидратланиши ва диссоциацияси, гидролиз, оксидланиш реакцияларининг нормал ўтиши учун зарур ва ҳоказо.

Ҳар бир тирик ҳужайранинг ярим ўтказувчанлик хоссасига эга бўлган пардаси ёки протоплазманинг сирт қавати бўлади. Масалан, эритроцитларнинг пардасидан анионлар ва сув бемалол ўтса ҳам бир қатор катионлар (масалан,  $K^+$  ва  $Na^+$ ) ўта олмайди. Ўсимлик ёки ҳайвон ҳужайраларини дистилланган сувга солинса, сувнинг кўчиб ҳужайра ичига сув ўтиб бўқишига, кейин эса парда ёрилиб ҳужайра ичидаги бор нарсанинг оқиб кетишига олиб келиши мумкин. Бундай тажрибада эритроцитлардан фойдаланилса, сув гемоглобин билан қизил рангга бўялади. Ҳужайра пардаларини (ёки протоплазманинг устки қаватларини) ёриш йўли билан ҳужайраларнинг парчаланиши лизис деб аталади. Эритроцитлар парчаланган ҳолларда — гемолиз деб аталади.

Тузларнинг тўйинган эритмаларида аксинча, ҳужайраларнинг буришиши (плазмолиз) қайд қилинади. Бу — ҳужайра — сув ташқаридаги бир қадар концентрланган эритмага ўтиши сабаб бўлади (11-расм).





11-расм. Гипертоник эритмада ўсимлик ҳужайраларининг плазмолизи.

Гемолиз ва плазмолиз процесслари ҳужайра моддаларининг функционал ҳолатига, хусусан ҳужайра пардалари ўтказувчанлигининг ўзгаришига боғлиқ бўлади. Бунинг натижасида тузлар ва қанднинг концентрланган эритмалари турғун плазмолизни пайдо қилса, мочеви-на ва глицерин эритмаларидаги плазмолиз вақтинча характерга эга бўлиб, спирт, эфир, хлороформ эритмаларида плазмолиз бўлмайди. Бу моддалар ҳужайра мембраналари орқали осонлик билан ўтади.

Осмотик босимини осмотик босимга тенг қилиб олинган стандарт эритмалар *изотоник* эритмалар дейилади (изос — грекча сўз бўлиб, тенг демакдир). Осмотик босими стандартдагидан кўра юқори бўлган эритмалар *гипертоник*, босими стандартдагидан кам бўлган эритмалар *гипотоник* эритмалар деб аталади.

Одамнинг қони, лимфаси, тўқима суюқлиқлари кўпгина моддалардаги молекула ва ионларининг сувли эритмаларидан иборат. Уларнинг жами осмотик босими  $37^{\circ}\text{C}$  да  $7,7 \text{ атм}$  ни ташкил қилади.  $0,9\%$  ( $0,15 \text{ M}$ ) ли  $\text{NaCl}$  эритмасининг босими ҳам шунча, демак, у қон билан изотоникдир. Уни кўпинча физиологик эритма деб аталади (Бу термин ҳозирги вақтда унча ўринли эмас, деб ҳисобланса ҳам). Бунинг сабаби шундаки, қоннинг таркибига фақат  $\text{NaCl}$  эмас, балки бошқа бир қанча тузлар ва оқсиллар ҳам киради. Булар ҳам осмотик жиҳатдан актив моддалардан иборат. Шу сабабдан тузлар ва оқсилларнинг одам қони таркибидаги нисбатларга тўғри келадиган миқдорда тугган эритмалар бирмунча физиологик эритмалар бўлади. Айтиб ўтилган эритмалар хирургияда қон ўрнини босувчилар сифатида қўлланилади.

Биологик суюқлиқларнинг ҳар хил организмлардаги осмотик босими турлича, масалан, бақада осмотик қон босими одамдаги осмотик қон босимидан бирмунча пастроқ, тузи кўпроқ миқдорда бўладиган сувда яшайдиган баъзи денгиз ҳайвонларида эса у юқорироқ бўлади. Маълумки, ердан сувни сўриб оладиган ўсимлик тўқималарида осмотик босим  $5—20 \text{ атм га}$ , чўлда ва шўрхок ерларда ўсадиган баъзи ўсимликларда эса ҳатто  $170 \text{ атм га}$  етади. Энг юқори босим ўсимликларнинг ер усти қисмидаги учларида: баргларида ва, айниқса, ниҳолларида бўлиши кузатилган. Ўсимликларда, шунингдек бир талай денгиз ҳайвонлари ва аюла балиқларида тўқима суюқлиқларининг осмотик босими ташқи муҳитдаги осмотик босимга қараб маълум даражада ўзгариб туради.

Бирмунча юқори даражада тузилган ҳайвонлар, ташқи муҳитга боғланмаган ҳолда, доимий осмотик қон босимига эга бўлади. Одам организми ички муҳитнинг бир қатор физик-химиявий кўрсаткичларининг доимийлиги билан, шу жумладан осмотик қон босими билан ҳам характерланади. Бу кўрсаткич *изоосмия* дейилади. *Изоосмия*нинг бузилиши ҳужайра плазмолизи ёки лизиси бошланишидан олдинроқ организмни ҳалокатга олиб келади. Кўп миқдор ортиқча сув киритиш ёки тузларни интенсив йўқотиш (масалан, тер билан) натижасида осмотик босимнинг пасайиши қусиш, тутқалоқ, бош айланишига, ҳатто организмнинг ҳалок бўлишига олиб келади ва ҳоказо. Осмотик босимни кўп миқдор тузлар киритиш йўли билан ошириш эса сувнинг қайтадан тақсимланишига олиб боради. Қайси тўқималарда ортиқча тузлар тўпланса, шу ерга сув йиғилиб ўша тўқималарда (аввало тери ости клетчаткасида) шиш пайдо қилади; шу билан бирга шиллиқ пардаларнинг сувсизланиши ташналикка, нерв системаси ва бошқа ҳаётий муҳим организмлар нормал фаолиятининг бузилишига сабаб бўлади.

*Изоосмия*ни сақлаб қолишда қатнашадиган механизмларга баъзи тўқималар (жигар тўқимаси, тери ости клетчатка тўқимаси)нинг ортиқча сув ва тузларини ўзида ушлаб қолиш, депонирлаш хоссаларини, шунингдек организмнинг ана шу моддаларни сийдик ва тер билан тез чиқариб ташлаш хусусиятини киритиш керак. *Изоосмия*ни сақлаб туришда буйрак айниқса муҳим роль ўйнайди. Юқорида кўрсатиб ўтилган процессларни организмда аввало нерв системаси ва ички секреция безлари тартибга солиб туради. Бутун организмдаги қоннинг осмотик босими ҳатто оғир патологик шароитларда жуда ҳам кам кўтарилади.

Бу тўғрида Гамбургернинг тажрибаси қизиқарли. Отга 5% ли глаубер тузи эритмасидан 7 л киритилганда қоннинг осмотик босими икки барабар кўтарилиши керак эди. Лекин *изоосмия*ни сақловчи механизмлар таъсири натижасида босим жуда кам кўтарилган, бир неча минутдан сўнг эса деярли нормага тушган.

Шунга қарамасдан тўқималарнинг чегараланган соҳаларида осмотик босимнинг ўзгариши анча катта бўлиши мумкин. Масалан, маълум бир жойларнинг яллиғланишида оқсил молекулалари анча майда массали фракцеларга бўлиниб, яллиғланиш очагида заррачаларнинг концентрациясини ошириб юборади. Сув атрофдаги тўқима ва томирлардан «осмотик ячейка»га айланиб қолган шу очагга интилади ва шу очагда осмотик босимни анча оширади. Йирингли очагда «босим» сезилиши ҳаммага маълум; ёрилганда ёки кесилган-

да йиринг суюқлиғи у ердан сезиларли босим остида отилиб чиқади.

Одам ва ҳайвонлар организмига фақат изотоник эритмаларни кўп миқдорда киритиш мумкин. Бундай эритмаларни беморларга баъзан суткасига бир неча литрлаб юборилади. Масалан, оғир операциядан сўнг қон билан йўқотилган суюқлик ўрнини тўлдириш учун хирургик операцияларда қорин бўшлиғини ёриб ичак ҳалқаларини қуриб қолмаслиғи учун физиологик эритмага намланган дока салфеткалар қўйиб қўйилади.

Клиника практикасида гипертоник эритмалар ҳам қўлланилади. Масалан, кўз ичи босимининг юқори бўлиши билан характерланадиган глаукомада кўз олди камерасидан ортиқча намликни «тортиб олиш» учун бу эритмалар кам миқдорда венага юборилади.

Хирургияда тасма шаклида кесилган докани  $\text{NaCl}$  нинг гипертоник эритмасида ҳўллаб йирингли ярани боғлайдиган гипертоник боғламлар кенг қўлланилади; осмос қонуларига биноан, яра суюқлиғи дока бўйлаб ташқарига чиқади, бу — яранинги йиринг, микроорганизмлар, парчаланмиш маҳсулотлари ва бошқалардан доимо тозаланиб туришига ёрдам беради.

Меъда-ичак трактида ёмон сўриладиган сурги дорилар сифатида фойдаланиладиган  $\text{MgSO}_4$  ва  $\text{NO}_2\text{SO}_4$  тузлари ҳам гипертоник эритмалар ҳолида ишлатилади. Натижада сув шиллиқ пардадан кўп миқдорларда ичак бўшлиғига ўтади, бу — сульфатларнинг ич сурувчи бўлиб таъсир этишига ёрдам беради.

Туз ёки қанднинг катта концентрацияларидан озик-овқат маҳсулотларини консервалаш учун ишлатилиши ҳам кўпчиликка маълум. Бу шароитларда микроорганизмлар плазмолизга учраб, жонсиз бўлиб қолади.

Организмдан ажратиб олинган орган ва тўқималарни экспериментал текширишларда изоосмик (изотоник) муҳит яратиш жуда ҳам зарурдир.

**§ 10. Электролит эритмаларининг хоссалари.** Эритилган (ёки суюлтирилган) ҳолатида электр тоқини ўтказадиган моддалар *электролитлар* деб аталади.

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини биринчи бўлиб 1805 йилда Литва олими Ф. Гротгус изоҳлаб берган эди. Ўтган асрнинг охирларида швед олими С. Аррениус электролитик диссоциация назариясини яратди. Баъзи тузатишлар киритилган бу назария ҳозиргача ўз аҳамиятини йўқотмаган. Бу назария эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини шундай изоҳлаб берадики, электролит молекулалари сувда ва баъзи

бошқа эритмаларда электр зарядлар ташувчи заррачаларга — ионларга диссоциланади.

Электр ўтказувчанлик электролитлар эритмаларининг ўзига хос хоссасидир. Эритмаларнинг бошқа хоссалари — диффузия, осмотик босим ва ҳоказолар энг аввал эритилган модда заррачалари (молекулалари ва ионлари) нинг умумий миқдорига боғлиқ; электр ўтказувчанликка фақат электролит ионлари сабаб бўлади.

Электролитларнинг ионларга диссоциланиш қобилияти мазкур электролит кучининг ўлчами бўлиб хизмат қилади. Яхши диссоциланадиган электролитлар кучли электролитлар ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$  ва бошқалар), ёмон диссоциланадиган электролитлар ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ва бошқалар) эса кучсиз электролитлар деб аталади.

**§ 11. Вант-Гофф коэффиценти.** Электролитмаслар эритмаларининг барча асосий хоссалари электролитлар эритмалари учун ҳам хосдир. Бироқ, электролитлар эритмаларида, электролитмаслар эритмалари учун аниқланганидек, моляр концентрация билан осмотик босим, қайнаш температурасининг кўтарилиши ва бошқалар ўртасида пропорционаллик бўлмайди.

Электролитлар эритмаларида осмотик босим ва қайнаш температураси уларнинг моляр концентрацияларидан кутилгандан юқори, музлаш температураси эса паст бўлади. Бу ўзгаришларнинг сабаби электролитларнинг диссоциланишидир. Электролитлар диссоциланиши натижасида эритмада кинетик актив заррачалар сони (молекула ва ионлар йнгиндиси) электролитмасларнинг эквимоляль эритмаларидагига қараганда анча кўп бўлади.

Электролитлар учун қўлланиладиган қонунларидан электролитмасларнинг эритмалари учун ҳам фойдаланиш учун Вант-Гофф  $i$  коэффицентини тузатиш сифатида киритди. Вант-Гофф коэффиценти электролит эритмасида кинетик жиҳатдан актив заррачаларнинг ҳақиқий концентрацияси ва, бинобарин, осмотик босими, музлаш температурасининг пасайиши, буг босимининг пасайиши, қайнаш температурасининг кўтарилиши электролитмаснинг эквимоляль эритмасидагига қараганда неча марта кўп бўлишини кўрсатади.

$$i = \frac{\pi_{\text{эл.}}}{\pi_{\text{эл.}} - c} = \frac{\Delta t_{\text{эл. муз}}}{\Delta t_{\text{эл.}} - c_{\text{муз}}} = \frac{\Delta t_{\text{эл. қай}}}{\Delta t_{\text{эл.}} - c_{\text{қай}}} = \frac{\Delta p_{\text{эл.}}}{\Delta p_{\text{эл.}} - c}$$

Вант-Гофф коэффицентини текшириладиган эритманинг осмотик босимини бевосита Пфеффер осмометри билан (бу

жуда мураккаб) ёки криометрик усул билан ўлчаб (бу анча осон) аниқлаш мумкин.

$i$  қийматини назарий ҳисоблаб чиқиш осон. Кучсиз электротлитнинг сувли эритмасида бир вақтнинг ўзида ионлар ва диссоциланмаган молекулалар бўлади. Сувда электротлитнинг  $N$  молекулалари эриган, булардан  $n$  диссоциланган, деб фараз қиламиз, у ҳолда диссоциланмаган молекулалар сони  $N-n$  га, ҳосил бўлган ионлар сони эса  $m \cdot n$  га тенг бўлади, бу ерда  $m$  — электротлитнинг битта молекуласи қанча ионга диссоциланишини кўрсатадиган сон.

Эритмадаги барча заррачаларнинг сони (молекулалар + ионлар)  $(N-n) + mn$  ни ташкил қилади. Алмаштиришлардан кейин бу формула қуйидагича бўлади:

$$(N-n) + m \cdot n = N - n + mn = N + mn - n = N + n(m-1)$$

Шундай қилиб, электротлит эритмасида бўладиган заррачаларнинг ҳақиқий сони топилди; агар у электротлитмаснинг эритмаси бўлганда, заррачаларнинг сони  $N$  га тенг бўлиб қолар эди.

$$i = \frac{\pi_{\text{эл.}}}{\pi_{\text{эл.-с}}} = \frac{C_{\text{эл. RT}}}{C_{\text{элс}} - RT} \quad \text{бўлгани учун}$$

алмаштиришдан кейин

$$i = \frac{C_{\text{эл.}}}{C_{\text{эл.-с}}} \quad \text{бўлади,}$$

бунда

$$i = \frac{N + n(m-1)}{N} = \frac{N}{N} + \frac{n(m-1)}{N} = 1 + \alpha(m-1),$$

чунки  $\frac{n}{N}$  электротлитнинг  $\alpha$  билан белгиланадиган диссоциланиш даражасидир.

$i$  коэффициентидан фойдаланиб, Рауль қонунини, ундан келиб чиқадиган натижаларни ва осмотик босим қонунларини электротлит эритмаларига нисбатан қўлланиш мумкин.

$$p_{\Delta \text{буғ}} = iK_1 X_1$$

$$\Delta t_{\text{муз}} = iKC$$

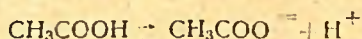
$$\Delta t_{\text{қай}} = iEc$$

$$\pi_{\text{осм}} = iCRT$$

Бир хил температурада, ҳажм бирлигидаги эритувчида тенг миқдор заррачалар (молекулалар ва ионлар) га эга бўлган электротлит эритмалари изотоник бўлади. Моляр концентрациялари бир хил бўлган иккита электротлит эритмасининг қайси бирида диссоциланиш даражаси  $\alpha$  каттароқ бўл-

са, ўша эритманинг осмотик босими юқори бўлади. Диссоциланиш даражаси бир хил бўлган электролит эритмаларининг қайси бирида диссоциацияланган ионлар сони кўп бўлса, шу электролит эритмасида осмотик босим юқорироқ бўлади.

**А. Кучсиз электролитлар.** Кучсиз электролитлар эритмаларда тўла диссоциланмайди. Масалан, сирка кислота қуйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Таъсир этувчи массалар қонунига биноан,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг диссоциланиш тезлиги қуйидаги тенглама билан:

$$V_1 = K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

тескари реакция (ионлар ассоциацияси) нинг тезлиги эса қуйидаги тенглама билан ифодаланади

$$V_2 = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] \text{ бўлади.}$$

Эритмада диссоциланиш ва ассоциланиш процесслари ўртасидаги мувозанат тез қарор топади, яъни

$$V_1 = V_2$$

ёки

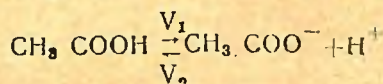
$$K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

Диссоциланиш реакциясининг мувозанат константасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Кучсиз электролитлар учун бу константа  $K$  нинг қиймати температура кўтарилганда одатда ортиб боради.

Кучсиз электролитлар эритмасини суюлтирилганда уларнинг диссоциланиш даражаси ошади. Бу тескари реакция тезлиги камайиши билан тушунтирилади. Масалан, сирка кислота эритмасини икки баравар суюлтирилганда ундаги молекула ва ионларнинг концентрацияси икки баравар камаяди, бу — тўғри диссоциланиш реакцияси тезлигини ҳам икки марта, тескари реакция тезлигини эса 4 марта камайтиради.



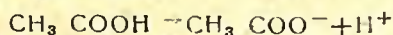
$$V_1 = K_1 \frac{[\text{CH}_3 \text{ COOH}]}{2}$$

$$V_2 = K_2 \frac{[\text{CH}_3 \text{ COO}^-]}{2} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{2} = K_2 \frac{[\text{CH}_3 \text{ COO}^-]}{4} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{2}$$

Суюлтириш давом эттирилса тескари реакциянинг тезлиги  $V_2$  тўғри реакциянинг тезлигига қараганда янада кўп марта камайиб кетади, диссоциланиш реакциясидаги мувозанат эса ўнг томонга сурилади, аини вақтда сирка кислотанинг диссоциланиш даражаси ортиб боради.

**Суюлтириш қонуни.** Оствальд кучсиз электролитлар эритмаси учун диссоциация константаси  $K$ , диссоциланиш даражаси  $\alpha$  ва эритмаларнинг моляр концентрацияси  $c$  ўртасидаги ўзаро боғланиш борлигини аниқлаб берди.

Бу ўзаро боғланишни сирка кислотанинг диссоциланиш мисолида кўриб чиқамиз:



Кислотанинг диссоциланган молекулалар сони ва, бинобарин, ҳосил бўлган  $[\text{H}^+]$  ва  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  ионларнинг ҳар бирида концентрация  $c\alpha$  га тенг. У ҳолда диссоциланмаган молекулаларнинг концентрацияси  $[c - c\alpha]$  ёки  $c(1 - \alpha)$  бўлади. Ион ва молекулалар концентрацияларининг бу қийматини  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг диссоциланиш реакциясининг мувозанат константаси тенгламасига қўйсақ:

$$K = \frac{[\text{CH}_3 \text{ COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3 \text{ COOH}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} \text{ бўлади.}$$

Бу ўзгаришлар кейин

$$K = \frac{c \alpha^2}{1-\alpha} \text{ ни беради} \quad (1, 6).$$

(1, 6) тенглама Оствальд кашф этган суюлтириш қонунининг математик ифодасидир.

Кучсиз электролитларда диссоциланиш даражаси  $\alpha$  кам бўлгани учун касрнинг махражида уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади (суратда у кўпайтирувчи бўлгани учун ҳисобга олмай бўлмайди).

У ҳолда  $K = c\alpha^2$ , бундан

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{K}{c}}, \quad (1, 7)$$

Ўқи суюлтириш концентрацияси  $c$  га тескари эканлигини ( $V = \frac{1}{c}$ ) ҳисобга олсак, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$\alpha = \pm \sqrt{vk}$$

(1, 7) ва (1, 8) тенгламаларга мувофиқ Оствальднинг суюлтириш қонуни қуйидагича таърифланади: *кучсиз бинар электролитларнинг диссоциланиш даражаси уларнинг концентрацияларининг квадрат илдизига тескари пропорционал ўқи суюлтиришининг квадрат илдизига тўғри пропорционал бўлади.*

Кучсиз электролитлар эритмасининг концентрацияси ошса, диссоциация даражаси камайиб ноль даражасига интилади (6-жадвал).

6-жадвал Чексиз кўп суюлтирилганда эса, аксинча, диссоциация даражаси 1 га тенг бўлган ўзининг максимал қийматига етади (7-жадвал).

18°C да ва турли концентрацияларда  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг диссоциланиш даражаси

Концентрация, моль/л	$\alpha$
1	0,004
0,1	0,013
0,0001	0,306

Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константаси доимий температурада ўзгармасдан қолаверади.

7-жадвалдан кўриниб турибдики, сув бўлмаганда  $C = \infty$  электролит диссоциланмайди,

яъни  $\alpha = 0$ ; чексиз кўп суюлтирилганда  $V = \infty$  электролит тўла диссоциланади:  $\alpha = 1$

7-жадвал

Кучсиз электролитлар эритмалари суюлтирилганда баъзи параметрларнинг ўзгариш характери

Параметрлар	Суюлтирилгунча қийматлар чегараси	Суюлтирилгандан кейинги қийматлар чегараси
Концентрация $c$	$\infty$	0
Суюлтириш $V$	0	$\infty$
Диссоциланиш даражаси $\alpha$	0	1

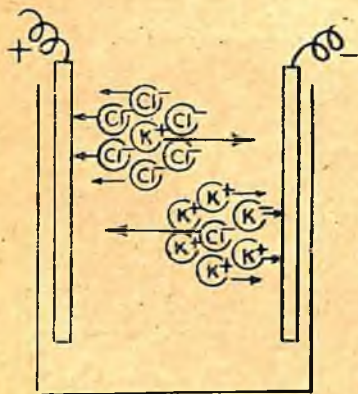
Диссоциация даражаси температурага боғлиқдир. Бир қатор электролитлар учун температура кўтарилган сари диссоциация даражаси ҳам ошади. Баъзиларида, жумладан



$\text{NH}_4\text{OH}$  билан  $\text{CH}_3\text{COOH}$  да диссоциация даражаси, муайян қийматгача ошади, кейин эса температуранинг кўтарилишига қарамай камайиб кетади. Бундан ташқари, диссоциация даражаси эритмада бошқа ионларнинг иштирок этишига боғлиқ. Умумий ион (масалан, кучли ва кучсиз кислота аралашмасида водород иони) бўлганда берилган кучсиз электролитнинг мувозанат константаси тенгламасига ана шу ионнинг умумий концентрацияси киради. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси умумий ионга эга бўлган кучли электролит қўшилганда кескин камайиб кетади. Кучсиз электролитлар кучли электролитларнинг диссоциланишига амалда таъсир этмайди. Электролитлар аралашмасида умумий ионлар бўлмаса, ўзаро таъсир суст бўлиб, эритмадаги ионлар кучининг ўзгаришига боғлиқ бўлади.

**Б. Кучли электролитлар.** Кучли электролитлар ҳатто концентрланган эритмаларда ҳам амалда тўла диссоциланади.

Аррениуснинг классик назарияси кучли электролитларнинг хоссаларини тўлиқ тушунтира олмади. Эритмада электролитларнинг диссоциланиши ва ҳар бир ионнинг сольватланиши ҳақидаги илгари баён қилинган тасаввурларни Дебай ва Гюккель янги назария<sup>1</sup> билан тўлдирдилар. Бу назарияга биноан, электролитларнинг эритмаларида турли зарядли ионлар ўртасида электростатик тортилиш кучлари бир хил, зарядли ионлар ўртасида эса итарилиш кучлари таъсир қилади.



12-расм. Кучли электролит эритмасида ионли атмосфера.

Ҳар бир ион иккинчи бир бошқа зарядли ионнинг ўзига хос атмосферасида бўлади. Шу сабабли кучли электролит эритмасининг ҳар бир иони уни ўраб олган ионлар ҳосил қилган электр майдони кучининг марказида бўлган турли зарядли ионларни идишнинг ҳамма ҳажмида баравар тарқалган система деб қараш мумкин. Бу — заррачаларнинг бир-бирига анча мураккаб таъсир кўрсатишига сабаб бўлиб, эритманинг бир қатор хоссаларига таъсир этади. Масалан, эритмани ташқи электр майдонига киритсак, ионли атмосфера бир қутбга, унинг марказида турган қарама-қарши ионлар эса иккинчи қутбга кўчади.

<sup>1</sup> Ҳозирги вақтда ушбу назария бу ерда кўриб чиқиш иложи бўлмагани учун бир қанча қўшимча ва эслатмалар билан қабул қилинади.

Ион билан атмосфера ўртасидаги электростатик тортилиш кучлари унинг қарама-қарши томонга ҳаракат қилишига тўсқинлик қилади; бундан ташқари, ионларга илашган сольват парда ҳам уларнинг ҳаракатига тўсқинлик қилади. Буларнинг ҳаммаси кучли электролитлар эритмасидаги ионлар ҳаракатини секинлаштиради (12-расм).

Эритмаларнинг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, ионли атмосфера ўшанча зич бўлади ва ионлар секин ҳаракат қилади. Кўп валентли ионларнинг ўзаро таъсир кучи бир валентлилардагига нисбатан кўп бўлади. Бундан кўп валентли ионларнинг ҳаракатчанлиги бир валентлилардагига қараганда кам бўлади.

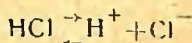
**Активлик, активлик коэффиценти.** Ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир, шунингдек ионларнинг сольватланиши фақат уларнинг ҳаракат тезлигини эмас, балки эритманинг осмотик босимини, улар устидаги буг босимининг пасайиш қийматини ҳам камайтиради ва ҳоказо. Буларнинг ҳаммаси эритмада ионлар ҳақиқатда бўлиши керак бўлганидан кам бўлади, деган нотўғри хулосага олиб келиши мумкин. Масалан, кучли электролитлардаги концентранган эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш уларнинг сиртдан қараганда тўла диссоциланмаган ҳолини кўрсатади (8-жадвал).

Кучли электролитларнинг кўринган тўлиқ диссоциланмаслиги ионларнинг ҳақиқий концентрациялари ўрнига **активлик (a)** дан, яъни активлигини намоён қиладиган ионлар концентрациясига тўғри келадиган қийматидан фойдаланишга имкон беради. Ион ва молекулалар концентрацияси қийматини уларнинг активлиги билан алмаштириб, масалан, HCl нинг тўлиқ бўлмаган диссоциланишини шартли равишда қуйидагича ифодалаб ана шу реакция мувозанат константасининг тенгламасини чиқариш мумкин:

8-жадвал

18 С да HCl нинг электр ўтказувчанлик методи билан ўлчаб кўринган диссоциланиш даражаси

Концентрация, моль/л	$\alpha$
1	0,78
0,1	0,91
0,0001	1,00



$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HCl}}} \quad (1, 9)$$

Эритма суюлтирилган сари ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучи камаяди ва ион ҳамда молекулаларнинг активлиги ҳам ўзгариб, уларнинг ҳақиқий концентрацияларининг қийматига тобора яқинлашиб боради.

Осмотик босим, музлаш температурасининг пасайиши ва бошқаларни ҳисоблаб чиққанда кучли электролитлар учун  $c$  ўрнига  $a$  дан ҳам фойдаланилади. Масалан,

$$\pi_{осм} = iaRT \quad (I, 10)$$

Кучли электролитнинг концентрик эритмасидаги осмотик босим кучсиз электролитлар учун қўлланиладиган формула

$$\pi = icRT$$

бўйича ҳисоблаб чиқилгандан камроқ бўлади. Кучсиз электролитларнинг концентранган эритмаларида ҳам ионларнинг ўзаро таъсири намоён бўлиши мумкин, бу ҳолда ана шу электролитларнинг активлиги  $a$  дан ҳам фойдаланиш керак.

Электролитлар заррачаларининг ҳақиқий концентрациялари бўйича уларнинг активлигини *активлик коэффиценти*  $\gamma$  орқали толиш мумкин.

$$\gamma = \frac{a}{c}, \quad \text{бундан } a = \gamma \cdot c \quad (I, 11)$$

У ҳолда (I, 9) тенгламани қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$K = \frac{\gamma_{и} + C_{и} + \gamma_{се} - C_{се}}{\gamma_{исе} C_{исе}}$$

$\gamma$  нинг қиймати (худди  $a$  каби) ҳар хил ионларда турлича. Жуда кўп суюлтирилганда  $\gamma$  бирга тенг бўлади, бунда  $a=c$ . Электролитнинг концентрацияси ошганда ионлар орасидаги ўзаро таъсир тобора кучайиб боради, активлик ва коэффицент  $\gamma$  камаяди. Бу камайиш ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир айниқса кучли бўлган кўп зарядли ионлар сақлайдиган эритмаларда яққол кўринади (9-жадвал).

9-жадвал

Турли концентрациядаги туз эритмаларида баъзи катионларнинг активлик коэффиценти

Ионлар	Электролитлар	Концентрация учун $\gamma$ қиймати, моль/л		
		0,0001	0,001	0,01
K <sup>+</sup>	KCl	0,99	0,96	0,89
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub>	0,91	0,75	0,40
Al <sup>3+</sup>	AlCl <sub>3</sub>	0,78	0,45	0,08

Бироқ, баъзи электролитларнинг концентрациялари жуда юқори бўлса ў яна катталашиб боради, бу ионларнинг гидратланиши учун сув молекулаларининг етишмаслиги билан тушунтирилади. Қобикдан қисман ёки бутунлай маҳрум бўлган ионлар айниқса тез ҳаракатланади. Бу фактор натижасида бундай эритмалардаги активлик заррачаларининг ҳақиқий концентрациядан юқори бўлади, ў коэффициентини эса бирдан катта бўлади (10-жадвал).

§ 12. Эритмаларнинг ион кучи. Аралашмадаги ҳар бир электролитнинг диссоцилланиш даражаси умумий ионларга эмас, балки умумий ионлари бўлган электролитларнинг концентрациясига боғлиқ, масалан,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нинг диссоцилланиши эритмада  $\text{NaCl}$  бўлишига эмас,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$  иштирок этишига боғлиқ. Шу билан бир вақтда ионларнинг ўзаро таъсири эритмадаги барча ионларнинг умумий концентрациясига боғлиқ. Бир хил концентрацияда бирорта ионнинг турли аралашмалардаги активлик коэффициентини турлича бўлади. Шу муносабат билан Льюис электролит эритмасида ион кучи тўғрисидаги тушунчани киритди.

10-жадвал

25°С да  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  ва  $\text{LiCl}$  активлик коэффициентларининг эритманинг концентрациясига қараб ўзгариши

Концентрация, моль/л	Активлик коэффициенти		
	KCl	NaCl	LiCl
0,001	0,965	0,966	0,965
0,01	0,899	0,903	0,901
0,1	0,764	0,778	0,779
0,2	0,712	0,732	0,756
0,5	0,577	0,666	0,757
1,0	0,569	0,670	0,919
2,0	0,571	0,714	0,174
4,0	0,581	0,779	1,554
6,12	—	1,019	—

Электролит эритмасининг ион кучи  $\mu$  деб, эритмада иштирок этадиган ҳар бир ионнинг концентрацияси  $C$  ни унинг валентлиги  $z$  квадратик кўпайтмаси йнфиндисининг ярмиси билан ўлчанадиган қийматига айтилади.

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1L_1^2 + C_2L_2^2 + C_3L_3^2 + \dots + C_nL_n^2),$$

яъни

$$\mu = \frac{1}{2} \sum cZ^2.$$

Ионлар активлигининг коэффициенти суюлтирилган эритманинг ион кучи билан қуйидаги нисбат билан боғланган:

$$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

бундан эритманинг ион кучи қанчалик катта бўлса, ионларнинг активлик коэффициенти ўшанчалик кам бўлади деган хулоса келиб чиқади. Икки эритманинг ион кучлари тенг бўлса, улардаги тенг валентли ионларнинг активлик коэффициентлари ҳам бир хилда бўлади.

Активлик коэффициенти билан сувли эритмаларнинг ион кучи ўртасидаги бу боғланиш тахминан  $\mu = 0,02$  бўлгунча яхши сақланади.

Биологик суюқликлар ва тўқималарда кўпгина турли хил электролитлар: NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ва ҳоказолар бор. Уларнинг физик-химиявий хоссаларини юқорида айтиб ўтилган қонуниятларни ҳисобга олгандагина тўғри баҳолаш мумкин. Чунончи, биохимик тадқиқотларни бажаришда, алоҳида олинган орган ва тўқималарда тажриба ўтказишда суюқликларнинг ион кучини ҳисобга олиш, электролит эритмаларини зарур бўлган қиймат  $\mu$  билан ҳисоблаб чиқиш ва тайёрлашни билиш керак. Кўпчилик биологик суюқликларнинг ион кучи 0,15 га тенг. NaCl физиологик эритмасининг (0,90% ёки 0,15 г) ион кучи ҳам 0,15 га тенг:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{NaCl}} &= \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} + Z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} - Z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,15 \cdot 1^2 + 0,15 \cdot 1^2) = 0,15. \end{aligned}$$

## II БОБ

### ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия физик химиянинг бир бўлими бўлиб, химиявий энергиянинг электр энергияга ва, аксинча, электр энергиянинг химиявий энергияга айланишини ўрганadi.

Одам организмида содир бўладиган электрохимиявий ҳодисалар жуда қизиқарли ва ҳали етарлича текширилмаган соҳа ҳисобланади. Маълумки, скелет мускулларининг ҳаракатлари, юрак қисқаришлари, марказий нерв системаси ҳужайраларининг қўзғалиши ва тормозланиши, импульсларнинг нервлар бўйлаб тарқалиши электр ҳодисалари билан давом этади. Электр потенциаллари, «ток таъсири» пайдо бўлади, уларни махсус асбоблар билан топиш ва ўлчаш мумкин. Юрак, бош мия ва скелет мускулларининг баъзи касалликларини диагностика мақсадларда бу тоқларни ўлчаб, ёзиб оладиган асбоблар — электрокардиографлар, электроэнцефалографлар ва электромиографлар кенг қўлланилади. Биологик тўқималар ва суюқликларда кўп миқдорда электролитлар бўлиб, улар электр тоқини анча яхши ўтказadi. Шунга асосланган ҳолда физиотерапияда ионофорез, яъни дориларни ионлар ҳолида, тери ва шиллиқ пардалар устига тегишли электродлар қўйиб бериш муваффақият билан қўлланилади.

Бироқ, биоэлектрик потенциалларнинг ҳосил бўлиши ва биотокларнинг тарқалиши ҳақидаги ҳақиқий сабаблар ва қонуниятлар ҳалигача унча маълум эмас.

§ 13. Электр ўтказувчанлик. Электр ўтказувчанлик деб, моддаларнинг электр тоқини ўтказиш қобилиятига айтилади. Электр ўтказувчанлик,  $L$ , ток ўтказувчи қаршилигининг тескари ифодасидир.

$$L = \frac{1}{R} [ \text{ом}^{-1} ]. \quad (II, 1)$$

Иккинчи тартибли ўтказувчилар (электролитларнинг эритмалари ва қотишмалари) да электр тоқи ионлар орқали узатилади.

Эритмалардаги ионларнинг ҳаракат тезлиги металллардаги электронларнинг ҳаракат тезлигига қараганда кам, шу

яъни

$$\mu = \frac{1}{2} \sum cZ^2.$$

Ионлар активлигининг коэффициенти суюлтирилган эритманинг ион кучи билан қуйидаги нисбат билан боғланган:

$$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$$

бундан эритманинг ион кучи қанчалик катта бўлса, ионларнинг активлик коэффициенти ўшанчалик кам бўлади деган хулоса келиб чиқади. Икки эритманинг ион кучлари тенг бўлса, улардаги тенг валентли ионларнинг активлик коэффициентлари ҳам бир хилда бўлади.

Активлик коэффициенти билан сувли эритмаларнинг ион кучи ўртасидаги бу боғланиш тахминан  $\mu = 0,02$  бўлгунча яхши сақланади.

Биологик суюқликлар ва тўқималарда кўпгина турли хил электролитлар:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ва ҳоказолар бор. Уларнинг физик-химиявий хоссаларини юқорида айтиб ўтилган қонуниятларни ҳисобга олгандагина тўғри баҳолаш мумкин. Чунончи, биохимик тадқиқотларни бажаришда, алоҳида олинган орган ва тўқималарда тажриба ўтказишда суюқликларнинг ион кучини ҳисобга олиш, электролит эритмаларини зарур бўлган қиймат  $\mu$  билан ҳисоблаб чиқиш ва тайёрлашни билиш керак. Кўпчилик биологик суюқликларнинг ион кучи 0,15 га тенг.  $\text{NaCl}$  физиологик эритмасининг (0,90% ёки 0,15 M) ион кучи ҳам 0,15 га тенг:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{NaCl}} &= \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} + Z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Cl}^-} - Z_{\text{Cl}^-}^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0,15 \cdot 1^2 + 0,15 \cdot 1^2) = 0,15. \end{aligned}$$

## II Б О Б

### ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия физик химиянинг бир бўлими бўлиб, химиявий энергиянинг электр энергияга ва, аксинча, электр энергиянинг химиявий энергияга айланишини ўрганади.

Одам организмида содир бўладиган электрохимиявий ҳодисалар жуда қизиқарли ва ҳали етарлича текширилмаган соҳа ҳисобланади. Маълумки, скелет мускулларининг ҳаракатлари, юрак қисқаришлари, марказий нерв системаси ҳужайраларининг қўзғалиши ва тормозланиши, импульсларнинг нервлар бўйлаб тарқалиши электр ҳодисалари билан давом этади. Электр потенциаллари, «ток таъсири» пайдо бўлади, уларни махсус асбоблар билан топиш ва ўлчаш мумкин. Юрак, бош мия ва скелет мускулларининг баъзи касалликларини диагностика мақсадларда бу тоқларни ўлчаб, ёзиб оладиган асбоблар — электрокардиографлар, электроэнцефалографлар ва электромиографлар кенг қўлланилади. Биологик тўқималар ва суюқликларда кўп миқдорда электролитлар бўлиб, улар электр тоқини анча яхши ўтказишади. Шунга асосланган ҳолда физиотерапияда ионофорез, яъни дориларни ионлар ҳолида, тери ва шиллиқ пардалар устига тегишли электродлар қўйиб бериш муваффақият билан қўлланилади.

Бироқ, биоэлектрик потенциалларнинг ҳосил бўлиши ва биотокларнинг тарқалиши ҳақидаги ҳақиқий сабаблар ва қонуниятлар ҳалигача унча маълум эмас.

§ 13. Электр ўтказувчанлик. Электр ўтказувчанлик деб, моддаларнинг электр тоқини ўтказиш қобилиятига айтилади. Электр ўтказувчанлик,  $L$ , ток ўтказувчи қаршилликнинг тескари ифодасидир.

$$L = \frac{1}{R} [ \text{ом}^{-1} ]. \quad (\text{II, 1})$$

Иккинчи тартибли ўтказувчилар (электролитларнинг эритмалари ва қотишмалари) да электр тоқи ионлар орқали узатилади.

Эритмалардаги ионларнинг ҳаракат тезлиги металллардаги электронларнинг ҳаракат тезлигига қараганда кам, шу



сабабли, масалан, мис ва кумушнинг электр ўтказувчанлиги эритмаларнинг электр ўтказувчанлигидан тахминан 1 000 000 марта кўп бўлиши ажабланарли ҳол эмас.

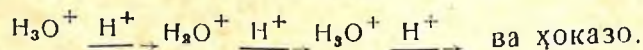
Эритмаларда солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик тафовут қилинади.

**Ионларнинг ҳаракат тезлиги.** Эритма чексиз суюлтирилганда ва доимий температурада ионларнинг абсолют ҳаракат тезлиги<sup>1</sup> ҳар бир ионнинг ўзига хос хусусиятидир. У ион зарядининг катта-кичиклигига, гидратланиш даражасига, эритувчининг ҳоссаларига ва ҳоказоларга қараб аниқланади. Шу билан бир вақтда эритма чексиз суюлтирилганда ионлар ҳаракатини сусайтирувчи ўзаро таъсир бўлмайди.

Ионларнинг гидратланиши муҳим аҳамиятга эга: масалан,  $\text{Li}^+$  иони  $\text{K}^+$  ионига қараганда кичик, шунинг учун сувда муҳитда  $\text{Li}^+$  иони тезроқ ҳаракат қилади. Сувда  $\text{Li}^+$  иони  $\text{K}^+$  ионига қараганда кўпроқ гидратлангани учун секинроқ ҳаракат қилади. Бунинг сабаби шуки, бир хил валентликка (ва, демак, бир хил зарядга) эга бўлган ионларда атомлар размери катталашган сари зарядлар зичлиги камайиб, гидратланиш даражасини пасайтиради ва ҳаракатчанлиги ортади. Температура ошиб борган сари ионларнинг гидратланиши камаяди ва уларнинг ҳаракат тезлиги ошади.

Кўп зарядли ионларда бир зарядлиларга қараганда электр заряди кўп бўлади. Лекин уларнинг гидрат пардаси катта бўлгани учун секин ҳаракат қилади. Шунинг учун масалан,  $\text{Ba}^{2+}$  ва  $\text{Mg}^{2+}$  ионлари кучли гидратланган  $\text{Na}^+$  ионидан тезроқ ҳаракат қилса ҳам  $\text{K}^+$  ионидан секин ҳаракат қилади (II-жадвал). Бир хил зарядли ионларнинг катта-кичиклиги ва гидратланиши турлича бўлгани учун ҳаракат тезлиги билан фарқ қилади.

II-жадвалдан кўриниб турибдики,  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларининг ҳаракат тезлиги жуда катта бўлади. Баъзи авторларнинг эътирофи этишларича бу протон ва гидроксилларнинг эритмада махсус эстафета усулида ҳаракат қилишидир. Бунда протон ва гидроксиллар тегишли электродга бутун эритма бўйлаб узлуксиз ҳаракат қилмасдан, балки сувнинг бир молекуласидан иккинчисига (аниқроғи гидроксониядан) сакраб ўтади:



$\text{K}^+$  ва  $\text{Cl}^-$  ионлари анча юқори тезлик билан ва энг муҳи-

<sup>1</sup> Кучли электролитлар учун у тахминан 10 000 л/г-эқв га тенг...

ми, деярли бир хил тезлик билан ҳаракат қилади. Қизиғи шундаки, тўқима суюқлиқлари юқори электр ўтказувчанлик хусусиятига эга, масалан, электролитлар ҳужайра суюқлиғининг электр ўтказувчанлиги 0,1—0,4% ли KCl эритмасининг электр ўтказувчанлигига мос келади.

**Солиштирама электр ўтказувчанлик.** Маълумки, ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлиги  $l$  га тўғри пропорционал ва кўндаланг кесимининг сатҳи  $S$  га тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (II, 2)$$

бу ерда:  $\rho$  — ўтказгич моддасининг табиатига боғлиқ бўлган солиштирама қаршилик.

$R$  нинг бу қийматини (II, 1) тенгламага қўйсақ, қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$L = \frac{1}{\rho} = \frac{S}{l} \quad (II, 3)$$

Солиштирама қаршиликка тескари пропорционал бўлган  $\frac{1}{\rho}$  қийматни солиштирама электр ўтказувчанлик дейилади ва  $\chi$  билан белгиланади. Шундай қилиб,

$$L = \chi = \frac{S}{l} \quad (II, 4)$$

*Солиштирама электр ўтказувчанлик узунлиги 1 см кўндаланг кесимининг сатҳи 1 см<sup>2</sup> бўлган ўтказгичнинг электр ўтказувчанлигини ифодалайди.*

#### II-жадвал

25°C да ионлар массалари ва уларнинг сувдаги ҳаракат тезлиги

Ионлар	Ионнинг радиуси, Å	Атом бирликларидаги масса	Абсолют ҳаракат тезлиги, см <sup>2</sup> /сек
Li+	0,60	7,0	38,0 10 <sup>-5</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	61,0	46,1 10 <sup>-5</sup>
Na+	0,95	23,0	52,0 10 <sup>-5</sup>
Mg <sup>2+</sup>	—	24,3	55,0 10 <sup>-5</sup>
Ba <sup>2+</sup>	—	137,4	65,9 10 <sup>-5</sup>
K+	1,83	39,1	76,2 10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,81	35,5	79,1 10 <sup>-5</sup>
OH <sup>-</sup>	—	17	205,0 10 <sup>-5</sup>
H+	—	1	362,0 10 <sup>-5</sup>

Иккинчи тартибли ўтказгичлар учун қўлланиладиган (II,2) — (II,4) тенгламаларда  $S$  — сатҳни, 1 эса электродлар орасидаги масофани ифодалайди.

Электролитлар эритмасидаги солиштирма электр ўтказувчанлик қиймати ионларнинг ҳаракат тезлиги ва ҳажм бирлигида эритмадаги ионлар миқдори билан боғлиқ. Ионларнинг ҳаракат тезлиги гидратланган ионларнинг катта-кичиклигига, эритманинг ёпишқоқлиги ва заррачаларнинг гидратланишини ўзгартирадиган температурага, ионлар зарядининг катта-кичиклигига ва электролитнинг концентрациясига (эритманинг ион кучи юқори бўлса, ионларнинг ҳаракат тезлиги жуда камайди) боғлиқ. Ионлар сони электролитнинг концентрацияси ва диссоциация даражасига боғлиқ бўлади. Электролит диссоциациянинг ўзи ҳам температура ва концентрацияга боғлиқ (Оствальднинг суюлтириш қонуни).

Температуранинг таъсири анча муҳимдир. Унинг  $1^\circ$  га ошиши ионлар ҳаракатини тахминан  $1,5$ — $2,7\%$  га тезлаштиради. Масалан,  $0,1M$  ли  $KCl$  эритмасининг  $30^\circ C$  даги солиштирма электр ўтказувчанлиги  $0^\circ C$  дагига қараганда икки баравар ортиқ ( $7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  дан  $14 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  гача). Эритма концентрациясининг ўзгариши солиштирма электр ўтказувчанликка ҳам таъсир этади. Концентрланган эритмаларни суюлтириш ионларнинг ўзаро таъсирини камайиши (кучли электролитларда) ҳисобига ёки диссоциланиш даражасининг бирданига кўпайиши ҳисобига (кучсиз электролитларда) солиштирма электр ўтказувчанликни аввал оширишга, кейин эса уни аста-секин камайитиришга олиб келади.

Солиштирма электр ўтказувчанлик ионларнинг умумий концентрациясига бевосита боғлиқ бўлгани учун биринчи қийматни тажриба йўли билан аниқлаб, иккинчисини ҳам ҳисоблаб чиқиш мумкин.

**Эквивалент электр ўтказувчанлик.** Турли хил электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлигини солиштириш учун *эквивалент электр ўтказувчанлик* тушунчаси киритилган. Эквивалент электр ўтказувчанлик деб, *бир-биридан 1 см масофада турадиган икки электрод орасига жойлаштирилган бир грамм-эквивалент электролит тутадиган эритманинг электр ўтказувчанлигига айтилади*, уни  $\lambda$  ҳарфи билан белгиланади. Эквивалент электр ўтказувчанлик солиштирма электр ўтказувчанликка, яъни  $1 \text{ см}^3$  эритмани  $1 \text{ г-экв}$  электролит туган ва ҳажми куб сантиметрларда ифодаланган эритма кўпайтмасига тенг:

$$\lambda = z \cdot v.$$

Солиштирма электр ўтказувчанлик қандай факторларга боғлиқ бўлса, эквивалент электр ўтказувчанлик ҳам худди шундай факторларга боғлиқдир. Солиштирма электр ўтказувчанлик учун текширилаётган эритманинг ҳажми доимий ( $1 \text{ см}^3$ ) бўлса, эквивалент электр ўтказувчанлик учун эса ҳар қандай ҳажмда бўлиши мумкин.

Кучсиз ва кучли электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги суюлтирилган сари ошиб боради; чексиз суюлтирилганда кучли электролитлар эритмасида ионларнинг

ўртасида ўзаро таъсир бўлмайди, кучсиз электролитлар эритмасида эса ионизация даражаси бирга тенг бўлади, эквивалент электр ўтказувчанлик максимал қийматга етади (13-расм). Бундай суюлтиришда эквивалент электр ўтказувчанлик ионларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ бўлади, холос.

Кольрауш аниқлаб беришича, чексиз суюлтирилганда катион ва анионлар бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда электр ўтказида, чунки бу шароитларда ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир деярли бўлмайди. Бу ҳолда эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги катион ва анионларнинг электр ўтказувчанликларининг йиғиндисига тенг бўлади (Кольрауш қонуни).

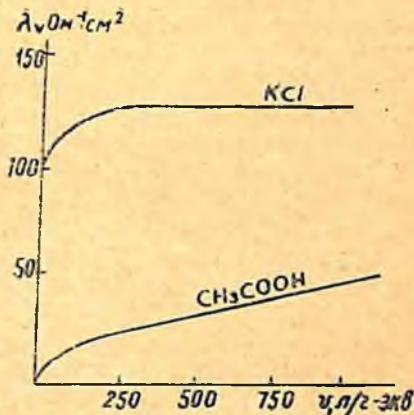
$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$$

$\lambda_{\text{к}}$  ва  $\lambda_{\text{а}}$  қийматлар катион билан анионнинг ҳаракатчанлиги дейилади ва  $\lambda_{\text{к}} = F u_{\text{к}}$ ;  $\lambda_{\text{а}} = F u_{\text{а}}$  бўлади, (II, 6) бу ерда  $F$  — пропорционаллик коэффициенти (96500 к га тенг бўлган Фарадей сони);  $u_{\text{к}}$  ва  $u_{\text{а}}$  потенциал градиенти  $1 \text{ в/см}$  бўлганда ўлчанадиган катион ва анионлар ҳаракатининг абсолют тезлиги бўлиб  $\text{см/сек}$  да ифодаланади.

(II, 6) тенгликлардан фойдаланиб, Кольрауш тенгламасини қуйидагича ўзгартириш мумкин:

$$\lambda_{\infty} = F u_{\text{к}} + F u_{\text{а}} = F u (\text{и}_{\text{к}} + \text{и}_{\text{а}}). \quad (\text{II}, 7)$$

Эквивалент электр ўтказувчанликдан кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражасини ҳисоблаб чиқиш мумкин.



13-расм. Кучли ва кучсиз электролитларда эквивалент электр ўтказувчанликнинг суюлтиришга боғлиқлиги.

Кучсиз электролитлар суюлтирилганда уларнинг диссоциация даражаси  $\alpha$  ортиб, ионлар сонни кўпайиб боради; шунга пропорционал равишда эквивалент электр ўтказувчанлик ҳам ошиб бориб, электролит молекулаларининг барчаси диссоциланганда (яъни чексиз суюлтирилганда), максимал қийматга ( $\lambda_{\infty}$ ) етади. Шундай қилиб, эквивалент электр ўтказувчанлик  $\lambda$  электролитнинг диссоциация даражасига пропорционалдир:

$$\lambda = k\alpha. \quad (II, 8)$$

Тўлиқ диссоциланишда  $\lambda = 1, \lambda = \lambda_{\infty}$  бўлади, у ҳолда  $k = \lambda_{\infty}$ . Бу қийматни (II, 8) тенгламага қўйсак:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha \quad \text{бўлади,}$$

бундан электролитнинг диссоциация даражаси ана шу суюлтиришда қуйидагича:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

бу ерда:  $\lambda$  — ана шу суюлтиришда эквивалент электр ўтказувчанлик;

$\lambda_{\infty}$  — кучсиз суюлтирилганда эквивалент электр ўтказувчанлик.

Амалда  $\lambda_{\infty}$  маълумот берадиган жадваллардан топилади,  $\lambda$  — эса экспериментал аниқланади.

Аниқлашни компенсация, яъни электролитнинг қаршилигини маълум қаршилик билан тенглаштириш принципида ишлайдиган Кольрауш кўприкчаси ёрдамида олиб борилади. Кўприкнинг тузилиши ва ишлаш методини физик химияга оид практикумлардан топиш мумкин.

$\alpha$  нинг қийматини суюлтириш қонуни тенграмаси (I, 6)

$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c$  га қўйсак, кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константасини ҳам ҳисоблаб чиқиш осон (12-жадвал);  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$  бўлгани учун

$$k = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)} \cdot c \quad (II, 9)$$

(II, 9) тенглама электр ўтказувчанликларнинг топилган қийматидан бевосита  $k$  ни аниқлашга имкон беради.

12-жадвалдан кўриниб турибдики, кучсиз электролитлар суюлтирилганда диссоциация даражаси  $\lambda$  ошади, диссоциланиш константаси  $K$  эса ўзгармайди.

Эритмаларнинг ион кучлари кўпайган сари ионлар орасидаги ўзаро таъсир ионлар ҳаракатини яна ҳам секинлаштиради.

Кучли электролитларнинг берилган ва чексиз суюлтирилгандаги электр ўтказувчанликларининг нисбати  $f\lambda$  — *электр ўтказувчанлик коэффиценти* билан фойдаланади. Бу эквивалент электр ўтказувчанлик  $\lambda$  унинг ҳақиқий қиймати назарий ҳисоблангандан неча марта кам эканлигини кўрсатади

$$f\lambda = \frac{\lambda_{\text{ф}}}{\lambda_{\text{назар}}}$$

12-жадвал

Суюлтиришнинг сирка кислотанинг диссоциация даражаси  $\alpha$  ва диссоциланиш константаси  $K$  га таъсири

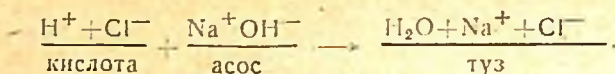
Суюлтириш $\lambda/\lambda_{\text{ЭКВ}}$	Электр ўт- казувчанлик	$\alpha$	$K_{\text{СН}}, \text{соон}$
13,57	6,08	0,0157	$1,845 \cdot 10^{-5}$
13,57 · 4	12,09	0,0319	$1,849 \cdot 10^{-5}$
13,57 · 4 <sup>2</sup>	23,8	0,0614	$1,851 \cdot 10^{-5}$
13,57 · 4 <sup>3</sup>	46,1	0,1190	$1,850 \cdot 10^{-5}$
13,57 · 4 <sup>4</sup>	86,7	0,2236	$1,850 \cdot 10^{-5}$

Бу коэффицент, активлик коэффиценти  $\gamma$  (34-бет) сингари, эритмалардаги ионлар орасидаги ўзаро таъсирга боғлиқ бўлади.

Модомики шундай экан  $f\lambda$  га ўхшаш эритма суюлтирилган сари кўпайиб боради. Етарли даражада суюлтирилганда  $f\lambda$  ва  $\gamma$  лар бирга тенг бўлиб қолади.

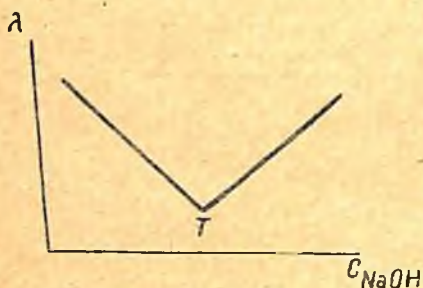
**§ 14. Кондуктометрия.** Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш кондуктометрия деб аталади. Кондуктометриядан диссоциация даражаси ва константасини аниқлаш учунгина эмас, балки эритмалардаги электролитларнинг концентрациясини, уларнинг эрувчанлигини, кислоталарнинг асослигини аниқлаш учун ҳам фойдаланилади. Кондуктометрик титрлаш усули катта амалий аҳамиятга эга.

Кондуктометрик титрлаш усули индикаторларни қўлланиб лойиқа бўлмайдиган ёки рангли эритмаларни текширишда катта аҳамиятга эга. Бу метод кислота (ёки асос) лар эритмаларида яхши электр ўтказувчанликка сабаб бўладиган, жуда ҳаракатчан  $\text{H}^+$  (ёки  $\text{OH}^-$ ) ионларининг иштирок этишига асосланган. Титрлашда нейтралланиш реакцияси рўй беради ва бу ионлар ўрнига эритмада бир қадар кам ҳаракатчанликка эга бўлган туз ионлари тўпланади.



Бутун кислота (ёки асос) эквивалент миқдордаги асос (ёки кислота) билан нейтралланган пайтда эритманинг электр ўтказувчанлиги минимал бўлади. Ортиқча қўшилган асос (ёки кислота) яна ҳаракатчанлиги юқори бўлган  $OH^-$  (ёки  $H^+$ ) ионларини ҳосил қилади ва электр ўтказувчанлик қайтадан кескин ортиб боради.

14-расмда кучли кислотани кучли асос билан титрлаш эгри чизиги келтирилган.



14-расм. Кислотани ишқор билан кондуктометрик титрлаш эгри чизиги;  $T$  — кислота ва ишқорнинг эквивалентлик нуқтаси ( $pH=7$ ).

§ 15. Электр ўтказувчанликнинг биологияда аҳамияти. Одам организми тўқималаридаги электр ўтказувчанлик ҳодисалари катта физиологик аҳамиятга эга бўлиб, физиотерапияда кенг қўлланилади.

Танага доимий токнинг икки электроди қўйилса, манфий зарядланган ионлар ва коллоид заррачалар (шу билан бирга кўпчилик оқсиллар ҳам) анодга томон ҳара-

кат қилади. Катодга эса гидратланган мусбат зарядли ионлар келади.

Турли тўқима ва биологик суюқлиқларнинг электр ўтказувчанлиги турлича. Орқа мия суюқлиги, лимфа, ўт (сафро), қоннинг электр ўтказувчанлиги жуда юқори; мускул, тери ости клетчаткаси, бош миyaning кул ранг моддаси ҳам электр токини яхши ўтказади. Упка, юрак, жигар электр токини бирмунча кам ўтказади. Еғ, нерв, суяк, асаб тўқималаридан ток жуда кам ўтади. Тери (шоҳ қавати) электр токини ҳаммадан кам ўтказади. Қуруқ эпидермис электр токини деярли ўтказмайди. Хужайралар ўртасидаги бўшлиқларда бўладиган суюқлиқ хужайра суюқлиқларига қараганда токни яхшироқ ўтказади, чунки хужайра қобиғи кўпгина ионларнинг ҳаракатига тўсқинлик қилади. Қобиқлар олдида бир номли ионлар йиғилиб, уларнинг қутбланиши юз беради. Буларнинг ҳаммаси тўқималар орқали ўтаётган ўзгармас ток кучини у туташтирилганидан 0,0001 сек дан кейиноқ кескин (10—100 марта) камайишига олиб келади. Шу сабабли терининг

электр ўтказувчанлигига асосан без йўллари, айниқса тер безлари борлиги сабаб бўлади.

Физиологик ҳолатга қараб ҳужайралар оралиғидаги бўшлиқ ва без йўллари бўшлиғи, экскретнинг ион таркиби ва ҳоказолар ўзгаради, натижада тўқиманинг электр ўтказувчанлиги ўзгаради.

Шундай қилиб, паст частотали ўзгармас ва ўзгарувчан ток фақат ҳужайрааро оралиқлар бўйлаб ўтади. Аксинча, юқори частотали ўзгарувчан тоқлар учун ҳужайралар қобини кам қаршилиқ кўрсатади, чунки ток ҳаракатининг йўналиши тез ўзгарганда қобиклар қутбланишга улгуролмайди. Ҳужайра мембраналари бузилганда тўқималарнинг электр ўтказувчанлиги ўзгармас ва ўзгарувчан ток учун бир хил бўлиб қолади.

Ўзгармас ток электродлари қўйилганда тўқималардаги ҳаракатчан бир валентли  $H^+$ ,  $Na^+$  ва  $K^+$  ионлари катод остида тўпланиб концентрацияси ошади. Шунинг натижасида икки валентли катионлар анод устида кўпаяди.  $Na^+$  ва  $K^+$  ионлари катод атрофидаги ҳужайра қобикларини бўшаштириб, уларнинг ўтказувчанлигини кучайтиради. Натижада ҳужайра ва тўқималарга одатдаги шароитларда ўта олмайдиган моддалар (масалан, катод остида терига сўриладиган турли хил дори моддалари) ўтадиган бўлиб қолади. Бундан ташқари катодга электроосмос туфайли келадиган сув атрофдаги тўқималарнинг бўкишига сабаб бўлади. Ҳужайрага кирадиган барча моддалар дастлаб уларнинг қўзғалувчанлигини оширади, кейинчалик таъсир эттирилганда уни сусайтириб, ҳужайраларни парабноз ҳолатига олиб боради. Анод олдидаги икки валентли  $Ca^{2+}$  ва  $Mg^{2+}$  ионлари эса, аксинча, ҳужайра мембраналарини зичлаштиради, бу — улардаги қўзғалувчанликнинг пасайиши билан давом этади. Ўзгармас ток қутбларини алмаштириш ионларнинг қайта тақсимланишига ва ҳужайралар нормал ҳолатининг тикланишига олиб келади.

Физиотерапияда тўқималардаги функцияларни, жумладан шикастланиш ва ҳоказолар натижасида парабнотик ҳолатда бўладиган нерв функциясини тиклаш учун катод қўйиш қўлланилади. Таъсирланган тўқималарнинг зўр қўзғалувчанлигини камайитириш учун аноддан фойдаланилади. Ионларнинг электр токи таъсирида қайта тақсимланиши муҳит рН ни тубдан ўзгартиради, модда алмашинувини оширади, бу яллиғланиш процессларининг йўқолишига, регенерациянинг тезлашувига, чандиқларнинг сўрилиб кетишига яхши таъсир кўрсатади.

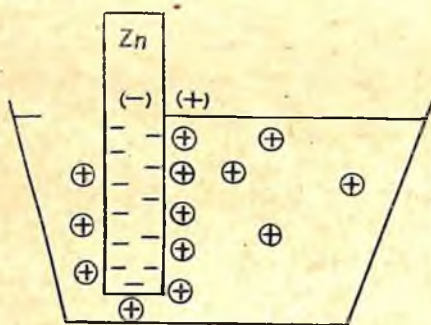
**§ 16. Электр юритувчи кучлар. Гальваник элемент назарияси.** Металл билан сув (ёки электролит эритмаси) нинг



ажралиш чегарасида электр потенциаллар айирмаси вужудга келишини XVIII асрдаёқ пайқаганлар.

Ҳозирги замон тушунчаларига кўра, металл сувга ботирилганда ионларнинг эритувчидаги қутбلى молекулалари таъсири остида металлнинг кристаллик панжарасидан ажралиб чиқиши юз беради (17-бет).

Катионлар эритмага ўтиши натижасида металл ўзида қолган электронлар ҳисобига бирмунча манфий зарядга эга бўлиб қолади, бунга ёндошиб турган сув қавати эса металлнинг манфий заряди ушлаб турувчи катионлар ҳисобига мусбат зарядланади (15-расм). Металл билан сув ажралиш чегарасида қўшалок электр қавати ҳосил бўлади.



15-расм. Сувга туширилган металлда потенциалнинг пайдо бўлиши схемаси.

Пайдо бўлган потенциал металл ионларининг кейинчалик сувга ўтишига тўсқинлик қилади. Агар металл шу металлдан ҳосил бўлган туз эритмасига туширилса металл ионларининг эритмага ўтишига эритмада бўладиган шу металл ионлари қаршилик қилади. Бу қаршилик эритмадаги металл ионларининг металлнинг кристаллик панжараси таркибига киришига интилишида намоён бўлади; бу қаршилик эритмадаги ионлар концентрациясига пропорционалдир.

Агар металл ва унинг туз эритмасидан иборат системада металл ионларининг эритмага ўтиши процесси устунлик қилса, металл манфий зарядланади. Агар металл устига катионлар «ўтириши» процесси устунлик қилса, у мусбат зарядга эга бўлади. Иккала ҳолда металл сатҳи билан суяқлиқнинг ёндошган қавати орасида потенциаллар айирмаси юзага келади.

Бу потенциаллар ионларнинг металлдан ёки металлга кўчишини давом этиши процессини чегаралаб қўяди. Шу муносабат билан ҳар бир металл ва унинг маълум туз концентрациясига қандай бўлмасин бирор потенциал тўғри келади. 13-жадвалда баъзи металлларнинг нормал потенциаллари келтирилган<sup>1</sup>. Бунда водороддан юқори турган металллар манфий

<sup>1</sup> Нормал электрод потенциал деб, металл пластинани шу металл ионларининг активлиги 1 г-ион/л бўлган тузи эритмасига ботирилган водород электрод потенциалига нисбатан пайдо бўладиган потенциалга айтилади. Нормал электрод потенциал  $e_0$  билан белгиланади.

25°C да металлларнинг нормал потенциаллари

Электрод (металл ион)	$e_0, b$	Электрод (металл ион)	$e_0, b$
Li/Li <sup>+</sup>	-3,02	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126
K/K <sup>+</sup>	-2,92	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	±0,000
Na/Na <sup>+</sup>	-2,713	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,34
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,80
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1,05	Hg/Hg <sup>+</sup>	+0,799
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,763	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,854
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,441	Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1,20
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,23	Au/Au <sup>+</sup>	+1,70

зарядланади, водороддан пастда жойлашган металллар эса мусбат зарядга эга бўлади. Узининг тузларига ботирилган металлда пайдо бўладиган потенциаллар электрод потенциаллар деб аталади.

Электрод потенциаллар қиймати  $e$  ни Нернст тенгламасидан ҳисоблаб чиқиш мумкин:

$$e = e_0 + \frac{RT}{zF} \ln a,$$

бу ерда:  $e$  — нормал электрод потенциал;  $R$  — газ турғунлиги;  $z$  — металл ионларининг валентлиги;  $F$  — Фарадей сон (96500 к);  $\ln a$  — эритмадаги металл ионлари активлигининг натурал логарифмаси.

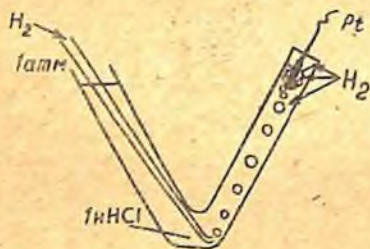
Электродларда содир бўладиган процессларга бир қатор факторлар, жумладан ионларнинг гидратланиши, эритувчи молекулалари ва эритмадаги бошқа ионлар (унинг ион кучи) ва ҳоказолар таъсир этади.

**§ 17. Солиштирма электродлар.** Маълум металл ва унинг тузининг маълум концентрациядаги эритмасидан электрод (уни ярим элемент ҳам дейилади) ясалса, унинг потенциали аниқ бир доимий қийматга эга бўлади. Бундай ярим элемент потенциали номаълум бўлган бошқа электродларни таққослаш учун стандарт бўлиб хизмат қилиши мумкин. Асосий стандарт электрод потенциали шартли равишда нуль деб қабул қилинган нормал водород электроддир. Унга бошқа электродларнинг потенциаллари солиштирилади. Шунингдек электродлардан потенциалларнинг қиймати аниқлангандан сўнг стандарт сифатида фойдаланиш мумкин (бундай ҳолларда уларни кўпинча солиштирма электродлар дейилади).

Электродлар ҳамма вақт туз, эритмасига ботирилган металл пластинкадан иборат бўлмайди. Баъзан туз эритмаси ўрнига таркибида керакли туз бўлган паста (каломель электродлар) дан фойдаланилади; металл пластинка вазифасини индифферент пластинка (олтин, платина) га адсорбланган газ бажарадиган водород ва кислород электродларидаги газли электродлар қўлланилади ва ҳоказо.

Бу электродларнинг ҳаммаси ҳам пластинка билан эритма ўртасида ионлар алмашинувиغا асосланган бўлиб, катион ёки анионга нисбатан (нима алмашинишига қараб) олинганда қайтар электродлар деб юритилади. Электродларнинг икки тури тафовут қилинади: биринчиси ионларнинг биттасига нисбатан қайтар (масалан, Якоби—Даниэль элементида электродлар мис ёки рух катионларига нисбатан қайтар) электродлар, иккинчиси эритмадаги икки хил ионларга нисбатан қайтар электродлардир. Масалан,  $Hg^{+}$  ва  $Cl^{-}$  ионларига нисбатан қайтар каломель электрод шулар жумласидандир.

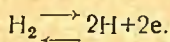
Солиштирма электродлар сифатида кўпинча нормал электродлар қўлланилади. Бу—туз эритмасидаги металлга мос келадиган ионларнинг активлиги 1 г-ион/л га тенг келадиган электродлардир.



16-расм. Нормал водород электрод.

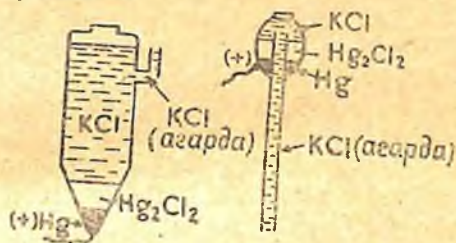
Нормал водород электрод эритмадаги фақат бир ион—водород ионига нисбатан қайтар бўлгани учун биринчи тур қайтар электродлар қаторига киради. Бу электроднинг энг содда формаси U-симон найчадан иборат (16-расм) бўлиб, унинг бир учи платиналанган пластинкани (яъни металлнинг водород билан тўқнашиш сатҳини ошириш мақсадида платина электролитик

усулда ғовак платина пардаси билан қопланган) платина сим билан улаб кавшарланган бўлади. Найча водород ионларининг активлиги бирга тенг бўлган кислота эритмаси билан тўлдирилади. Кейин найчанинг ёпиқ тирчасига 1 атм босим остида тоза водород юборилади. Газ юқорига кўтарилиб газ пуфакчасини ҳосил қилади ва платинага адсорбланади. Платинада  $H_2$  молекулалари қисман водород ионларига диссоциланади:



Шунинг учун ҳам водород билан тўйинган платина сувдаги эритмага туширилганда платинали электрод эмас, балки водородли электрод бўлади. Унинг потенциали эритмадаги водород ионларининг активлигига, газсимон водороднинг босими ва температурага боғлиқ бўлади.  $a_{H^+} = 1$  ва  $H_2$  нинг босими 1 атм бўлганда водород электродининг потенциали шартли равишда нулга тенг деб қабул қилинади. Водород электроди жуда аниқ, лекин иш шароитида жуда сезгир бўлганлиги учун кўпинча бошқа электродлардан фойдаланилади.

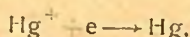
Кислород ва бошқа газ электродлари ҳам худди шундай тузилган.



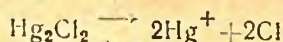
17-расм. Каломель электрод.

Каломель электродлар ишлаш учун анча қулай. Улар металл (симоб) ни шу металлнинг кам эрийдиган тузи (каломель) билан қопланиб, шу анион тутган бирор яхши эрийдиган туз эритмасига туширилган электродлар группасига киради (17-расм).

Электрод ишлаганда металл қайтарилади:



айни вақтда  $Hg^+$  иони каломелининг диссоцилланишидан ҳосил бўлади



Муҳими шуки, электродларнинг потенциали боғлиқ бўлган симоб ионларининг концентрацияси  $Cl^-$  ионининг концентрацияси билан белгиланади, чунки хлоридлар кўп миқдорларда бўлса, ёмон эрийдиган туз  $HgCl$  ҳосил бўлиб, чўкмага тушади.  $Cl^-$  ионларининг асосий массаси эса  $KCl$  нинг диссоцилланишидан ҳосил бўлади. Шунинг учун каломель электродининг потенциали

$$e = e(кал) - \frac{RT}{p} \ln a_{Cl^-}$$

тенгламаси билан аниқланади, яъни эритмадаги хлор ионларининг активлигига боғлиқ бўлади. Шу муносабат билан каломель электроди бундай қараганда симоб электроди эмас, балки хлор-симоб электродидир. Бу электрод ҳам катион ва

анионга нисбатан қайтар бўлгани учун иккинчи тур электродлар группасига киради. КСІ эритмасининг концентрацияси қанча юқори бўлса, каломель шунчалик ёмон диссоциланади ва потенциал кам бўлади: КСІ нинг 0,1 н. эритмасида потенциал 337 мв, 1 н. КСІ эритмасида — 282 мв, КСІ нинг тўйинган эритмасида эса 246 мв. Бу потенциаллар 25°C да пайдо бўлади. Температура пасайтирилганда улар бирмунча юқори бўлади. КСІ нинг тўйинган эритмасидан электрод тайёрлаш осон бўлгани ва узоқ сақлангани учун одатда шундан фойдаланилади.

Сўнги вақтларда каломель электродга ўхшаш хлор-күмуш, шод-күмуш ва бошқа электродлар ҳам тобора кенг қўлланилмоқда.

Хлор-күмуш электрод  $\text{AgCl}$  тузи билан қопланган ва КСІ эритмасига ботирилган күмуш сымдан ташкил топган. Бу электродда ишлашда хавфли бўлган симоб бўлмайди (симоб заҳарли). Хлор-күмуш электродининг потенциали 25°C да 222 мв га тенг.

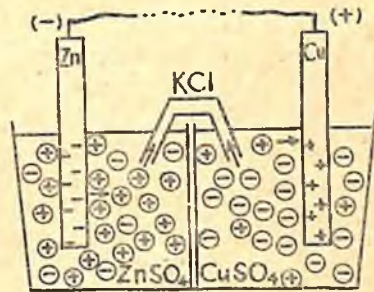
§ 18. Гальваник элементларнинг тузилиши. Гальваник элементлар назариясига мувофиқ икки электроддан элемент ясаш мумкин. Масалан, мусбат зарядланадиган мис ва манфий зарядланадиган рухдан. Потенциаллар қиймати билан фарқ қиладиган иккита бир хил зарядланган электроддан, масалан, мис ва олтиндан (13-жадвал) ҳам элемент ясаш мумкин. Ҳар икки ҳолда ҳам электр юритувчи куч (э. ю. к) юзага келиши учун электрод зарядларининг белгилари эмас, балки иккита электроддаги потенциаллар айирмасининг абсолют қийматиғина аҳамиятга эга.

Бу икки элементнинг электродлари турли металлардир. Иккала электроди бир хил металлдан иборат бўлган, концентрацион элемент тайёрлаш ҳам мумкин. Лекин бунда туз эритмаларининг концентрациялари турлича бўлиши керак. Катта концентрацияли туз эритмасига ботирилган электрод, кичик концентрациядаги эритмага туширилган электродга нисбатан мусбат бўлади. Электродларнинг зарядлари белги жиҳатидан бир хил бўлиши мумкин, лекин тузларнинг концентрацияси туфайли уларнинг қиймати бир хил бўлмайди. э. ю. к. юзага келиши учун шунинг ўзи кифоя.

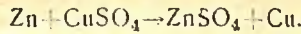
Якоби—Даниэль элементи. Тегиншли туз эритмаларига ботирилган рух ва мисдан ясалган электродлар шундай элементга эга бўлади (18-расм). 13-жадвалдаги маълумотларга биноан, рух — манфий, мис эса — мусбат зарядланади. Ташқи занжир туташтирилганда электр токи юзага келади, айни вақтда электронлар рухдан мис электродга ўтади ва унга ўтираётган мис ионларига қўшилади. Рух аста-секин эрий бошлайди, мис

эса, аксинча, эритмадан ажралиб чиқиб, электродга чўкади. Элементнинг чап қисмида ҳосил бўладиган ортиқча  $Zn^{2+}$  ионлари  $KCl$  турадиган агар билан тўлдирилган найча орқали ўнг томонга диффузияланади,  $SO_4^{2-}$  — чап томонга ўтиб, ўзаро нейтралланади.

Мисни рух билан сиқиб чиқариш реакцияси элементдаги электр энергия манбаи бўлиб хизмат қилади.



18-расм. Гальваник элемент схемаси.



Иккала металлнинг табиати ва концентрацияси, аниқроғи улардаги ионларнинг активлиги билан элементда пайдо бўладиган э. ю. к. нинг боғланишини ифодалайдиган формула бор:

$$E_{э.ю.к.} = e^1 - e^2,$$

бу ерда  $e^1$  ва  $e^2$  — ярим элементларнинг электрод потенциаллари;  $e^1$  ва  $e^2$  қимматлари Нернст формуласи бўйича топилади:

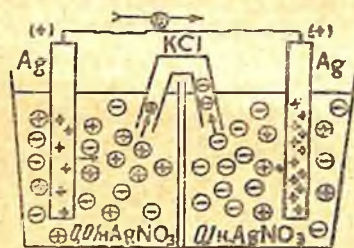
$$E_{э.ю.к.} = \left( \underbrace{e^1}_{\text{O}(-)} + \frac{RT}{L'F} \ln a^1 \right) - \left( \underbrace{e^2}_{\text{H}(+)} + \frac{RT}{L'F} \ln a^2 \right)_2$$

Агар занжирдаги элементнинг э. ю. к. дан катта э. ю. к. токи тескари томонга йўналтирилса, электродларда тескари химиявий процесслар пайдо бўлади. Рух электроддан ажралани, мис эса эрийди, система дастлабки ҳолатга қайтади. Ток тескари томондан йўналтирилганда тескари процесслар юзага чиқадиган бундай элементлар қайтар элементлар дейилади. Сульфат кислотага ботирилган мис ва рух электродли элемент қайтмас элементга мисол бўла олади. Унинг иши давомида рух эрийди, водород эса мис электроддан ажралиб чиқа-

ди. Токни тескари йўналтирилганда мис эриб, рух электроддан водород ажралиб чиқади. Шундай қилиб, ток тескари томонга ўтиши дастлабки ҳолатнинг қайтишига олиб бормайди.

**Концентрацион элемент.** Бу элементда электродлар бир хил металлдан тайёрланган, шу сабабли туз эритмасида улар бир хил зарядга эга бўлади. Схемаси 19-расмда келтирилган элементнинг ўнг томонидаги электроднинг потенциали, кучли концентрацияли туз эритмасида бўлгани учун юқори бўлади. Модомики шундай экан, электрон оқими ташқи занжир туташтирилганда чапдан ўнгга қараб йўналади; натижада ўнг электродда кумуш ажралиб чиқади, чап электрод эса аста-секин эрий бошлайди. Айни вақтда элементнинг ўнг қисмида  $\text{NO}_3^-$  анионлари, чап қисмида эса  $\text{Ag}^+$  катионлари тўплана бошлайди. Улар  $\text{KCl}$  ли агар сифон орқали қарама-қарши томонга диффузияланади, бунда  $\text{NO}_3^-$  ионлари тезроқ ҳаракат қилади.

Концентрацион элементда энергия манбаи элементнинг икки томонидаги туз концентрацияларини тенглаштириш иши бўлади. Элементнинг э. ю. к. қуйидаги формула бўйича ҳисоблаб чиқилади:



19-расм. Концентрацион элемент схемаси.

$$E_{\text{э.ю.к.}} = 2 \cdot 10^{-1} \frac{T}{z} (\lg c_1 - \lg c_2),$$

бу ерда  $T$  — абсолют температура;  $z$  — ион валентлиги;  $c_1$  ва  $c_2$  — эритмалардаги кумуш ионининг катта ва кичик концентрацияси (активлиги).

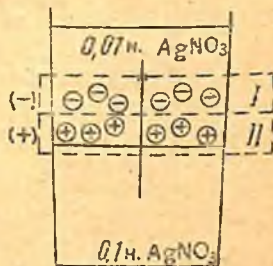
**§ 19. Диффузион потенциал.** Турли концентрациядаги эритмалар бир-бирига туташганда эриган модда кичик концентрацияли эритма томонига диффузияланади. Электролитлар ионларининг диффузияланиш тезлиги турлича бўлса, тезроқ ҳаракат қиладиган ионлар секин-аста ҳаракат қиладиган ионлардан олдинда бўлиб қолади. Турлича зарядланган ионларнинг гўё икки оқими ҳосил бўлади. Бунинг натижасида бирмунча кам концентрланган эритма «тез юривчи» ионлар зарядининг белгиси бўлган потенциалга, бир қадар кучли концентрланган эритма эса «секин юрадиган» ионлар зарядининг белгиси бўлган потенциалга эга бўлади (20-расм). Эритмаларнинг ажралиш чегарасида диффузион потенциал деб аталадиган потенциал юзага келади, бу потенциал ионларнинг ҳаракат тезлигини ўртача ҳолга келтиради («тез юрадиган

ионларни» секинлаштиради, «секин юрадиганларни» тезлаштиради).

Гальваник элементларда эритмаларнинг туташиш чегарасида диффузион потенциаллар пайдо бўлиши мумкин.

Элементнинг электр юритувчи кучини ўлчашда диффузион потенциал пайдо бўлиши билан боғлиқ бўлган хатони камайтириш учун электродлар KCl билан тўйинтирилган агар-агар кўприги билан туташтирилади. Калий ва хлор ионларининг ҳаракатчанлиги деярли бир хил, шунинг учун улар қўлланилганда турлича зарядланган ионларнинг ҳаракат тезлиги тенглашади. Айни вақтда диффузион потенциалнинг элементнинг электр юритувчи кучига зарарли таъсири анча камаяди (14-жадвал).

§ 20. Диффузион потенциалнинг биологик аҳамияти. Биологик объектларда ҳам диффузион потенциаллар пайдо бўлади: ҳужайраларнинг қавати (ёки қобиғи) зарарланганда уларнинг таълаб ўтказувчанлиги бузилади ва электродлитлар ҳужайрага ёки ундан ташқарига концентрацияларнинг фарқига қараб диффузиялана бошлайди. Айни вақтда зарарланиш потенциали, аслида эса диффузион потенциал юзага келади. Унинг миқдори 30—40 мв га етиши мумкин. Диффузия процесси тугаши билан потенциал аста-секин нулгача пасаяди (одатда 1 соат мобайнида). Одатда зарарланган тўқима зарарланмаган тўқимага нисбатан манфий зарядланади.



20-расм. Ионлар тезлиги турлича бўлиши натижасида диффузион потенциалнинг пайдо бўлиши.  
I—манфий зарядланган «тез юрадиган» ионлар; II—музбат зарядланган «секин юрадиган» ионлар.

14-жадвал

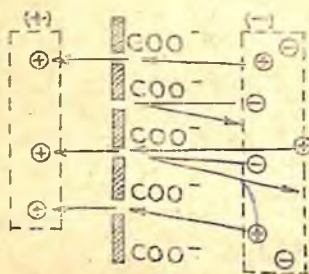
Баъзи электролитлар эритмаларидаги диффузион потенциаллар

Электролит	Диффузион потенциал, в
0,1 н. NaCl/0,01н. NaCl	-0,0187
0,1 н. NaOH/0,01н. NaOH	-0,0346
0,1 н. KOH/0,01н. KOH	-0,0265
0,1 н. HCl/0,01н. HCl	+0,0378
0,1 н. KCl/0,01н. HCl	-0,0004

§ 21 Мембрана потенциали. Агар турли концентрациядаги электролит эритмаларини битта зарядли ионларгина ўта ола-



диган мембрана билан ажратиб қўйилса, диффузион потенциал жуда кўпайиб кетиши мумкин. Баъзи мембраналарнинг бундай хоссасининг бонси шуки, жумладан бундай мембраналарнинг озод карбоксил группалари манфий зарядланган бўлиб, фақат катионларни ўзига тортади ва ўтказади, анионларни эса ўзидан итаради (21-расм). Лекин шундай мембраналар ҳам борки, улардан фақат анионлар ўтади (масалан, эритроцитлар қобиғи). Буларда мембрананинг танлаб ўтказувчанлиги маълум даражада мусбат зарядланган аминокруппа билан боғланган бўлиши мумкин. Мембрана потенциалнинг пайдо бўлиши мембрананинг химиявий структураси ва тузилишигагина эмас, балки ионлар размерларининг мембрана тешикларига тўғри келмаслигига ҳам боғлиқ бўлиши мумкин (28-бет).



21-расм. Мембрананинг манфий заряди сабаб бўлган мембрана потенциалли.

Схемаси 21-расмда келтирилган мембрана орқали катионлар ҳаракат қилади, шунинг учун бир қадар кам концентрланган эритма мусбат зарядланади. Пайдо бўладиган потенциалнинг қиймати мембрананинг икки томонидаги электролит концентрацияларининг фарқига боғлиқ бўлади. Масалан, бир томонда 0,01 ва иккинчи томонда 0,1 М КСl эритмасини ажратиб турган коллодийдан ясалган мембранада пайдо бўладиган потенциал 45—50 мВ.

Мембрана потенциаллари анча турғун бўлади ва бир печа ой мобайнида сақланиб туриши мумкин.

Фазалар орасидаги потенциаллар мембрана потенциалларига маълум даражада ўхшайди. Агар мембрана потенциаллари мембраналарни танлаб ўтказишига боғлиқ бўлган ионларнинг баравар тарқалмаслиги натижасида пайдо бўлса фазалар орасидаги потенциал пайдо бўлишига фазалар (масалан, иккита ўзаро аралашмайдиган суюқликлар яқинлашганда) орасидаги ионларнинг турли фазада эрувчанлиги турлича бўлиши туфайли, ионлар тарқалишининг турлича бўлишига сабаб бўлади.

**§ 22. Мембрана потенциалининг биологик аҳамияти.** Организм тўқималарида, ҳатто битта ҳужайра ичида ҳам мембрана ва фазалар орасидаги потенциаллар мавжуд. Бунга ҳужайра ичининг морфологик ва химиявий бир турда бўлмаслиги сабаб бўлади. Юракнинг ишлашида, мускулларнинг қисқаришида ва ҳоказоларда таъсир тоқлари пайдо бўлади. Таъсир

токларининг пайдо бўлишии ҳужайра мембраналарининг ўтказувчанлиги турли ионлар турлича эканлиги натижаси деб қарайдиган назария бор. Шунинг натижасида мембрананинг иккала томонида ионлар концентрацияси бир хил бўлмайди. Қўзғалиш momentiда (мускулларнинг қисқариши ва бошқалар) мембраналарнинг танлаб ўтказувчанлиги йўқолади ва улар орқали ионлар оқими ўтади — электр токи юзага келади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, Д. Н. Насонов билан В. Я. Александров (1944 й.) биоэлектрик потенциаллар пайдо бўлиш назариясини яратдилар. Улар тинчликда ҳужайра ичидаги электролитлар оқсиллар билан танланиб бирикади, натижада протоплазма билан электролитнинг сувдаги эритмаси ўртасида потенциаллар фарқи (тинчлик потенциали) пайдо бўлади деб ҳисоблайдилар. Ҳужайра қўзғалганда ёки зарарланганда протоплазма оқсилларининг фазали хоссалари ўзгаради, ионларнинг тақсимланиши бошқача бўлади ва шунга яраша потенциал ҳам ўзгаради (таъсир ёки зарарланиш потенциали пайдо бўлади). Бироқ, бу назариянинг кўп камчиликлари бор, жумладан бу назария ҳужайра сатҳидаги мембрана потенциалини ҳисобга олмай, қўзғалиш ва зарарланиш таъсири механизминини бир хил деб қарайди ва ҳоказо.

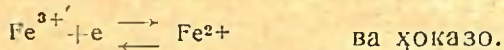
Биопотенциал ва биотоклар пайдо бўлишининг бошқа назариялари ҳам бор. Бу назарияларга биноан тинчлик потенциали тирик организмдагина эмас, балки қиздириш ва формалин билан ўлдирилган ҳужайрада ҳам кузатилади. Бунга ҳужайраларнинг ташқи ва ички муҳити ўртасида (яъни мембрана потенциаллари) ёки бир ҳужайранинг турли участкалари орасида (масалан, устки ва ядрога яқин турган протоплазма қаватлари ўртасида) калий, натрий ва хлор ионларининг барабар тақсимланмаслиги сабаб бўлади. Бу потенциал фазалар ўртасидаги потенциалларга алоқадор бўлиб, ҳужайра протоплазмаси турли ионларни бир хилда адсорбилмаслиги ёки ҳужайраларда маълум ионларни танлаб ўтказиш қобилиятига эга бўлган мембраналарининг иштирок этиши туфайли пайдо бўлади ва ҳужайра ичидаги моддалар алмашинуви хусусиятининг натижасидир. Тинчлик потенциали амфибияларда нерв толалари учун 70 мв; иссиққонли ҳайвонлар юрагининг мускул толалари учун 95 мв ва ҳоказо. Ҳужайранинг микроструктура хоссаларини ўзгартирувчи сабаблар ҳар хил бўлиб, ионларнинг озод бўлишига ва диффузияланишига, яъни баъзи ҳолларда таъсир биопотенциаллари, баъзан эса шикастланиш потенциалларининг пайдо бўлишига олиб келади.

Тинчликда ҳужайра сатҳи ичидагиларга нисбатан мусбат зарядланганда қўзғалишда ҳужайра сатҳининг тегишли

участкаси манфий потенциалга эга бўлиши аниқланган. Хужайра сатҳида потенциаллар фарқининг реверсияси («бузилиши») юз беради, аини вақтда таъсир потенциалининг қиймати тинчлик потенциалнинг қийматига қараганда икки марта кўпайиб кетиши мумкин. Амфибия нервлари учун таъсир потенциалининг қиймати 108 мв, иссиққонли ҳайвонларнинг юрак мускуллари толалари учун 135 мв эканлиги аниқланган.

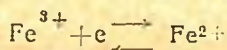
Биоэлектрик ҳодисалар электрофизиология курсида муфассал кўриб чиқилади. Лекин шунинг қайд қилиш керакки, бу ҳодисаларнинг моҳияти ҳали анча ўрганилмаган.

§ 23. Оксидланиш-қайтариллиш системалари. Кўпинча эритмаларда бир модданинг оксидланган ва қайтарилган формаларининг аралашмалари масалан,  $Fe^{3+}$  билан  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  билан  $Cu^{+}$  ва ҳоказолар бўлади. Иккала форма биридан иккинчисига ўтиши мумкин.



Модданинг бир вақтнинг ўзида оксидланган ва қайтарилган формаларини тутадиган эритма оксидланиш-қайтариллиш система (редокс-система) сиин ҳосил қилади.

Ҳар қандай редокс-система унга индифферент электрод — платина ёки олтин пластинка туширилганда потенциал пайдо бўлишига сабаб бўлади. Потенциал пайдо бўлишининг сабаби шундаки,



тенгламасига биноан бу системага электрон қўшилса реакция ўнг томонга силжийди, электрон олinsa чап томонга силжийди. Металл электрод редокс-системага ўзининг озод электронларини бериши ёки, аксинча, ундан электрон қабул қилиши мумкин. Агар оксидланган форма, масалан,  $Fe^{3+}$  кўп бўлса, темир  $Fe^{2+}$  га қайтарилади, электрод эса электрон йўқотиб, мусбат зарядга эга бўлади. Аксинча қайтарилган форма ( $Fe^{2+}$ ) кўп бўлса, унинг оксидланиш процесси юз бериб, электрод манфий зарядланади. Натижада реакция динамик мувозанат ҳосил бўлгунча қандай бўлмасин бирор томонга силжийди. Аини вақтда электрод редокс-потенциалга эга бўлади. Унинг қиймати қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$e = e_0 + 2 \cdot 10^{-4} \frac{T}{n} \ln \frac{[\text{оксид.}]}{[\text{қайт.}]},$$

бу ерда  $e_0$  — нормал редокс-потенциал;  $n$  — қайтарилган форманинг бир молекуласи ёки иони оксидланган формага ўтиши-

да йўқотган электронлар сони; [оксид] ва [қайт] — моддадаги тегишли формаларнинг концентрация (аниқроғи активлик) лари.

Редокс-системадаги потенциал эритмадаги модданинг икки формаси ўртасида юз берадиган химиявий оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида пайдо бўлади. Редокс-системага туширилган индифферент электродлар реакцияда қатнашмасдан, электрон ўтказиш ролини ўтайди, холос.

Турли хил редокс-системаларни солиштириш учун нормал редокс-потенциал  $e_0$  тушунчаси киритилган. Бу потенциал модданинг оксидланган ва қайтарилган формалари тенг қонцентрация тутадиган системага жойлаштирилган электродда пайдо бўлади (15-жадвал).

15-жадвал

25°C да сувли эритмалардаги баъзи системаларнинг нормал редокс-потенциаллари

Редокс-системалар	$e_0, \text{ в}$
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2$	-0
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,167
Хинон + 2e гидрохинон	+0,6994
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Hg}^+$	+0,901
$\text{Te}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Te}^+$	+1,211
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84

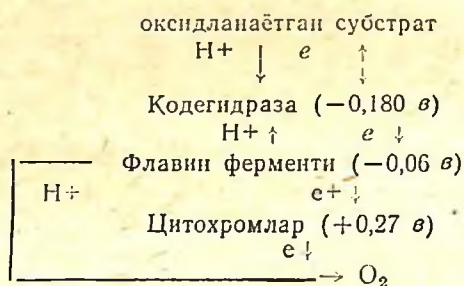
Турли хил редокс-системаларга жойлаштирилган иккита индифферент электроддан таркиб топган занжирни оксидланиш-қайтарилиш занжири дейилади. Унинг электр юритувчи кучи электродлардаги редокс-потенциалларининг айирмасига тенг бўлади, демак нормал редокс-потенциалларга ҳамда ҳар бир электрод олдидаги оксидланган ва қайтарилган формаларнинг концентрациялари нисбатига боғлиқ бўлади.

$$E_{\text{занж}} = \underline{e}_1 - \underline{e}_2 ;$$

$$E_{\text{занжири}} = \underline{e}_0' + 0,2 \frac{1}{n'} \ln \left[ \frac{\text{оксид}}{\text{қайт.}} \right] - \left[ \underline{e}_0'' + 0,2 \frac{1}{n''} \ln \left[ \frac{\text{оксид}}{\text{қайт.}} \right] \right]$$

§ 24. Редокс-потенциалларнинг биологик аҳамияти. Одам ва ҳайвон физиологиясида оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг аҳамияти катта. Редокс-системалар қаторига қон ва тўқималардаги икки ва уч валентли темир тутган гем-гема-тин ва цитохромлар; оксидланган ва қайтарилган формалар-да бўладиган аскорбин кислота (витамин С); глутатион сис-темаси, цистин-цистеин, каҳрабо, фумар кислоталар ва бош-қалар киради.

Тўқималарда аниқ мунтазамлик бир қатор ташувчи фер-ментлар орқали амалга ошириладиган энг муҳим биологик оксидлаш процесси масалан, оксидланаётган субстратдан электрон ва протонларни кислородга ташиш процесси ҳам оксидланиш-қайтарилиш процесслар занжиридир. Бу занжир-нинг ҳар бир звеноси маълум редокс-потенциал билан харак-терланадиган қандай бўлмасин бирор редокс-системага тўғри келади.



Флавин ферменти нормал потенциал — 0,06 в га тенг (қи-зиги шундаки, фермент таркибига кирадиган оқсил фермент-нинг оқсилмас актив қисмининг потенциаллини — 0,208 дан 0,06 в гача пасайтиради). Бу фермент фақат юқори потенци-алли редокс-системаларни, масалан, цитохромларни қайтара олади. Паст потенциалли системаларни (келтирилган схема-да — кодегидразани) оксидлайди. Бу ҳол мазкур схемада электрон ва протонлар нима учун юқоридан пастга ташилиши-ни тушунтиради. Агар процесс тескари борса, кичик потенци-алли системалар қайтариладиган бўлади ва баён қилинган назарияга тўғри келмайди. Бундан ташқари, оксидланиш зан-жирида ферментларнинг мунтазам кетма-кетлиги икки ўзаро таъсир этиб турган системаларда потенциаллар кескин фарқ қилдирмайди. Бу эса оксидлаш энергиясининг аста-секин аж-рашига сабаб бўлади. Биологик оксидлашнинг кўрсатиб ўтил-ган хусусиятлари организмнинг энергия олиши ва ундан тў-лиқ фойдаланишни тартибга солишга имкон беради.

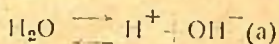
### III БОБ

#### СУВЛИ ЭРИТМАЛАРНИНГ АКТИВ РЕАКЦИЯСИ

§ 25. Сувнинг диссоцилланиши. Сувнинг ион кўпайтмаси. Одам, ҳайвон, ўсимлик ва содда организмлардаги барча ҳужайралар ва туқималарнинг зарурий таркибий қисми (58% дан 97% гача) бўлмиш сув биологик процессларда ниҳоятда муҳим роль ўйнайди. Сув жуда хилма-хил биохимиявий процесслар содир бўладиган муҳитдир.

Сув жуда яхши эритиш хуссиятига эга бўлиб, унда эриган кўпгина моддалар электролитик диссоцилланади.

Сув кучсиз электролит бўлиб, водород ва гидроксил ионларига жуда кам диссоцилланади:



Водород ионлари осонгина гидратланиб, гидроксоний ионлари  $\text{H}_3\text{O}^+$  ни ҳосил қилади. Бу ионларни биз бундан буён баён этишда соддалаштириш учун  $\text{H}^+$  деб белгилаймиз.

Кислота ёки асос тутадиган эритмаларда ҳамма вақт маълум миқдор водород ёки гидроксил ионлари ҳосил бўлиб (а), мувозанат ҳолатига таъсир этади. Диссоциация мувозанати константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{(III, 1)}$$

25°C да сувнинг диссоцилланиш даражаси жуда кам ( $1,8 \cdot 10^{-9}$ )<sup>1</sup> лигини назарга олиб, диссоцилланмаган сув молекулаларининг концентрациясини доимий сон деб қабул қилсак, унча хато бўлмайди. Бунда тенгламанинг чап томонида икки доимий сон кўпайтмаси, яъни яна доимий сон бўлади:

$$1 \cdot \alpha = \frac{c_{\text{H}^+}}{55,56} = \frac{1,004 \cdot 20^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

бу ерда 55,56—25°C да 1 л сувнинг моль сони ( $\frac{1000}{18} = 55,56$ ).

$$K_{с_{\text{H}^+}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{в}} \quad (\text{III}, 2)$$

$K_{\text{в}}$  доимийси сувнинг ион кўпайтмаси дейилади.

Сувдаги ион кўпайтмасининг қийматини турли усуллар билан: э. ю. к., электр ўтказувчанлик ва бошқаларни ўлчаш йўли билан аниқлаш мумкин. Температура оширилганда сувнинг диссоцилланиш даражаси бир қадар ошиб, сувдаги ион кўпайтмасининг қиймати ҳам кўпаяди (16-жадвал).

16-жадвал

Сувдаги  $K_{\text{в}}$  ва рН нинг температурага боғлиқлиги

Температура, °С	$K_{\text{в}}$ , г-ион/л	рН
0	$1,139 \cdot 10^{-16}$	7,97
18	$5,702 \cdot 10^{-15}$	7,11
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,99(7,0)
50	$5,474 \cdot 10^{-13}$	6,63
100	$5,900 \cdot 10^{-12}$	6,12

Тоза сувнинг ион кўпайтмаси  $K_{\text{в}}$  25°С да  $K_{\text{в}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$  г-ион/л га тенг, демак, водород ёки гидроксил ионларининг концентрацияси  $1,004 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л ни ташкил қилади.

Кислотали ёки ишқорий эритмаларда бу концентрациялар энди бир-бирига тенг бўлмайди, лекин улар бир-бирига боғлиқ ҳолда ўзгаради: улардан бири кўпайса, иккинчиси шунга яраша камаяди ва, аксинча, Масалан,  $c_{\text{H}^+} = 1 \cdot 10^{-4}$  бўлса, гидроксил ионларининг концентрацияси  $c_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-10}$  бўлса, гидроксил бўлади. Уларнинг кўпайтмаси ҳаммаша  $1 \cdot 10^{-14}$  ни ташкил қилади.

Водород ионларининг концентрацияси гидроксил ионларининг концентрациясидан ортиқ, яъни  $c_{\text{H}^+} > 10^{-7}$  бўлса, реакция муҳити кислотали бўлади. Аксинча,  $\text{OH}^-$  ионлари  $\text{H}^+$  ионларига қараганда кўп бўлса,  $c_{\text{H}^+} < 10^{-7}$  эритманинг муҳити ишқорий бўлади.

**Водород кўрсаткич.** Муҳит реакцияси миқдор жиҳатидан водород ионларининг активлиги орқали ифодаланади. Амалда эса бу қийматдан эмас, балки водород кўрсаткич рН дан фойдаланилади.

Водород ионларининг кўрсаткичи рН ни реакция муҳити активлигининг ўлчови сифатида биринчи марта 1909 йилда Зёренсен таклиф этган (р — лотинча potenz сўзининг бош ҳарфи) бўлиб, қуйидаги умумий формула билан аниқланади:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+},$$

суюлтирилган эритмалар учун эса:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}.$$

Модомики шундай экан, водород кўрсаткич деб, бир литрда грамм-ионлар билан ифодаланган водород ионларининг активлиги (ёки концентрацияси) ни ўнлик логарифманинг манфий ишораси билан олинган қийматига айтилади.

Тоза сув ва нейтрал муҳитлар учун  $25^{\circ}\text{C}$  да  $\text{pH}=7$ , кислотали эритмалар учун  $\text{pH}<7$ , ишқорий эритмалар учун эса  $\text{pH}>7$ .

Сувнинг ион кўпайтмасини логарифмаласак

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

$$\lg c_{\text{H}^+} + \lg c_{\text{OH}^-} = \lg 01^{-14}$$

ёки логарифманинг тескари ишорасини олсак, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Демак,  $\text{pH}$  ва  $\text{pOH}$  лар ҳам бир-бирига боғлиқ ўзгарадиган қийматлардир. Уларнинг суюлтирилган сувли эритмалардаги йиғиндисини доимо 14 га тенг.  $\text{pH}$  ни билган ҳолда  $\text{pOH}$  ни ҳисоблаб чиқиш осон.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \text{ ва, аксинча, } \text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Шундай қилиб, нейтрал муҳитда  $c_{\text{H}^+} = 10^{-7}$  ва  $\text{pH}=7$ .

Логарифманинг тескари ишораси олингани учун  $\text{pH}$  қиймати ўсиб бораётган сонларга  $\text{H}^+$  ионлари концентрациясининг камайишига тўғри келади.

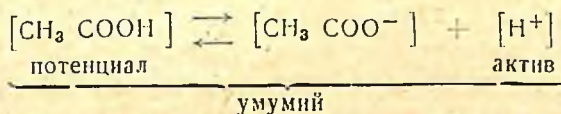
**§ 26. Кучсиз кислоталар ва асослар эритмаларидаги реакция муҳити.** Ҳар қандай кучсиз кислота эритмасида умумий, актив ва потенциал кислоталилик тафовут қилинади:

а) умумий кислоталилик кислотанинг умумий концентрациясига мос келади. Уни бошқача қилиб титрланадиган ёки аналитик кислоталилик деб ҳам аталади ва титрлаш билан аниқланади;

б) актив кислоталилик  $\text{H}^+$  ионларининг концентрациясига (аниқроғи активлигига) тенг;

в) потенциал кислоталилик кислотанинг диссоциланмаган «запас» молекулалари бўлиб, уни умумий кислоталиликдан актив кислотани айириб ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Мисол тариқасида сирка кислотани келтириш мумкин:



Кучсиз кислоталарнинг эритмаларига ўхшаш кучсиз асос-



лар эритмаларида умумий, актив ва потенциал ишқорликни тафовут қилиш мумкин.

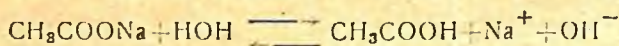
Диссоциланиш даражаси бирга тенг бўлган кучли кислота ва ишқорларда актив реакция кислота ёки ишқорнинг умумий концентрациясига мос келади.

§ 27. Туз эритмаларидаги реакция муҳити. Сувдаги эритмаларнинг реакция муҳити уларда кислота ёки асослар бўлишигагина эмас, балки туз кўшилишига ҳам боғлиқдир. Кўпгина тузлар реакция муҳитини қандай бўлмасин бирор томонга кўчириш қобилиятига эга. Тузларнинг бундай таъсири уларнинг гидролизланиш натижасидир.

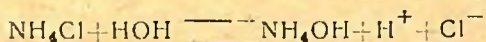
Туз ионларини сув ионлари билан ўзаро таъсир этиш процесси гидролиз деб аталади. Тузларнинг гидролизи нейтралланишга тескари процессдир.

Тузлардаги гидролиз реакциясининг учта энг типик ҳолини кўриб чиқайлик:

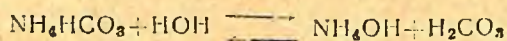
1. Кучсиз кислота ва кучли асосдан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда кучсиз кислота ва кучли асос ҳосил бўлиб, эритманинг реакция муҳити ишқорий бўлади.



2. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда кучсиз асос ва кучли кислота ҳосил бўлиб, эритманинг реакция муҳити кислотали бўлади.



3. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизланганда кучсиз асос ва кучсиз кислота ҳосил бўлади. Эритманинг реакция муҳити уларнинг диссоциланиш даражаларининг нисбатига боғлиқ бўлади: агар кислотанинг диссоциланиш даражаси  $\alpha$  асоснинг  $\alpha$ -сидан катта бўлса, эритманинг реакция муҳити кучсиз кислотали ва, аксинча, кислотанинг  $\alpha$ -си асос  $\alpha$ -сидан кичик бўлса, эритманинг реакция муҳити кучсиз ишқорий бўлади. Агар кислотанинг  $\alpha$ -си асос  $\alpha$ -сига тенг бўлса, эритманинг реакция муҳити нейтраллигича қолаверади.



Кучли кислота ва кучли асослардан ҳосил бўлган  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  каби тузлар гидролизланмайди, чунки уларнинг ионлари диссоцилангандан кейин сув ионлари билан бирикмайди. Бундай тузлар сувдаги  $\text{H}^+$  ва  $\text{OH}^-$  ионларининг нисбатига

таъсир этмайди, шу сабабли реакция муҳитини ўзгартирмайди. Демак, реакция муҳитини кислота ва асослар билангина эмас, балки тегишли тузлар билан ҳам ўзгартiriш мумкин.

**§ 28. Водород ионлари концентрациясининг биологик процесслардаги роли.** Водород ионлари концентрациясининг доимийлиги организм ички муҳитининг энг муҳим константаларидан биридир. Масалан, одам қонининг рН и 7,36 бўлади.

Турли хил биологик катализаторлар (ферментлар) нинг активлиги, кўпинча тўқималарда содир бўладиган биохимик процесслар спецификаси ҳам рН қийматининг маълум чекланган зоналари билан боғлангандир. Масалан, меъда ширасининг пепсини рН 1,5—2,0 бўлганда актив; қоннинг каталазаси рН 7,0 да; тўқима катепсинлари реакция муҳити нейтралга яқин бўлганда оқсил синтезини катализлайди, кислотали муҳитда эса парчалайди.

Ҳайвон организмда реакция муҳитининг кислотали томонга силжиши ацидоз, ишқорий томонга силжиши эса алкалоз дейилади. Қон реакциясидаги рН нинг (ўндан бир неча улушгача) ўзгариши организм ҳаёт фаолиятининг жиддий бузилишларига олиб келади. Водород ионлари концентрациясини аниқлаш кўпинча организмда содир бўладиган физиологик ва патологик процесслар характери тўғрисида хулоса чиқариш мумкин. Шу муносабат билан баъзан анча мураккаб масала бўлишига қарамай (масалан, қоннинг рН ини аниқлаганда) турли биологик суюқликларининг рН ини аниқлашга тўғри келади.

Биологик объектларда реакция муҳитини аниқлаш ва водород ионлари концентрациясини билиш кўпинча лаборатория практикасида зарур бўлади. Бундай аниқлашлар, масалан, микроорганизмларнинг оптимал ҳаёт фаолияти учун зарур бўлган исталган реакция муҳитини яратишда керак бўлади. Кўпгина биологик тажрибаларни *in vitro* ўтказишда ҳам асосий шартлардан бири тегишли реакция муҳитини яратишдир.

Техник биохимия (нон пишириш, пишлоқ пишириш, чарм, чой, тамаки тайёрлаш ва бошқалар) да ферментатив процессларининг тўғри кечиши учун маълум реакция муҳитини яратиш ҳам жуда муҳимдир.

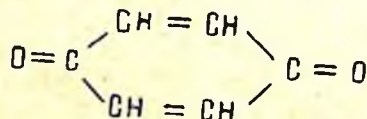
рН ни аниқлаш методлари:

1) электрометрик, бу анча мураккаб бўлса ҳам анча аниқ методдир; 2) калориметрик (буферли ва буферсиз) бирмунча содда, лекин биринчисига қараганда унча аниқ эмас.

**§ 29. Индикаторлар ва уларнинг хоссалари.** Кислота-асосли индикаторлар реакция муҳитига, яъни  $H^+$  ионларининг концентрациясига қараб эритмаларда рангларини ўзгартирадиган мураккаб органик бирикмалардир. Бу органик модда-

лар кислота-асосли индикаторлар (лотинча indicator — кўрсаткич демакдир) деб аталади.

Индикаторлар рангининг ўзгаришига уларнинг молекулаларидаги хромофор группалар, масалан, азогруппа  $-N=N-$ , хинон группалар:

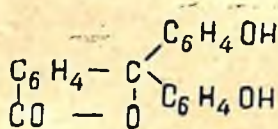


ва бошқалар сабаб бўлади.

Кислота ва ишқорий муҳитларда турли характердаги ранг берадиган индикаторлар икки рангли индикаторлар дейилади (метил қизил, лакмус, диметиламиноазобензол ва бошқалар), реакция муҳитига қараб фақат бир хил рангга эга бўлган индикаторлар бир хил рангли индикаторлар дейилади (фенолфталеин, турли нитрофеноллар ва бошқалар). Кўрсатиб ўтилган бир хил рангли индикаторлар кислотали муҳитда рангсиз бўлади.

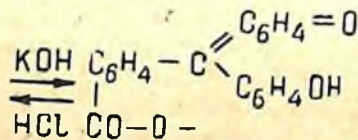
§ 30. Индикаторларнинг таъсир механизми. Индикаторлар кучсиз кислота (HInd) ёки кучсиз асослардан иборат (IndOH). Шу муносабат билан улар эритмада реакция муҳитига қараб диссоциланган ёки диссоциланмаган ҳолатда бўлиши мумкин. Индикаторларнинг ички молекуляр структураси ҳам ўзгариши мумкин.

Маълумки, фенолфталеин кислотали муҳитда рангсиз ва лактон тузилишига эга бўлади; ишқорий эритмада эса фенолфталеин кислотасининг тузини ҳосил қилади. Унинг структурасида энди фенол гуруҳи (а) эмас, балки қизил рангга сабаб бўладиган хинон (б) хромофор группа бўлади.



(а)

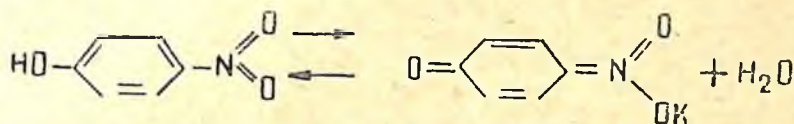
*Фенолфталеиннинг диссоциланмаган молекуласи (рангсиз)*



(б)

*Фенолфталеин кислотаси тузининг диссоциланган молекуласи (анион бўялган)*

Бир хил рангли индикаторларга яна бир мисол нитро-фенолдир. Унинг таъсир механизмини Ганч аниқлаб берган:



*n* = нитрофенол (рангсиз)      Нитрон кислотанинг тузи (сарик)

Бир хил рангли индикаторлар (фенолфталеин, *n*- ва *m*-нитрофеноллар,  $\alpha$ - ва  $\gamma$ -динитрофеноллар) Михаэлиснинг индикаторлар тўплами ёрдамида рН ни калориметрик усул билан аниқлашда кенг қўлланилади.

Хромофор назариясини икки хил рангли индикаторлар учун ҳам қўлланиш мумкин. Бироқ улар учун энг содда назария Оствальд назариясидир. Унинг эътироф этишича, индикаторлар кучсиз кислота ёки кучсиз асослар бўлиб, молекулалари бир хил рангда, ионлари эса бошқа рангда бўлади (17-жадвал). Кучсиз кислоталар ёки асосларнинг диссоцилланиши реакция муҳитига боғлиқ бўлар экан, турли рН ли эритмада индикаторнинг турли миқдор молекула ва ионлари бўлиши керак. Эритманинг рангига ана шу турли рангдаги заррачаларнинг нисбатлари сабаб бўлади.

Индикаторларнинг кислота муҳитидаги формаси (индикатор-кислота учун диссоцилланмаган молекулалар ёки индикатор-асос учун катионлар) кислотали форма дейилади; ишқорий муҳитда индикатор кислотанинг анионлари ёки индикатор-асоснинг молекулалари бўлганда ишқор формаси дейилади.

17-жа д л а л

**Индикаторларнинг Оствальд назарияси бўйича диссоцилланиши**

Индикатор	Кислотали муҳитда	Ишқорли муҳитда
Кучсиз кислота (HInd)	HInd молекулалари диссоцилланмайди ва масалан, қизил рангга бўялган	Индикатор $\text{H}^+ \text{Ind}^-$ га диссоцилланади; анионлар, масалан, сарик рангга бўялган
Кучсиз асос (OHInd)	Индикатор $\text{Ind}^+ + \text{OH}^-$ га диссоцилланади, катионлар, масалан, кўк рангга бўялган	IndOH индикаторнинг диссоцилланмаган молекулалари, масалан, бинафша рангга бўялган

§ 31. Икки хил рангли индикаторларнинг ўтиш нуқтаси ва рангини ўзгартириш зонаси. Индикаторлар кучсиз электролит эканлигини ҳисобга олиб, уларнинг диссоциланиш константасини аниқлаш учун массалар таъсири қонунидан фойдаланса бўлади:

$$K_{\text{кисл.}} = \frac{[H^+][\text{Ind}^-]}{H \text{Ind}}, \text{ бундан } [H^+] = K_{\text{кисл.}} \frac{[H \text{Ind}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (\text{III, 3})$$

$$K_{\text{асос}} = \frac{[\text{Ind}^+][OH^-]}{[\text{Ind} OH]}, \text{ бундан } [OH^-] = K_{\text{асос}} \frac{[\text{Ind} OH]}{[\text{Ind}^+]} \quad (\text{III, 4})$$

Реакция муҳитига қараб индикатор рангининг ўзгаришини кучсиз асос — индикатор мисолида кўриб чиқамиз.

Маълум бир аниқ реакция муҳитида индикаторнинг диссоциланган молекулаларининг миқдори диссоциланмаган молекулалари миқдорига тенг бўлади. Бу ҳолда  $[\text{IndH}] = [\text{Ind}^-]$ , яъни уларнинг нисбатлари (III, 3) тенгламада бирга тенг бўлади.

Модомики шундай экан, бу ҳолда водород ионларининг концентрацияси *сон* жиҳатидан диссоциланиш константаси  $K$  га тенг бўлади, яъни  $[H^+] = K$ . Бу қийматларнинг манфий логарифмаларини олсак,  $pH = pK$  бўлади, яъни водород кўрсаткич диссоциланиш константасининг кўрсаткичига тенг бўлади. Бу шароитларда эритма ранги аралаш бўлади (масалан, қизил+сарик—тўқ сарик).

*Индикаторнинг ўтиш нуқтаси (pK) деб, диссоциланган ва диссоциланмаган молекулаларнинг миқдори тенг бўладиган pH га айтилади.*

Реакция муҳитининг ўтиш нуқтаси  $pK$  дан бирор томонга силжиши билан индикаторнинг бўялган формаларининг нисбати бузилади ва, демак, ранги ўзгариб, эритмада кислотали ёки ишқорий формаларнинг кўплигини кўрсатади. Масалан, метил-қизил индикаторнинг диссоциланмаган молекулалари кўп бўлганда  $pH < pK$   $[\text{Ind}^-] < [\text{HInd}]$  бўлади, ранги қизил:  $pH = pK$   $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$  бўлади, ранг аралаш (пушти) бўлади, анионлар ранги кўпайганда (сарик);  $pH > pK$  бўлганда  $[\text{Ind}^-] > [\text{HInd}]$  бўлади.

Турли индикаторларнинг ўтиш нуқталари  $pH$  нинг ҳар хил қийматларига тўғри келади (18-жадвал). Бу — уларнинг диссоциланиш константаларига боғлиқдир. Масалан, метил-тўқ сарик индикатори учун  $K = 4,6 \times 10^{-4}$ ,  $pK = 3,7$ ; метил-қизил

индикатор учун  $K=1,05 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK=5,1$ ; фенол-қизил индикатор учун  $K=1,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $pK=7,4$  ва ҳоказо. Шундай қилиб, биринчи иккита индикаторнинг ўтиш нуқтаси ( $pK$ ) кислотали муҳитда, учинчисиники эса кучсиз ишқорли муҳитда бўлади.

18-жа д в а л

Бир хил рангли индикаторлар

Индикатор	Химиявий номи	Бўялиш зонаси (pH)	18 °C да ўтиш нуқтаси (pK)	Ишқорий муҳитдаги ранги	Индикаторни тайёрлаш усули
β-Динитрофенол	1-Окси-2,6-динитробензол	2,2—4,0	3,69	Сариқ	0,1 г 300 мл H <sub>2</sub> O да
α-Динитрофенол	1-Окси-2,1-динитробензол	2,8—4,5	4,06	"	0,1 г 200 мл H <sub>2</sub> O да
γ-Динитрофенол	1-Окси-2,5-динитробензол	4,0—5,5	5,15	"	0,1 г 200 мл H <sub>2</sub> O да
п-Нитрофенол	1-Окси-4-нитробензол	5,2—7,0	6,18	"	0,1 г 100 мл H <sub>2</sub> O да
м-Нитрофенол	1-Окси-3-нитробензол	6,7—8,4	8,33	"	0,3 г 100 мл H <sub>2</sub> O да
Фенолфталеин	Фенолфталеин	8,5—10,5	9,73	Қизил	0,4 г 30 мл спиртда ва 70 мл H <sub>2</sub> O да
Ализарин сариқ	м-Нитробензолазо салицил кислота	10,0—12,0	11,16	Сариқ	0,5 г 50 мл спиртда ва 50 мл H <sub>2</sub> O да

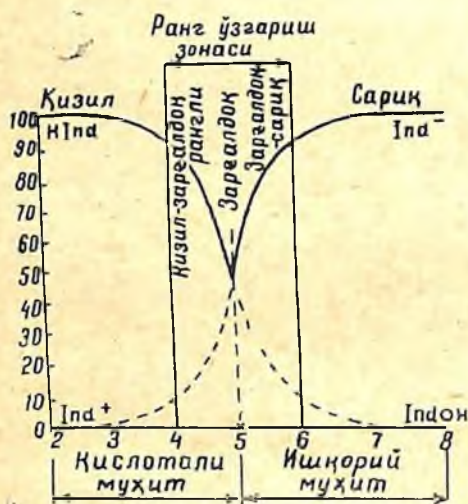
Текширилаётган эритмаларнинг pH қийматини тахминан аниқлаб олиш мумкин бўлган индикаторлар комплективни танлаб олиш мумкин.

Агар кўзимиз индикатор рангида ўзгаришларни сеза билгандагина, ҳар қалай индикатордан фойдаланиш мумкин бўлади. Индикатор рангининг ўзгариши эса унинг эритмада бўялган формалар концентрациясининг нисбатига боғлиқ; масалан, метил-қизил индикаторнинг ҳар икки формасининг нисбати 50 : 50% бўлганда, аралаш ранг ҳосил бўлади:

$$\frac{50\% (\text{HInd}) \text{ қизил}}{50\% (\text{Ind}^-) \text{ сариқ}} = \text{зарғалдоқ}$$

Диссоциланмаган молекула (HInd) лар кўпайганда туқ ранг аста-секин қизара боради ва, аксинча, анионлар (Ind<sup>-</sup>) сони кўпайганда туқ сариқ ранг аста-секин сариқ рангга ўтади.

Ўтиш нуқтаси кислотали ва ишқорли муҳит томонига ўзгарганда индикатор рангининг ўзгариш зонаси ҳосил бўлади.



22-расм. Метилли қизил индикатори рангининг рН га боғлиқлиги.

Бу зона ҳар бир индикатор учун рН қийматларининг маълум соҳаси билан ифодаланиши мумкин.

Индикатор рангининг кўзга кўринадиган даражада ўзгариши юз берадиган рН қийматларининг чегараси индикатор рангининг ўзгариш зонаси деб аталади. Бу зонанинг қиймати тахминан иккита водород кўрсаткич бирлигида ифодаланади, яъни  $pH = K \pm 1$ . Масалан, индикаторнинг ўтиш нуқтаси рН 5,1 да бўлса (метил-қизил), унинг зонаси тегишли равишда рН 4,2 билан 6,2 орасида бўлади (22-расм).

Кислотали ва ишқорли формалар концентрацияларининг нисбати, масалан, 10 га тенг бўлса:

$$\frac{90,9\%}{9,09} = \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 10,$$

эритманинг ранги кислота формаларининг рангида (масалан, қизил) бўлади. HInd концентрацияси кейинчалик оширилганда кўзга кўринадиган даражада ўзгармайди, демак, бу ҳолда

$$[H^+] = K \frac{[HInd]}{[Ind^-]} = K \frac{90,9\%}{9,09\%} = K \cdot 10$$

$$\text{ёки } \lg [H^+] = \lg K + \lg 10$$

$$pH = pK - 1.$$

Аксинча, нисбат 1 : 10 бўлса:

$$\frac{9,09\% \text{ [ HInd ]}}{90,9\% \text{ [ Ind- ]}}$$

эритма анионлар рангига мос келади (масалан, тўқ сариқ) Ind<sup>-</sup> — концентрацияси кейинчалик оширилганда ҳам сариқ рангнинг ўзгариши сезилмайди.

Бунда

$$(H^+) = K \cdot \frac{9,09\%}{-90,9\%} = K \cdot 1/10$$

ёки

$$\lg [H^+] = \lg k + \lg \frac{1}{10}; \text{pH} = \text{pK} + 1,$$

индикатор рангининг бутун ўзгариш зонаси учун эса  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ , яъни зона икки birlik  $\text{pH}$  га тенг.

Турли хил индикаторлар зонасининг масофаси турлича (18-жадвалга қаранг). Зона қанчалик кичик бўлса, индикатор шунчалик сезгир бўлади. Ҳар бир индикаторнинг ўтиш нуқтаси унинг ранг ўзгариш чегарасининг тахминан ўртасида бўлади. Индикатор рангининг ўзгариш зонаси ва ўтиш нуқтаси икки хил рангли индикатордагина эмас, балки бир хил ранглиларда ҳам бўлади (18-жадвалга қаранг).

Текшириляётган эритманинг тахминий  $\text{pH}$  қийматини аниқлаш учун бир неча индикаторлардан фойдаланиш керак, бу эса қулай эмас. Шу сабабли ранг ўзгариш зоналари ҳар хил, лекин бир-бирига ёндош бўлган турли хил индикаторлар аралашмасидан иборат бўлган универсал индикаторлар тавсия қилинган. Бундай индикаторлар ёрдамида, унча аниқ бўлмаса ҳам ( $\text{pH}$  0,5—1,0 атрофида) муҳитнинг  $\text{pH}$  ини 1,0 дан 14,0 гача аниқлаш мумкин бўлади (19 ва 20-жадваллар).

19-жадвал

Универсал индикатор рангининг ўзгаришлари

Индикатор	$\text{pH}$ да индикаторнинг ранги				
	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Универсал	Қизил	Зарғал доқ	Сариқ	Яшил	Кўк

Универсал индикатор (Богендан) таркибига 0,2 г фенолфталеин, 0,4 г метил-қизил, 0,6 г диметиламиноазобензол,



0,8 г бромтимол кўки, 1,0 г тимол кўки киреди. Индикатор аралашмаси 1 л спиртда эритилади ва сариқ ранг пайдо бўлгунча қадар NaOH қўшилади. Универсал индикатор рангининг реакция муҳитига қараб ўзгаришлари 19-жадвалда келтирилган.

§ 32. Актив реакция муҳити (рН) ни колориметрик усулларда аниқлаш. рН ни колориметрик усулда аниқлаш асосан ранг ўзгариши зонаси рН нинг 0 дан 14 гача бўлган интервалини ўз ичига олган бир қанча индикаторларни танилаб олишдан иборат.

рН ни колориметрик усул билан аниқлашда одатда текшириладиган эритма ва рН ни маълум бўлган стандарт эритмаларда бир хил индикатор қатнашганда уларнинг характери ёки текшириладиган эритманинг бўялиш интенсивлиги солиштириб чиқилади.

рН ни тўғри аниқлаш шартларидан бири синалаётган эритмага қўшиладиган индикатор концентрациясининг аниқ бўлишидир. Бу эса ҳам индикаторни, ҳам текшириладиган эритмани аниқ ўлчаб олишга боғлиқ бўлади. Иккинчи шарт шунинг оптик хоссалари ва солиштириладиган суюқликнинг қалинлиги (пробиркалар диаметри) нинг бир хил бўлишидир.

Ламберт ва Беер қонунига мувофиқ, *тенг ёруғлик синдирувчи иккита эритманинг концентрацияси с нинг суюқлик қалинлиги  $d$  га кўпайтмаси доимий сондир:*

$$cd = c_1 d_1 = K,$$

*яъни ёруғлик тенг синдирилганда суюқлик қалинлиги унинг концентрациясига тескари пропорционалдир.*

Шундай қилиб, иккита эритма рангининг интенсивлиги тўғри келса, биринчи концентрацияси маълум (стандарт) бўлгани учун иккинчи эритма концентрациясини аниқлаш мумкин. Стандарт эритмалар рангининг интенсивлиги билан текшириладиган суюқликларнинг рангини солиштириш учун турли хил асбоблардан: фотометр, колориметр, компаратор ва, ниҳоят, махсус штативлардан фойдаланиш мумкин.

Водород ионлари концентрациясини колориметрик аниқлашнинг иккита асосий усули: буферли ва буферсиз аниқлаш усули бор. Бу усулларнинг аниқлиги 0,1 рН дан ошмайди. рН ни буферсиз аниқлашнинг энг кенг тарқалган усули Михаэлис усулидир. Бу усул 0,01 н. NaOH эритмасига бир хил рангли нитрофенол группаси индикаторларини (18-жадвалга қаранг), таъсир эттириб тайёрланган стандарт қаторларни қўлланишга асосланган. Михаэлис усули бўйича рН эритмаларни 2,8 дан 8,4 гача кенг диапазонда аниқлаш мумкин,

Кўрсатилган индикаторларнинг қайси бири билан рН ни аниқлаш кераклигини билиб олиш учун текширилаётган эритманинг рН ни аввал универсал индикатор ёрдамида тахминан аниқлаш лозим, кейин эса рН индикаторларнинг бири ёрдамида охириги марта аниқланади.

*Буфер усули* текширилаётган эритмадаги индикатор рангини турли рН қийматиغا эга бўлган буфер эритмаларни бир индикатордан тенг миқдорда солиниб бир неча пробиркаларда тайёрланган рангли шкала билан солиштиришга асосланган.

Буфер усулида ҳам, Михаэлис усулидаги каби текширилаётган эритманинг рН ига ўтиш чегараси тўғри келадиган индикаторни, шунингдек шунга мос келадиган буфер системани олдин тахминан танлаб олиш керак. рН ни одатда универсал индикатор ёрдамида олдиндан аниқлаб олинади.

**§ 33. рН ни колориметрик усулда аниқлашда бўлиши мумкин хатолар.** рН ни аниқлашдаги хатоликлар эритмада тузлар бўлишига боғлиқ. Эритмада тузнинг концентрацияси юқори бўлса, у индикаторнинг эрувчанлигига ва унинг диссоцилланишига таъсир этади. Бундан бўлган хатолик *туз хатолиги* бўлади. Эритмада оқсил моддалар (қон, плазма ва бошқалар) ни бўлишига алоқадор хатолик *оқсил хатолиги* бўлади. Оқсиллар амфотер хоссага эга бўлгани учун кучсиз кислота ва асос бўлган индикаторлар билан реакцияга киришади, шунингдек индикаторни адсорбилайди, аynи вақтда текширилаётган эритмада индикаторнинг умумий концентрацияси ўзгаради. Шундай қилиб, индикаторни кўп қўшилиши ҳам, айниқса, буферланмаган эритмада, рН ни ўзгаришига сабаб бўлади. Шулар билан боғлиқ бўлган хатолик индикатор хатолиги бўлади. Температура ўзгариши билан индикаторнинг диссоциация константаси ўзгаради, бунга боғлиқ бўлган хато *температура хатоси* бўлади. Масалан, *p*-нитрофенол учун 0°С да  $pK=7,30$ , 50°С да эса  $pK=6,81$ . Температура ўзгариши билан стандарт эритмаларнинг рНни ҳам ўзгаради.

Бундан ташқари, техник хатоликлар: эритмалар тайёрлаш камчиликлари, ёруғликнинг бир меъёра бўлмаслиги, баъзи индикаторлар дихроизми ва ҳоказоларни ҳам ҳисобга олиш лозим. Индикатор хоссасига органик эритувчилар (спирт ва бошқалар) нинг муайян таъсирини ҳам эсдан чиқармаслик керак.

Айрим ҳолларда текширилаётган эритмаларнинг рангини индикаторларни қўлланишга халал берганда, эритма (масалан, сийдик) буферланмаган бўлгандагина эритмаларни суюлтириш мумкин. Кўп миқдорларда туз ва оқсиллар сақлайдиган биологик суюқликларда рН ни бир қадар аниқ, лекин бирмунча мураккаб электрометрик усулда аниқлаш керак.

§ 34. pH ни электрометрик усулда аниқлаш. Электродларнинг потенциали эритмадаги водород ионларининг концентрациясига, яъни pH га боғлиқдир. Масалан, водород электрод найчасига водород ионларининг активлиги бирдан ортиқ бўлган кислота қуйилса, электродда  $H^+$  ионларининг активлигига ва, демак, уларнинг концентрациясига пропорционал ҳолда мусбат заряд пайдо бўлади.  $H^+$  ионларининг активлиги камайганда, аксинча, электрод манфий зарядланади. Шунинг учун электродларнинг потенциали аниқланар экан, туширилган эритмаларнинг pH нини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Электрод потенциалининг қийматини Нернст тенгламаси бўйича ҳисоблаб чиқиш мумкин (57-бетга қаранг):

$$e = e_0 + \frac{RT}{zF} \ln a.$$

Суюлтирилган эритмалар учун ионлар активлиги  $a$  нинг ўрнига уларнинг концентрацияси  $c$  ни олиш мумкин, яъни:

$$e = e_0 + \frac{RT}{zF} \ln c.$$

Потенциал қиймати билан pH ўртасида боғланиш бор:

$$pH = \frac{E}{0,2 T}.$$

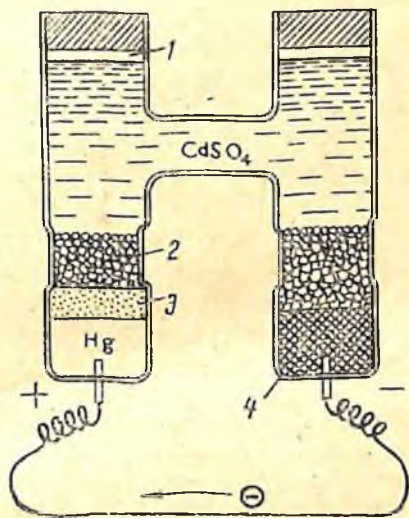
$e$  ни аниқлаш учун солиштириш электроди (каломель электрод) ва текшириляётган эритма сақлайдиган аниқлаш электроди (водород электрод) дан занжир тузилади. Занжир  $E$  шинг электр юритувчи кучини ўлчаб, олинган миқдордан маълум бўлган солиштириш электрод потенциалини айрилади ва қидириляётган  $e$  топилади, бунда

$$pH = \frac{E_{\text{занж.}} - e_{\text{кал. эл.}}}{0,2 T}.$$

Занжирларнинг электр юритувчи кучини компенсацион усул билан, яъни уларни Вестон элементининг электр юритувчи кучи билан солиштириб ўлчанади (23-расм). Вестон элементи кадмий ва симоб ярим элементларидан иборат бўлиб,  $20^\circ\text{C}$  да  $1,0183 \text{ в}$  га тенг бўлган доимий электр юритувчи кучга эга.

pH ни электрометрик усулда аниқлаш айниқса лойқа ва рангли эритмаларни текширишда, масалан, қон, тўқималар бўтқаси ва ҳоказоларни текширишда жуда қулай. Ҳозир са-

воатда эритмаларнинг рН ини тез ва етарли даражада аниқ ўлчашга имкон берадиган махсус приборлар (рН-метрлар) ишлаб чиқаришмоқда.



23-расм. Вестон элементи (сн-моб-кадмийли) схемаси:

1 — ҳаво; 2 —  $\text{CdSO}_4$  кристаллари;  
3 —  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{CdSO}_4$  пастаси; 4 — кад-мий амальгамаси  $\text{Cd} \cdot \text{Hg}$ .

Аниқлаш электроди сифатида шиша электроддан кенг фойдаланишмоқда. У бир учинчи тахминан 0,01 мм қалинликдаги шар шаклида бўлган шиша найчадан иборат. Найчани рН и доимий бўлган суюқлик (масалан, 0,1 М НСl) билан тўлдирилади ва ичига ёрдамчи электрод (уни ички электрод ҳам дейилади) — хлоркумуш, каломель, йодкумуш ва бошқалар ўрнатилади.

Шиша электрод ишлашини, масалан Б. П. Никольский тавсия қилган ион алмашишни назарияси билан тушунтириш мумкин: электрод туширилган эритма билан мембрананинг сирт қавати ўртасида ионлар алмашишуви рўй беради. Шиша  $\text{Na}^+$  катионларини бериб, ўрнига  $\text{H}^+$  ионларини қабул қилади, натижада шиша ва

эритмада шу ионларнинг концентрациялари ва бу икки фаздаги уларнинг тақсимланиш коэффициенти билан белгиланган мувозанат ҳосил бўлади. Кислотали эритмаларда  $\text{Na}^+$  ионлари  $\text{H}^+$  ионлари билан деярли тамомилан сиқиб чиқарилади ва шиша электрод водород электрод каби ишлайди. Ишқорий эритмаларда эса, аксинча, шишада  $\text{Na}^+$  ионлари кўп бўлиб, электрод натрий электрод сингари ишлайди. Шундай қилиб, шиша мембрана ва текшириладиган эритманинг ажралиш чегарасида потенциал пайдо бўлиб, унинг қиймати эритмадаги водород ионларининг концентрациясига (ва, демак, рН га) боғлиқ бўлади. Бу потенциални фазалар ўртасидаги потенциалларга киритиш мумкин. Электроднинг шиша мембранасида потенциал тез қарор топади ва оксидловчилар, қайтарувчилар, тузлар ва бошқаларнинг бўлишига боғлиқ бўлмайди. Лекин кучли ишқорий ва кислотали эритмаларда шиша электроддан фойдаланиш мумкин эмас, чунки эритманинг рН и билан потенциал қиймати ўртасидаги чизикли боғ-

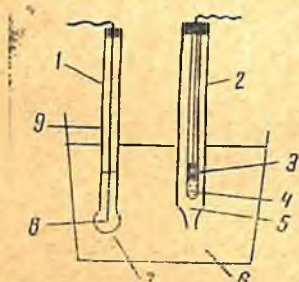
ланиш бузилади. Турли хил, ҳатто бир типдаги шиша электродларнинг мембрана хоссалари ҳар хил бўлади, шу сабабли уларни ишлатишдан олдин аниқ рН ни эритмалар бўйича калибровка қилиш керак.

Шиша ва каломель электродларга эга бўлган рН-метрнинг умумий схемаси (24-расм):

Шиша электрод

Ички солиштириш электроди (хлоркумуш) Ag/AgCl; HCl fAgCl	Шиша мембрана	Текширилаётган эритма	Ташқи солиштириш электроди (каломель) KCl Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hg $\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}$
	$\varphi_1$		$\varphi_2$

Вертикал чизиқлар билан шартли равишда ажралиш чегаралари кўрсатилган, ғўёса шу чегараларда пайдо бўладиган бешта потенциални кўрсатади. Улардан  $\varphi_{AgCl_2}$  ва  $\varphi_{Hg_2Cl_2}$  стабил электрод потенциаллар, мембрананинг ички сатҳидаги фазалар ўртасидаги потенциал деб қараладиган  $\varphi_1$  потенциал ҳам стабил потенциал ҳисобланади (шунини ҳисобга олиш керакки, мембрананинг ички сатҳи ташқаридаги эритма конларини билан алмашиши процессида қатнашмайди). Диффузион

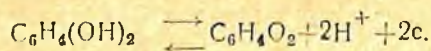


24-расм. Шиша ва каломель электродларини улайдиган занжир схемаси:

- 1 — шиша электрод;
- 2 — каломель электрод;
- 3 — симоб; 4 — Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> настаси; 5 — тўйинган KCl эритмаси; 6 — текшириладиган эритма;
- 7 — шиша мембрана;
- 8 — HCl; 9 — ички электрод.

потенциал  $\varphi_1$  жуда кичик бўлгани учун уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади; модомки шундай экан, занжирнинг электр юритувчи кучи текшириляётган эритмадаги водород конларининг концентрациясига боғлиқ бўлган битта ўзгарувчан потенциал —  $\varphi_2$  га боғлиқдир.

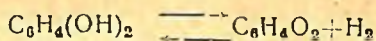
**Хингидронли электрод.** Баъзи редокс-системаларда потенциал эритманинг рН ига боғлиқ бўлади. Мисол тариқасида хинон ва гидрохинондан тузилган системани кўриб чиқамиз. Бу моддаларнинг эквимоляр аралашмаси тўқ яшил игна кўринишида кристалланади ва хингидрон дейилади. Хингидрон сувда эритилганда хинон билан гидрохинон ўртасида тезда динамик мувозанат қарор топади:



Ана шу реакция тенгламасидан шундай хулоса келиб чиқадики, эритмадаги водород ионлари кўпайтирилганда мувоzanат чапга, камайтирилганда эса — ўнг томонга сурилади. Модомики шундай экан, оксидланган ва қайтарилган формалардаги концентрация нисбатларининг қиймати ва шу сабабли редокс-потенциал қиймати ҳам эритманинг рН ига боғлиқ.

Эритмаларнинг рН ини аниқлаш учун кўпинча хингидрон электроддан фойдаланилади. Бу электрод стаканга текшириладиган эритма билан туширилган платина симдан иборат (25-расм). Эритмага оз миқдорда хингидрон ташланади. У тез эрийди<sup>1</sup>.

Платина электроди ёнида гидрохинон билан хинон ўртасида водород ажралиб чиқиши билан реакция кетади ва шу водород платинани тўйинтиради, деб фараз қилинади:



Шундай қилиб, потенциали эритмадаги водород ионларининг концентрациясига (муҳитнинг рН ига) қараб ўзгардиган муайян водород электрод ҳосил бўлади. Хингидрон электроднинг потенциали

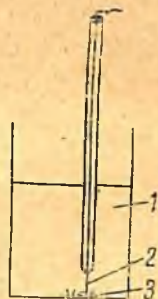
$$e = e_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{гидрохинон}]}{[\text{H}^+]^2 [\text{хинон}]} \text{ га тенг.}$$

Тўйинган эритмада гидрохинон ва хинон концентрацияларининг нисбати доимий бўлгани учун электроднинг потенциали водород ионларининг концентрациясигагина боғлиқ бўлади:

$$e = e_0 - 0,0577 \lg [\text{H}^+]$$

18°C да хингидрон электроднинг нормал потенциали (яъни эритмада  $[\text{H}^+] = 1$  бўлганда) 0,7044 в ни ташкил қилади.

Хингидрон электрод ҳам солиштириш электроди (хингидронли нормал электрод), ҳам аниқловчи электрод бўлиб хизмат қилиши мумкин. Бу электрод ишда жуда содда.



25-расм. Хингидрон электрод схемаси;

1 — текшириладиган эритма; 2 — платина; 3 — хингидрон.

<sup>1</sup> Хингидроннинг эрувчанлиги атиги 0,0005 моль/л га яқин бўлгани учун унинг кичкина бўлакчаси эритмага ташланганда тўйинган эритма ҳосил бўлади.

Унинг камчиликлари шундан иборатки, у фақат рН и 8 дан кам бўлган эритмаларни аниқ кўрсатади; шунингдек эритмаларда оксидловчи, қайтарувчи ва баъзан тузларнинг иштирок этиши электроднинг тўғри ишлашига халақит беради. Шу сабабдан хингидрон электрод бир талай биологик суюқлиқларни текширишда қўлланилмайди. Бу жиҳатдан бир қадар мукамал ва универсал шиша электрод афзал кўринади.

AD

A large, illegible handwritten signature or scribble in black ink, consisting of several overlapping loops and lines. To the left of the main scribble, the letters 'AD' are written in a simple, blocky font.

## IV БОБ

### БУФЕР СИСТЕМАЛАР

Водород ионлари концентрациясининг барқарорлиги организмлар ички муҳитининг энг характерли хоссаларидан биридир (изогидрия). Масалан, одам қонининг рН и 7,36. Бу кўрсаткични сақлаб туриш бир қанча физик-химиявий ва физиологик механизмлар, булар ичида энг муҳими бўлмиш буфер системаларнинг бирга таъсир этиши туфайли таъминланади.

*Буфер системалар (буферлар) деб, кислота ёки ишқор қўшилганда ҳам, суюлтирилганда ҳам водород ионларининг концентрациясини етарлича даражада ўзгартмай сақлаб туриш хоссасига эга бўлган эритмаларга айтилади.*

**Буфер аралашмаларнинг таркиби.** Буфер системалар (аралашмалар ёки эритмалар) таркиби жиҳатидан икки асосий тиндан: а) кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилинган туз; б) кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан ҳосил қилинган туздан иборат бўлади.

Амалда кўпинча қуйидаги буфер аралашмалар қўлланилади:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  ацетатли буфер

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  бикарбонатли буфер

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  аммиакли буфер

Оқсил-кислота  $\text{Pt}-\text{COOH}$  + оқсил-туз  $\text{Pt}-\text{COONa}$  оқсилли буфер<sup>1</sup>

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  фосфатли буфер

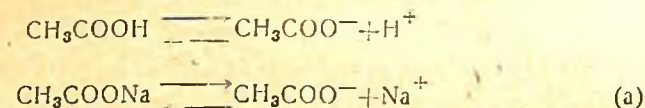
Фосфатли буфер аралашма иккита туздан ташкил топган бўлиб, булардан бири фосфат кислотанинг бир металл, иккинчиси эса икки металл тузидир.

**Буфер аралашмаларнинг рН и.** Буфер аралашмаларнинг ҳар бири буфер системага, кислота ёки ишқор қўшилганда водород ионларининг маълум концентрациясини сақлаб қолишга интилиши билан таърифланади.

<sup>1</sup> Pt — protein (оқсил) демакдир.



Масалан, ацетатли буфер аралашманинг рН ини нима белгилашини кўриб чиқамиз:



Келтирилган схемадан кўриниб турибдики, ацетатли буфер эритмада водород ионларининг концентрацияси кислота молекулаларининг диссоциланиш даражасига боғлиқ бўлади. Массалар таъсири қонунига биноан, сирка кислотанинг диссоциланиш константаси қуйидагича бўлади:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (\text{IV, 1})$$

бундан

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (\text{IV, 2})$$

Кам диссоциланган сирка кислота ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) га унинг кўп диссоциланган тузи қўшилганда умумий ион ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) нинг концентрацияси кескин кўпайиб кетади. Бу эса массалар таъсири қонунига мувофиқ, мувозанатнинг чап томонга сурилишига, яъни потенциал кислоталикнинг кучайишига олиб келади.



Модомики шундай экан, сирка кислотанинг кучсиз диссоциацияси янада камайиб кетади ва амалда диссоциланмаган  $\text{CH}_3\text{COOH}$  молекулаларининг концентрациясини кислотанинг умумий концентрациясига тенг, деб қабул қилиш мумкин бўлади. Туз тўла диссоцилангани учун анионларнинг умумий концентрациясини (анионларнинг кислота диссоциланишида ҳосил бўладиган кам миқдорини ҳисобга олинмаса) буфер эритмадаги тузнинг умумий концентрациясига тенг, деб олиш мумкин. Шунга асосланиб диссоциация константаси тенгламасини қуйидаги кўринишда тасвирлаш мумкин.

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]}. \quad (\text{IV, 3})$$

Ишқорий буфер, масалан, аммиакли буфер учун бу тенглама қуйидагича бўлади:

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{асос}]}{[\text{туз}]} \quad (\text{IV, 4})$$

(IV, 3) ва (IV, 4) тенгламалардан кўриниб турибдики, буфер аралашмаларнинг рН и кислота ёки асоснинг диссоцилланиш константасига ва буфер аралашмаларидаги компонентлар концентрациясининг нисбатига боғлиқ бўлади. Шундай қилиб, зарурий рН қиймати буфер аралашмаларни тайёрлаш учун тегишли диссоциация константаларига эга бўлган кислоталар ёки асослардан фойдаланиш, шунингдек компонентларнинг муайян нисбатларини танлаб олиш керак (21-жадвал).

Компонентлари бир хил (масалан, 9:1) нисбатда бўлган ацетатли, фосфатли ёки аммиакли буфер аралашмаларнинг рН қийматлари турлича, бу — кислоталар ва асослардаги диссоцилланиш константаларининг қиймати турли хил бўлишига боғлиқдир (22-жадвал).

21-жа д в а л

Буфер системалар

[кислота]: [туз] ёки [асос]: [туз]	Буфер системаларнинг рН и		
	ацетатли	фосфатли	аммиакли
9:1	3,72	5,91	10,28
8:2	4,05	6,24	9,95
7:3	4,27	6,47	9,73
6:4	4,45	6,64	9,55
5:5	4,63	6,81	9,37
4:6	4,80	6,98	9,20
3:7	4,99	7,17	9,01
2:8	5,23	7,38	8,77
1:9	5,57	7,73	8,43

Буфер системаларни суюлтиришнинг рН га таъсири. Кўпинча, оз миқдордаги биологик суюқликларни маълум ҳажмигача суюлтириб рН ини аниқлашга тўғри келади, шунинг учун буфер системаларни суюлтирганда уларнинг реакция муҳитини сақлаб қолиш муҳим амалий аҳамиятга эга.

## Кучсиз кислоталар ва асосларнинг диссоциланиш константалари

Модда	K
Чумоли кислота $\text{HCOOH}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Сирка кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
Фосфат кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$	$1,00 \cdot 10^{-7} (K_2)$
Карбонат кислота $\text{H}_2\text{CO}_3$	$3,0 \cdot 10^{-5} (K_1)$
Аммоний гидроксиди $\text{NH}_4\text{OH}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Буфер эритмаларни ҳатто кўп (10—20 марта ва бундан ҳам ортиқ) суюлтирилганда ҳам уларнинг рН ига кам таъсир қилиши тажриба йўли билан аниқланган (23-жадвал).

## 23-жадвал

## Суюлтиришнинг ацетатли буфердаги бир қанча кўрсаткичларга таъсири

Буфернинг кўрсаткичлари	Бошланғич концентрация (0,1 н.)	10 марта суюлтирилганда (0,01 н.)	100 марта суюлтирилганда (0,001 н.)
рН	4,62	4,67	4,78
$[\text{H}^+]$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Натрий ацетатнинг кўринган диссоциланиш даражаси	0,79	0,87	1,0

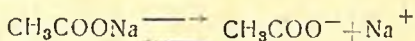
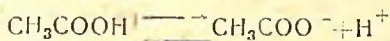
23-жадвалдан кўриниб турибдики, буфер эритма кучли суюлтирилганига қарамасдан унинг рН қиймати кам ўзгаради. Буферланмаган эритмада, масалан, кучли кислота эритмасида 10 марта суюлтирилганда водород ионларининг концентрацияси ҳам шунча марта камаяди; масалан, 0,01 н  $\text{HCl}$  да  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  (рН2), эритма 100 марта суюлтирилганда эса  $[\text{H}^+] = 10^{-4}$  (рН4) бўлади.

Буфер системаларни худди шу пропорцияларда суюлтирилганда (уларнинг рН и компонентларнинг концентрациясига эмас, балки уларнинг нисбатига боғлиқ бўлади) иккала компонентнинг концентрацияси бир хил даражада камаяди ва шу сабабли уларнинг нисбат қиймати, демак рН қиймати ҳам ўзгармай қолаверади:

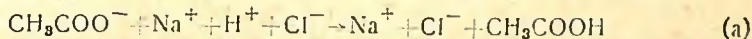
$$[\text{H}^+] = K \frac{0,1}{0,1} = K \frac{0,01}{0,01} = K \frac{0,001}{0,001}$$

pH қийматининг кўриладиган андек кўпайиши ундаги туз-  
нинг диссоциланиш даражасининг кўпайишига боғлиқ бўлади.

§ 35. Буферларнинг таъсир механизми. *Ацетатли буфер.*  
Буфернинг таъсир механизмини кўриб чиқайлик:



Ацетатли буферга хлорид кислота қўшилганда  
( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) компонентларнинг аралашмадаги бири билан  
реакцияга киришади.



Тенглама (a) дан кўриниб турганидек, кучли кислота экви-  
валент миқдордаги кучсиз кислота билан алмаштирилади (бу  
ҳолда  $\text{HCl}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  билан алмаштирилади). Освальднинг  
суюлтириш қонунига мувофиқ, сирка кислота концентрация-  
сининг ортиши билан унинг диссоциланиш даражаси пасаяди,  
бунинг натижасида эса буфердаги  $\text{H}^+$  ионларининг концент-  
рацияси бир оз кўпаяди.

Буфер эритмага ишқор қўшилганда водород ионларининг  
концентрацияси ва pH ҳам кам ўзгаради. Айни вақтда ишқор  
буфернинг бошқа компоненти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) билан нейтралла-  
ниш реакциясига киришади:



Бунинг натижасида қўшилган ишқор реакция муҳитига  
бирмунча кам таъсир қиладиган кучсиз асос тузининг экви-  
валент миқдори билан алмаштирилади (гидролизга қаранг).  
Ана шу тузнинг диссоциланиши ҳосил бўладиган  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   
анионлари сирка кислота диссоциланишига бирмунча сусай-  
тирувчи таъсир кўрсатади.

Бу реакция процессида сирка кислота сарф бўлгани учун  
 $\text{H}^+$  ионларининг анча камайишини кутиш керак эди. Бироқ,  
аралашма (pH) нинг актив кислоталилиги деярли ўзгармайди,  
чулки реакцияга киришган кислота ионлари ( $\text{H}^+$  ва  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )  
ўрнига потенциал кислоталилик ҳисобига янги  $\text{H}^+$  ва  
 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ионлари ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, кислоталар ёки ишқорлар қўшилганда бу-  
фер аралашмалардаги компонентларнинг нисбати бирмунча  
ўзгариши керак. Биринчи ҳолда кислота кислота миқдори ошиб,  
туз миқдори камаёди, иккинчисида туз миқдори кўпайиб,  
кислота миқдори камаёди. Бу — буфер аралашмалар тенгламасидаги

каслринг қийматини ва, бинобарин, рН қийматини ўзгарти-  
ради:

$$[H^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]}$$

Кислота ва ишқорларни кам миқдорда қўшилганда рН қиймати деярли ўзгармайди (24-жадвалга қаранг), бу модда-  
ларни қўшиш давом эттирилганда рН қиймати анчагина ўз-  
гаради.

Келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, қўшил-  
ган 0,01М НСІ ацетатли буфердаги рН ни 0,08 га камайтира-  
ди, холос, 5 марта катта бўлган концентрация (0,05 М НСІ)

24-жа д в а л

0,1 М ацетатли буфер ва Н<sub>2</sub>О га турли миқдорда кучли кислота қўшилганда  
рН нинг ўзгариши

Шароитлар	Ацетатли буфер- даги рН	Сувлаги рН
рН боил. Қўшилгандан кейинги рН	4,73	7,9
0,01 М НСІ	4,65	2,02
0,05 М НСІ	4,24	1,30
0,08 М НСІ	3,78	1,12
0,10 М НСІ	2,71	1,00

эса рН қийматини 0,5 га камайтиради. Шу билан бир вақтда  
шу концентрациядаги кучли кислотани буфер таъсирига эга  
бўлмаган сувга қўшилганда рН ни 2,02 ва 1,30 гача камайти-  
ради, бу — биринчи ҳолда (рН 2,02 га тенг бўлганда) водо-  
род ионлари концентрациясининг 100 000 марта кўпайишига  
тўғри келади (дастлабки концентрация — 10<sup>-7</sup> дан кислота  
қўшилгандан кейин 10<sup>-2</sup> гача).

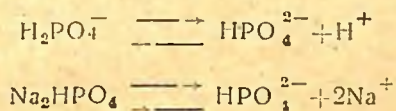
*Фосфатли буфер.* Бу буфер ортофосфат кислотанинг бир-  
ламчи (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ва иккиламчи (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) туз аралашмаси-  
дан иборат.

Бу тузларнинг қандай нисбатларда бўлишига қараб, 5,90  
дан 7,80 гача турли рН даги буфер аралашмаларни олиш  
мумкин. Фосфатли буфер системалар лаборатория практика-  
сида кўп ишлатилади, чунки уларнинг рН қийматлари физио-  
логик жиҳатдан энг муҳим реакция муҳитининг қийматларига  
тўғри келади.

Фосфатли буфернинг қизиқ хусусияти шундаки, унинг

иккала компоненти кучли электролитлардир, бироқ шу билан бирга бу буфер ҳам кучсиз кислоталар ва уларнинг кучли асослари билан бирга тузларидан ташкил топган буфер системаларга қўйиладиган талабларга жавоб беради.

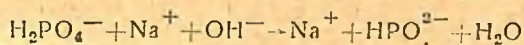
Бирламчи фосфат диссоцилланишида ҳосил бўладиган фосфат кислота аниони  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  кам диссоцилланади ( $K=1,54 \times 10^{-7}$ ), шу сабабли ўзини кучсиз кислотадек тутеди. Фосфатли буфернинг иккинчи компоненти  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — деярли тўла диссоцилланади ва шу кучли кислотанинг кучли асосли туздан иборат.



Фосфат тузлари аралашмасидаги водород ионларининг концентрацияси (IV, 3) тенгламага тўғри келади.

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}$$

Фосфатли буфернинг таъсир механизми ацетатли буфер таъсирига ўхшаш. Фосфатли буферга ишқор қўшилганда



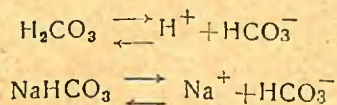
кислотанинг миқдори камайиб, тузнинг миқдори ошади. Бу ҳолда буфер таъсири кучли асос (ишқор) нинг иккиламчи тузга алмашинишидан иборат бўлади.

Буферга кучли кислота қўшилганда



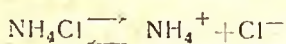
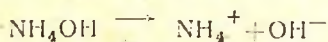
тузнинг миқдори камайиб, кам диссоцилланданга кислота миқдори ошади. Буфер таъсири кучли кислота (HCl) нинг кучсиз кислота ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) га алмашинишидан иборат бўлади.

*Бикарбонатли буфер.* Бу буфер кам диссоцилланданга кислота ( $K_1=3,3 \cdot 10^{-7}$ ) ва унинг кучли асос билан берган тўла диссоцилланданган туздан иборат:



Шундай қилиб, мазкур буферда ҳам ацетатли ва фосфатли буферларда кўрганимиздек кучли кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришадиган иккита компонент бор.

*Аммонийли буфер.* Бу буфернинг таркибида кучсиз асос ( $K=1,87 \cdot 10^{-5}$ ) бўлиб, унинг кучли кислота билан ҳосил қилган аммонийли тузи тўлиқ диссоциланади.



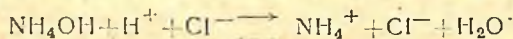
Аммонийли буфердаги гидроксил ионларининг концентрацияси

$$[\text{OH}] = K \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} \text{га тенг}$$

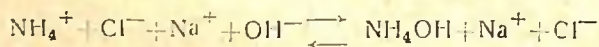
ёки

$$\text{pOH} = \text{p}K + \lg \frac{[\text{асос}]}{[\text{туз}]}$$

Аммонийли буфернинг таъсир механизми шундан иборатки, буферга кучли кислота қўшилганда нейтралланиш реакцияси содир бўлади ва кислота тузнинг эквивалент миқдори билан қуйидаги тенглама бўйича алмаштирилади:



Буферга қўшилган ишқор туз билан реакцияга киришади, бунинг натижасида кучсиз асос ҳосил бўлади ва аралашманинг рН қиймати кам ўзгаради:



**§ 36. Буфер сиғими.** Буфер системаларнинг водород ионларининг концентрациясини маълум даражада ўзгартмай сақлаб туриш хусусияти чеклангандир. Буфер эритмадаги рН нинг ўзгариши унга қўшиладиган кислоталар ёки асослар миқдорига ва шу муносабат билан буфер таркибига кирадиган компонентлардан бири (кучсиз кислота ёки унинг тузи) даги концентрациянинг камайишига боғлиқ бўлади.

Буфер системанинг реакция муҳитининг ўзгаришига қаршилиқ кўрсатиш хусусияти буфер сиғими билан ўлчанади.

Буфер сифими бир литр буфер эритманинг рН ини битта бирликка ўзгартириш учун қўшиладиган кучли кислота ёки асоснинг грамм-эквивалент миқдори билан ифодаланади:

$$B = \frac{C}{pH_1 - pH_0}$$

Бу ерда:  $B$  — буфер сифими;  $C$  — грамм-эквивалентлар миқдори,  $pH_0$  — кучли кислота ёки асос қўшилгунча бўлган водород кўрсаткичи;  $pH_1$  — кучли кислота ёки асос қўшилгандан кейинги водород кўрсаткичи.

Қандай буфер эритмаларнинг сифими катта бўлади ёки рН ини анча турғун сақлаб тура оладиган буфер эритмалар тайёрлаш учун қандай шароитлар яратиш керак?

Концентрланган буфер эритмалар ҳаммадан катта буфер сифимига эга бўлади. Тенг концентрацияли буфер эритмалардан қайси бирининг компонентлари тенг миқдорда олинган бўлса, яъни

$$\frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]} = 1$$

шунисининг буфер сифими катта бўлади.

Буфер сифимига компонентлар концентрациясининг аҳамияти шундаки, буфер аралашмасининг рН и боғлиқ бўлган  $[\text{кислота}] : [\text{туз}]$  нисбати суръат билан махраж қанча катта бўлса, кислота ва ишқор қўшилганда шунча кам ўзгаради. Масалан, иккита ацетат кислотали буфер компонентларининг концентрацияси 10 ва 100 мг-экв бўлса, уларнинг  $[\text{кислота}] : [\text{туз}]$  нисбатлари бир хил ва 1 га тенг бўлади.

Бу эритмаларнинг рН и бир хил бўлади. Ҳар бирига 5 мг-экв  $\text{HCl}$  қўшилганда шу миқдорда туз реакцияга киришиб 5 мг-экв дан кучсиз кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ҳосил бўлади (26-расм). Компонентларнинг нисбати шунга яраша

$$\frac{15}{5} = 3 \text{ ва } \frac{105}{95} \approx 1 \text{ бўлиб қолади.}$$

Шундай қилиб, биринчи аралашманинг рН и кескин ўзгаради, иккинчисиники деярли ўзгармайди. Демак, буфер аралашмалардаги компонентларнинг концентрацияси қанча юқори бўлса, уларнинг нисбати шунча турғун ва буфер сифими шунча катта бўлади (25-жадвал).

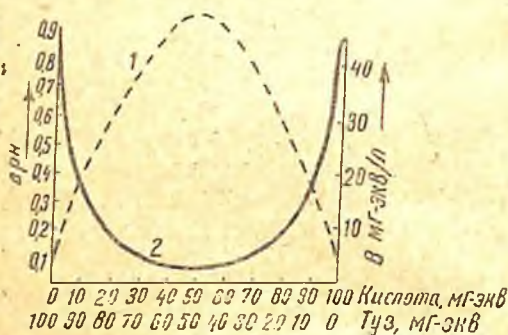
Буфер аралашмалардаги компонентлар нисбатини улар-



нинг сифимига таъсир этиш сабаби шундаки, сурат билан махраж тенг бўлганда касрнинг сон қиймати кам ўзгаради.

Тенг эквивалент миқдорда (жами 100 мг-экв дан) кислота ва тузга эга бўлган иккита ацетатли буфер аралашмалар компонентини ифодалайдиган иккита касрни кўриб чиқамиз.

$$\frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]} = \frac{80}{20} = 4 \text{ ва } \frac{50}{50} = 1.$$



Ҳар бир аралашмага 10 мг-экв HCl қўшилиши натижасида касрлар қуйидагича ўзгаради:

26-расм. Буфер сифими (1) нинг ўзгариши ва буфер аралашмаси (2) рН нининг сифлини.

Биринчи аралашма учун  $\frac{90}{10} = 9$  ва иккинчи аралашма учун  $\frac{60}{40} = 1,5$ .

Нисбат бирга тенг бўлган иккинчи буфер аралашмада, биринчига нисбатан қиймат ўзгариши кам бўлади. Бу мисол сурат ва махраж тенг бўлганда каср анча кам ўзгаришини, яъни буфер аралашмалардаги компонентларнинг миқдорлари тенг бўлса, буфер сифими тўғри бўлишини тушунтиради (25-жадвалга қаранг).

Шундай қилиб, буфер аралашманинг рН и фақат кислота-нинг диссоциланиш константаси ва компонентлар нисбатига боғлиқ бўлса, буфер сифими компонентлар нисбати ва уларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

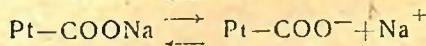
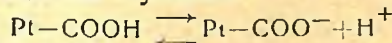
§ 37. Буфер системаларнинг биологик аҳамияти. Моддалар алмашинуви процессида кўп миқдор кислота хоссасига эга бўлган моддалар ҳосил бўлади. Масалан, одам организмда тинчлик ҳолатида суткасига 20—30 л 1 н. кучли кислота ҳосил бўлади. Организмларда реакция муҳитининг доим бир хилда сақланиб туриши аввало уларда кучли буфер системаларнинг бўлишига боғлиқ.

Одам организмда оқсилли, бикарбонатли ва фосфатли буферлар айниқса катта роль ўйнайди. Оқсилли буфер протейин (Pt) ва унинг кучли асос билан ҳосил қилинган тузидан иборат системадир. Бу буфернинг компонентларини кучсиз

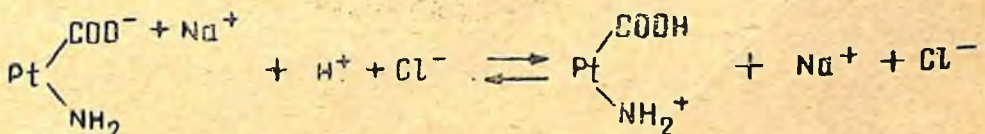
Ацетатли буфер аралашмасига HCl ёки NaOH қўшилганда кислота ва тузнинг нисбатига қараб рН нинг ўзгариши

Дастлабки $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{CH}_3\text{COONa}$	рН	5 мг-экв қўшилган	Охириги $\text{CH}_3\text{COOH}$ : $\text{CH}_3\text{COONa}$	рН	$\Delta\text{pH}$
$\frac{94}{6} = 15,7$	3,53	HCl	$\frac{99}{1}$	2,73	0,80
$\frac{90}{10} = 9,0$	3,78	HCl	$\frac{95}{5}$	3,45	0,33
$\frac{85}{15} = 5,67$	3,98	HCl	$\frac{90}{10}$	3,78	0,20
$\frac{75}{25} = 3,0$	4,25	HCl	$\frac{80}{20}$	4,13	0,12
$\frac{50}{50} = 1,0$	4,74	HCl	$\frac{55}{45}$	4,66	0,08
$\frac{50}{50} = 1,0$	4,74	NaOH	$\frac{45}{55}$	4,82	0,08
$\frac{25}{75} = 0,33$	5,21	NaOH	$\frac{20}{80}$	5,33	0,12
$\frac{15}{85} = 0,18$	5,48	NaOH	$\frac{10}{90}$	5,68	0,20
$\frac{10}{90} = 0,11$	5,68	NaOH	$\frac{5}{95}$	6,01	0,33
$\frac{6}{94} = 0,063$	5,93	NaOH	$\frac{1}{99}$	6,73	0,80

диссоциланган оксид-кислота  $\text{Pt}-\text{COOH}$  ва унинг тузи  $\text{Pt}-\text{COONa}$  деб ифодалаш мумкин:



Водород ионларининг концентрацияси кўпайганда оксил ҳосил қилган туз кислоталар билан реакцияга киришиб, қуйидаги тенглама бўйича кам диссоциланган оксил-кислота ва нейтрал туз ҳосил қилади.

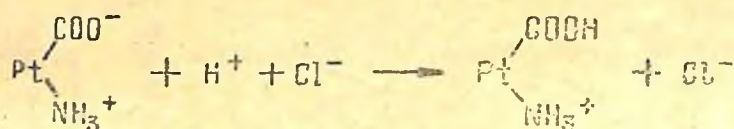


Ишқорлар билан эса оқсил-кислота реакцияга киришиб, кучли асос ўрнига кучсиз асосли туз ҳосил бўлади:

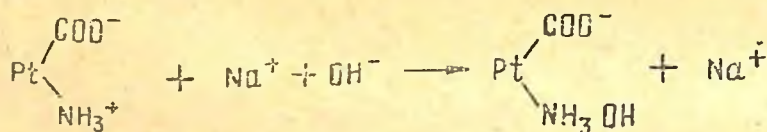


Шундай қилиб, оқсилли буфер ҳам юқорида кўриб чиқилган буфер аралашмалар сингари таъсир қилади.

Бироқ оқсиллар молекуласига баъзи кислота ва асос группалари киргани учун улар амфотерлик хоссага ҳам эга. Шунинг учун алоҳида оқсил молекуласи ҳам тузлар ҳосил бўлиши билан давом этадиган кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришиб буферли таъсир кўрсатади



яъни кучли кислота қўшилганда оқсилнинг кучсиз кислота тузи (протеин хлоргидрат) ҳосил бўлади. Ишқор қўшилганда оқсилнинг кучсиз асосли тузи (натрий протеннат) қуйидаги тенгламалар бўйича ҳосил бўлади:



Муҳим буферлардан яна бири қонда катта концентрацияда қатнашадиган бикарбонатли буфердир.

Эриган  $\text{CO}_2$  ва бикарбонат миқдорини билган ҳолда Гендерсон ва Гассельбальх формуласидан фойдаланиб, плазманинг рН ини аниқлаш мумкин:

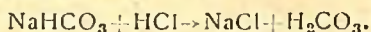
$$\text{pH} = 6,11 + \lg \frac{[\text{бикарбонат}]}{[\text{CO}_2]}$$

бу ерда: 6,11 — қон учун характерли бўлган ва қиймати жиҳатидан карбонат кислотанинг шундай қараганда диссоциланиш константасига яқин бўлган константа кўрсаткич; [бикарбонат] — бикарбонат концентрацияси ( $\text{CO}_2$  деб ҳисоблаганда), об.% да ифодаланган;  $[\text{CO}_2]$  — эриган карбонат кислота концентрацияси об.% да ифодаланган.

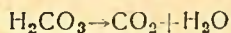
Шундай қилиб, плазмадаги бикарбонатлар ва  $\text{CO}_2$  ни газоаналитик аниқлаш усулидан фойдаланган ҳолда уларнинг қийматларини келтирилган формулага қўйиб, плазманинг рН нини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Фосфатли буфер сийдик ва овқат ҳазм қилиш безлари шираси каби биологик суюқликларда энг муҳим аҳамиятга эга. Организмдаги ҳамма ҳужайра ва тўқималар оқсиллар туфайли маълум буфер таъсирга эга бўлади. Шу муносабат билан, масалан, одам терисига оз миқдорда тушадиган кислота ёки ишқор анча тез нейтралланади.

Организмда буфер системаларнинг таъсири бир қатор физиологик механизмлар билан ҳам боғланган: ҳамма кислоталар оқибат-натихада қонга тушиб, бикарбонатли буфер билан боғланиши мумкин.



Кейин карбонат кислота қон билан ўпкага ўтади. Бу орган  $\text{CO}_2$  нинг ҳавога ажралиб чиқишини таъминлайди:



Организм ортиқча кислотадан шу тариқа халос бўлади ва тер билан ташқарига чиқариб турилади. Йўқотилган бикарбонат тўқималарнинг нафас олиши процессида тўлдирилади. Асослар ҳам қон буферлари билан боғланиб, асосан бирламчи ва иккиламчи фосфатлар кўринишида сийдик билан ташқарига чиқарилади.

Қоннинг энг кучли буфер системалари гемоглобинли ва оксигемоглобинли буферлардир, булар қоннинг барча буфер сифимининг тахминан 75% ни ташкил қилади. Гемоглобиннинг буфер хоссалари ўзининг таъсир механизми жиҳатидан оқсилли буфер системаларга ўхшашдир: моддалар алмашинуvidан ҳосил бўладиган кислота хоссали маҳсулотлар гемоглобиннинг калий тузи билан реакцияга киришиб, уларнинг эквивалент миқдордаги калий тузи билан кучсиз органик кислота хоссасига эга бўлган гемоглобин ҳосил қилади. Бундан ташқари, оксигемоглобин — гемоглобин системаси қондаги рН ни доим бир меъёрда сақлашда яна бир ўзига хос

механизмда иштирок этади. Маълумки, веноз қонда бикарбонатлар кўринишидаги карбонат кислота, шунингдек гемоглобин билан боғланган  $\text{CO}_2$  кўп миқдорларда бўлади. Карбонат кислота ўпка орқали ҳавога ажралиб чиқади, бироқ гемоглобинга нисбатан оксигемоглобин кучсизроқ кислота бўлгани учун қондаги рН ишқорий томонга ўзгармайди. Артериал қон тўқималарида кислороднинг паст парциал босимининг таъсири остида оксигемоглобин диссоциланади ва кислород тўқималарга диффузияланади. Бироқ, бунда ҳосил бўладиган гемоглобин рН нинг ишқорий томонга ўзгаришига сабаб бўлмайди, чунки қонга тўқималардан карбонат кислота киради.

## V БОБ

### ХИМИЯВИЙ КИНЕТИКА

Химиявий кинетика деб, химиявий реакциялар тезлиги ва унинг турли факторлар (реакцияларга киришаётган моддалар концентрацияси, температура, босим, катализатор ва бошқалар) га боғлиқлиги ҳақидаги таълимотга айтилади.

Химиявий реакцияларнинг кинетикаси ва механизмини ўрганиш химияда ҳам, биологияда ҳам катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Маълумки, химиявий реакциялар турли тезликларда бориши мумкин. Баъзи реакциялар портлашлар билан бирга давом этиб, секунднинг мингдан бир улушларида тугайди, бошқалари эса минутлар, соатлар ва ҳатто кўп йиллар давомида (масалан, ер қобиғидаги геохимиявий процеслар) ўтиши мумкин.

Кинетика турли хил технологик процессларни олиб бориш учун катта амалий аҳамиятга эга. Бу процессларнинг тезлигини яратиладиган шароитларга қараб хоҳлаган йўналишда ўзгартириш мумкин.

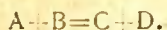
Биохимиявий процессларнинг бориш хусусиятлари катализаторларга боғлиқдир; дори моддаларининг эффектив таъсири организмда юзага чиқадиган химиявий реакциялар тезлиги билан боғланган бўлиши мумкин ва ҳоказо.

Химиявий реакция тезлигининг реакцияга киришадиган моддалар концентрациясига боғлиқлиги. Химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришадиган моддалар концентрациясининг вақт бирлигида ўзгариши билан таърифланади.

Маълумки, қандай бўлмасин бирор системада бўладиган молекулалар бир-бири билан тўқнашгандагина реакцияга киришиши мумкин. Тўқнашиш қанчалик кўп бўлса, реакция шунчалик тез бориши табиийдир. Тўқнашишлар сони биринчи навбатда реакцияга киришадиган моддалар концентрациясига боғлиқ бўлади.

Массалар таъсир этиш қонунига биноан, газ ҳолатидаги ёки эритмадаги химиявий реакциянинг тезлиги, ҳар бир алоҳида ҳолда реакцияга киришадиган моддалар концентрациясининг кўпайтмасига пропорционалдир.

Мисол тариқасида ҳамма моддалар газ ҳолатида бўладиган реакцияни кўриб чиқиш мумкин:



А ва В молекулаларининг концентрацияси қанчалик кўп бўлса, янги С ва D моддалар ҳосил бўлиши билан давом этадиган эффектив тўқнашишлар сони шунчалик кўп бўлади. Бу реакция учун А ва В молекулалари ўртасидаги ўзаро таъсир кўрсатиш тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

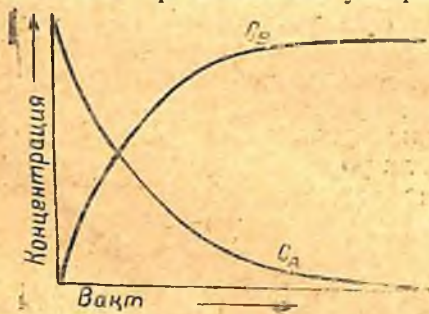
$$V = k c_A c_B,$$

бу ерда:  $k$  — пропорционаллик коэффициенти бўлиб, химиявий реакция тезлигининг константаси дейилади;  $c_A$  ва  $c_B$  — реакцияга киришадиган моддаларнинг концентрациялари. Химиявий реакция тезлигининг константаси ҳар бир муайян реакция учун ўзгармас температурада доимий сондир.

Реакцияга олинган моддалар сарфланган сари химиявий процесснинг тезлиги ҳам камайиб боради. Берилган вақт оралиғи  $t_2 - t_1$  даги реакциянинг ўртача тезлиги қуйидагича бўлади:

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

бу ерда:  $c_2 - c_1$  —  $t_2 - t_1$  вақт оралиғидаги аниқланаётган модда концентрациясининг ўзгариши.



27-расм. А ва В моддалар концентрациясининг вақтга боғлиқлиги.

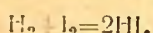
Реакциянинг ўртача тезлиги  $v$  ҳамма вақт мусбат ҳисобланади, тенгламанинг ўнг томонидаги нисбат эса процесс кинетикасини қайси метод билан: дастлабки моддалар концентрациясининг камайиши ёки реакция маҳсулотларининг кўпайишини ўрганишига қараб ҳам мусбат, ҳам манфий бўлиши мумкин. Биринчи ҳолда  $c_2 < c_1$ , шунинг учун реакциянинг ўртача тезлиги  $v$  мусбат қийматга эга бўлиши

учун ўнг томони (—) белгиси билан олинади (27-расм,  $c_A$  эгри чизиги). Иккинчи ҳолда, аксинча  $c_2 > c_1$  бўлганда, тенгламанинг ўнг томонини (+) белгиси билан олинади (27-расм,  $c_B$  эгри чизигига қаранг).

Модда концентрациясининг ўзгаришини чексиз кичик вақт оралиғида ҳисобласак, реакциянинг шу пайтдаги ҳақиқий тезлиги уни аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, вақт ўтиши билан реакция тезлиги ўзгаради, чунки реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг камайиши юз беради, бу — тўғри реакциянинг аста секинлашишига олиб боради. Шу билан бир вақтда реакция маҳсулотлари кўпайиб боради, бинобарин тескари реакциянинг тезлиги ошади (реакция рўй берса).

Масалан, фақат водород ва йод молекулалари бир-бирига тўқнашгандагина водород йодид ҳосил бўлади:



Химиявий процесс тезлиги вақт ўтиши билан камаяди, чунки реакцияга киришаётган моддалар концентрацияси аста-секин камайиб боради ва молекулаларнинг тўқнашиш сони вақт бирлигида тегишлича камаяди.

Реакциялар тезлигининг реакцияга киришадиган моддалар табиатига боғлиқлиги. Реакцияга киришадиган моддалар химиявий жиҳатдан нечоғлиқ ўхшаш<sup>1</sup> бўлса, улар ўртасидаги реакция шунчалик шиддатли ва тез ўтади. Масалан, водород билан фтор ҳатто паст температурада ҳам портлаш билан реакцияга киришса, водород билан кислород юқори температурадагина бирикади.

Иккита молекула ўртасида реакция кетиши учун зарур бўлган шарт бирининг молекуласидаги электронлар ёки атомлар, иккинчисининг молекуласидаги электр майдонининг таъсир этиш сферасига тушган масофага яқинлашишидир.

Химиявий реакциялар тезлигининг температурага боғлиқлиги. Температура кўтарилганда химиявий реакцияларнинг тезлиги анча кўпаяди. Бунинг температурани  $10^\circ$  га ўзгартирилганда тезлик константаларининг нисбати билан белгиланган реакция тезлигининг температура коэффициентини  $\gamma$  ёрдами билан характерлаш мумкин:

$$\gamma = \frac{K_{t+10^\circ}}{K_t}$$

Бу ерда:  $K_{t+10^\circ}$  реакциянинг  $t+10^\circ$  даги тезлик константаси,  $K_t$ — $t$  температурада реакциянинг тезлик константаси.

Яқинлашиш қондаси (Вант-Гоффнинг эмпирик қондаси) га кўра, температура  $10^\circ$  га кўтарилганда реакция тезлиги тахминан 2—4 марта ошади, яъни 2 дан 4 гача бўлади. Реакция

<sup>1</sup> Моддаларнинг ўзаро химиявий реакцияга киришиш қобилияти.



тезлигининг температурага боғлиқлигини Арреннус тенгламаси бирмунча аниқроқ ифодалайди:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,303} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (V, 1)$$

бу ерда:  $K$  — тезлик константалари;

$E$  — активация энергияси деб аталадиган константа;

$R$  — газ константаси;

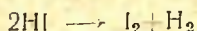
$T$  — абсолют температура.

(V, 1) тенглама константалар нисбатининг логарифмаси температуранинг тескари қиймати ( $\frac{1}{T}$ ) билан тўғри чизиқли боғланишда эканлигини кўрсатади. Экспериментал текширишларнинг кўрсатишича, Арреннус тенгламасидан фойдаланган ҳолда температура ўзгариши муносабати билан реакция тезлигининг ҳақиқий ўзгаришини бир қадар аниқ белгилаш мумкин.

**Химиявий реакцияларнинг активация энергияси.** Реакция тезлиги ва йўналишини белгилаш учун асосий фактор активация энергиясидир. Ҳар қандай химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришадиган молекулаларнинг вақт бирлигида бир-бирига тўқнашишлар сонига боғлиқ. Лекин, ҳар бир тўқнашиш химиявий реакцияга олиб келса, реакция жуда оз вақт ичида ўтган бўлар эди.

Масалан, газ молекуласининг  $0^\circ\text{C}$  ва  $1 \text{ атм.}$  босимида ўртача тезлиги  $10^5 \text{ см/сек.}$  озод йўл узунлиги (тўқнашадиган молекулалар ўртасида)  $10 \text{ см}$  га тенг бўлса, битта молекула учун  $1 \text{ сек}$  да  $10^{10}$  тўқнашишлар тўғри келади.

Бироқ, газлар ўртасида борадиган кўпгина реакцияларнинг тезлиги жуда секин. Бунинг сабаби молекулаларнинг ҳар бир тўқнашуви химиявий реакцияга олиб бормаслигидадир. Масалан,



реакциясида  $1 \text{ атм}$  босими ва  $556^\circ$  даги молекулаларнинг жуда кўп сонли ( $2 \cdot 10^{17}$ ) тўқнашувидан фақат бир тўқнашув эффективли бўлиб, химиявий реакцияга киришади. Бундан ташқари, реакция тезлиги фақат молекулаларнинг тўқнашув сонигагина эмас, балки уларнинг қандайдир сифатларига ҳам боғлиқ.

1889 йилда С. Арреннус химиявий реакциялар моҳиятини тушунтириб берадиган активация назариясини таклиф қилди. Бу назарияга мувофиқ, тўқнашишларда қандай бўлмасин бирор реакцияни амалга ошириш учун зарур бўлган, маълум

запас энергияга эга бўлган молекулаларгина химиявий реакцияга киришади. Бу молекулалар актив молекулалар деб аталади.

Химиявий реакцияларнинг тезлиги, афтидан, актив молекулаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлса керак. Бу Аррениуснинг илмий текширишларида ўз аксини топди. У актив молекулалар сонини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқиш мумкинлигини кўрсатиб берди:

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{E}{RT}},$$

бу ерда:  $N_1$ —актив молекулалар сони;  $N_0$ —молекулаларнинг умумий сони;  $e$ —натурал логарифмалар асоси;  $E$ —активация энергияси;  $T$ —абсолют температура;  $R$ —газ константаси.

Ўзгармас температурада актив молекулаларнинг сони ўрта ҳисобда бир хил сақланади. Молекулаларнинг қандай бўлмасин бирор реакцияга киришиши учун зарур бўлган минимал запас энергиясини шу реакциянинг ўзига хос энергетик баръери деб билиш мумкин. Актив бўлмаган молекулаларни актив молекулаларга ўтказиш учун сарфланадиган энергия активация энергияси дейилади. Бу энергия одатда ккал/мольларда ифодаланади.

Актив молекулаларнинг ортиқча энергияси турли хил формаларда намоён бўлади: актив молекулаларнинг ҳаракат тезлиги катта бўлади, молекулада атомларнинг тебраниш энергияси ортиқча бўлади ёки валентли боғланишларнинг узилишидан пайдо бўладиган электронлар бирмунча юқори энергияга эга бўлиши мумкин. Молекулаларнинг активацияси ташқи факторлар: температуранинг кўтарилиши, ультратовуш таъсири, нур энергияси ва бошқалар таъсирида юз беради. Ҳар бир реакция ўзининг активация энергияси  $E$  билан таърифланади (26-жадвал).

26-жадвал

Айрим реакцияларнинг активация энергияси

Реакциялар	$E$ , ккал/моль
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	44,4
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	43,5
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	32,0
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	26,0

Демак, химиявий реакцияларнинг тезлиги активация энергияси қийматига боғлиқ бўлиб, у нечоғлиқ катта бўлса, реакция шунчалик секин кечади.

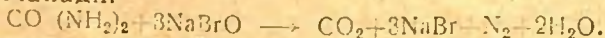
Актив молекулалар ўз ортиқча энергиясини актив бўлмаган молекулалар билан тўқнашуви натижасида сарфлаши мумкин. Лекин шу билан бир вақтда реакцияга киришаётган аралашманинг бошқа жойларида янги актив молекулалар пайдо бўлади.

Катализаторларнинг химиявий реакциялар тезлигига таъсири. Реакцияга киришадиган аралашмага катализаторлар қўшилганда химиявий реакциянинг тезлиги кескин ўзгаради. Катализаторлар табиатан анорганик ва органик, шу жумладан биологик катализаторлар — тирик организмларда синтезланадиган ферментлар бўлиши мумкин.

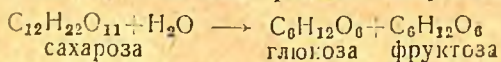
§ 38. Химиявий реакциялар тезлигини аниқлаш усуллари. Реакциялар тезлигини аниқлаш учун дастлабки моддалар концентрацияларининг ўзгариб боришини ёки улардан ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг тўпланишини кузатиш керак. Бунинг учун миқдорий анализнинг турли усулларидан фойдаланиш мумкин. Одатда умумий реакция аралашмасидан маълум вақт ораллиғида намуналар олиб текширилади.

Агар дастлабки модда ёки унинг маҳсулоти кислота-лар бўлса, уларнинг концентрацияси ўзгаришини аниқлаш учун нейтраллаш усулидан фойдаланиш мумкин; жумладан, ёғларнинг гидролизиди ҳосил бўладиган алифатик кислоталар ишқор воситасида осонлик билан титрланади. Моно- ва дисахаридларнинг концентрациясини аниқлаш учун одатда поляриметрия усулидан фойдаланилади. Полярланган нур текислигидаги бурилиш бурчагининг ўзгаришига қараб химиявий реакция тезлиги ҳақида фикр юритилади. Реакцияда равиғи маҳсулотлар ҳосил бўладиган ҳолда колориметрик усулни қўлланиш мумкин ва ҳоказо.

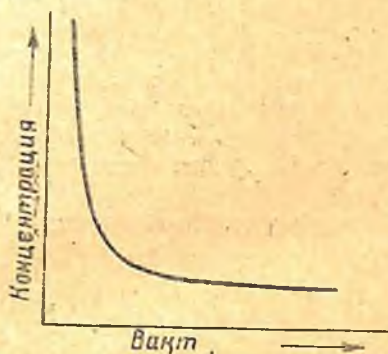
Реакция маҳсулотлари газ ҳолатидаги моддалар бўлган ҳолларда газометрик анализ усулларидан фойдаланилади; масалан, мочевинани аниқлашда ажралиб чиқадиган азот ҳажми ўлчанади:



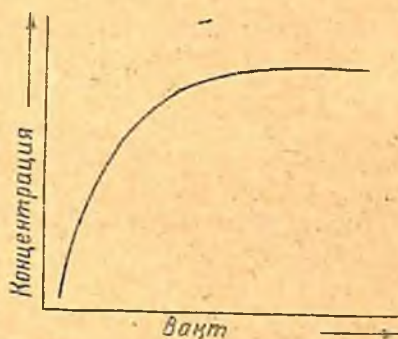
Реакция тезлигини ўрганиш учун кондуктометрик усуллар: электр ўтказувчанликни ўлчаш, кондуктометрик титрлаш ва бошқалар муваффақият билан қўлланилмоқда. Бу аниқлашларнинг натижаларига қараб дастлабки ёки ҳосил қилинган моддалар концентрацияларининг ўзгариш графигини тузиш мумкин. Масалан, қамши шакарининг гидролизиди:



Сахароза концентрациясининг ўзгариши 28-расмда график тарзда келтирилган. Эгри чизиқнинг характеридан кўришиб турибдики, сахарозанинг концентрацияси аввал тез камайиб, кейин эса динамик мувозанат ҳолатига тўғри келадиган маълум минимал даражагача аста-секин пасайиб боради.



28-расм. Гидролизда сахароза концентрациясининг вақтга қараб ўзгариши.



29-расм. Ёғ гидролизи маҳсулотлари концентрациясининг вақтга қараб ўзгариши.

Яна бир мисол — глицерин ва алифатик кислоталар ҳосил бўлиши билан давом этадиган ёғнинг гидролизидир. Алифатик кислоталар концентрацияси нейтраллаш усули билан аниқланар экан (29-расм), гидролиз процессида реакция тезлиги олдин тез ошиб бориши, кейин эса тобора аста-секин динамик мувозанат ҳолатига тўғри келганини кўрсатиб берадиган график тузса бўлади:

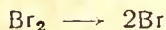
§ 39. Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси. Химиявий реакцияларни реакциянинг молекуляр белгиси ёки реакция тартибининг белгиси бўйича классификациялаш мумкин.

Бундан ташқари, мураккаб химиявий реакцияларнинг айрим турлари: параллель, кетма-кет, туташ, қайтар турлари тафовут қилинади.

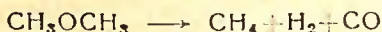
Реакциянинг молекулярлиги реакциянинг элементар актида химиявий реакцияга киришаётган молекулалар сони билан белгиланади. Реакциялар ана шу белгиси бўйича мономолекуляр, бимолекуляр ва тримолекуляр реакцияларга ажратилади. Тримолекуляр реакциялар жуда кам учрайди, чунки кўп сонли молекулалар у ёқда турсин, учта молекуланинг бир

вақтнинг ўзида бир-бири билан тўқнашуви эҳтимолдан узоқроқдир.

Мономолекуляр реакцияларга уларнинг элементар актида модданинг фақат битта молекуласи иштирок этадиган реакциялар кирази. Масалан, бром молекулаларининг диссоциланиши:



эфир буғларининг термик парчаланиши:



молекула ичидаги қайта группаланиш билан боғланган реакциялар; атом ядроларининг радиоактив парчаланиш процесслари.

Мономолекуляр реакциянинг тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$V = kc, \quad (V, 2)$$

бу ерда:  $k$  — ўзгармас температурада ана шу реакциянинг тезлик константаси;  $c$  — дастлабки модданинг аниқлаш ментидаги концентрацияси.

(V, 2) тенгламани олий математика элементларини билган ҳолда қуйидагича қайта тузиш мумкин: агар дастлабки модда миқдори  $a$  дан бир мунча вақт  $t$  ўтгандан сўнг реакция маҳсулотларининг  $x$  молекулалари ҳосил бўлди, деб фараз қилсак, демак модданинг миқдори  $a-x$  га тенг бўлади. Тезлик константаси  $k$  бўлганда вақт бирлигида ўзгарган модданинг миқдори  $k(a-x)$  га тенг бўлади, чексиз кичик вақт  $dt$  оралигида реакция тезлиги ўзгармасдан қолаверади ва чексиз кам миқдор  $dx$  маҳсулот ҳосил бўлади. Шундай қилиб

$$dx = k(a-x)dt,$$

интеграллаш йули билан олинган охириги қийматларга ўтиб

$$-\ln(a-x) + \ln a = kt$$

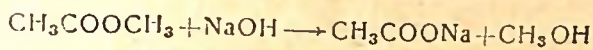
ҳосил қиламиз, бундан биринчи тартибли реакция тезлигининг константаси учун

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \text{ бўлади.}$$

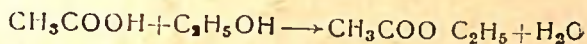
Мономолекуляр реакцияларда модданинг тенг улуши реакцияга киришиб бўлиши мобайнидаги тенг бир вақт оралиқлари шу модда турган идиш ҳажмига боғлиқ бўлмайди.

Элементар актида табиати бир хил ёки турли хил иккита молекула иштирок этадиган реакциялар бимолекуляр реак-

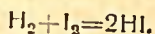
циялар жумласига киради. Масалан, мураккаб эфирларни совуллаш реакцияси:



Этерификация реакцияси: -



водород ва йоддан водород йодид ҳосил бўлиш реакцияси:

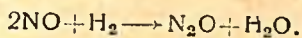


Бимолекуляр реакциянинг тезлиги  $v$  қуйидагича ифодаланади:

$$V = kc_1 c_2,$$

бу ерда:  $c_1$  ва  $c_2$  реакцияга олинган моддаларнинг ана шу вақт моментигаги концентрациялари.

Элементар воқеликда учта молекула иштирок этадиган реакциялар тримолекуляр реакциялар қаторига киради. Масалан,

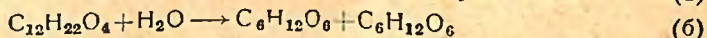
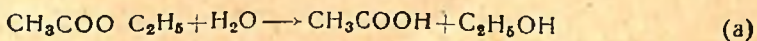


Бундай реакциялар кам учрайди. Бу реакцияларнинг тезлиги учун тенгламанинг умумий кўриниши қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$V = kc_1 c_2 c_3$$

Химиявий реакцияларнинг тартиби уларга реакция кинетикаси тенгламаларининг қандай бўлмасин бирор шакли қўлланилишига қараб белгиланади. Реакциянинг тартиби шу реакциянинг кинетик тенгламасида кўрсатилган молекулярлигига тенг бўлади.

Реакциялар ана шу белгиси бўйича биринчи, иккинчи, учинчи тартибли реакцияларга ажратилади; шуни ҳам таъкидлаш керакки, реакциянинг тартиби унинг молекулярлигига ҳамма вақт тўғри келавермайди. Сирка этил эфири ёки қамиш шакарининг сувдаги суюлтирилган эритмасининг гидролизи бунга мисол бўла олади:

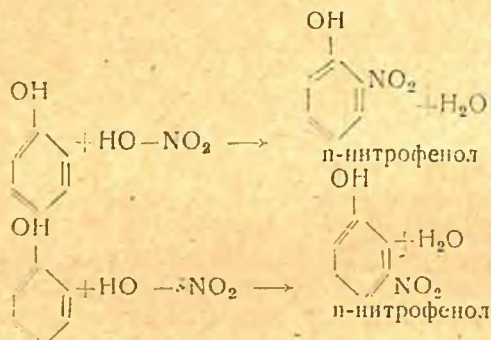


Келтирилган реакцияларда сув концентрацияси жуда кам ўзгаради ва реакциянинг тезлиги эфир (а) ёки қамиш шака-

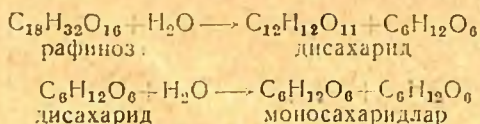
би (б) концентрациясининг ўзгаришигагина боғлиқ бўлади. Натижада бу бимолекуляр реакцияларнинг кинематикаси мономолекуляр реакцияларнинг кинетик тенгламасига тўғри келади, яъни улар биринчи тартибли реакциялардир. Шундай қилиб, реакция тезлиги тенгламасига реакцияга киришаётган биринчи даражали моддаларнинг концентрацияси кирган реакциялар *биринчи тартибли реакциялар* деб аталади. Тезлиги иккита концентрациянинг кўпайтмасига ёки концентрациялар квадратига пропорционал бўлган реакциялар эса *иккинчи тартибли реакциялар* дейилади.

Баъзи реакциялар тажрибада биринчи тартибли бўлиб кузатилса ҳам, мономолекуляр реакция бўлмайди. Бундай реакциялар *псевдомономолекуляр реакциялар* дейилади.

Реакцияга олинган модда  $A \xrightarrow{B} C$  схемаси бўйича бир вақтнинг ўзида икки хил маҳсулот ҳосил қиладиган бундай реакциялар *параллел реакциялар* деб аталади. Масалан, фенолларни нитрат кислота билан нитраллашда бир вақтнинг ўзида о- ва п-нитрофеноллар ҳосил бўлиши мумкин.

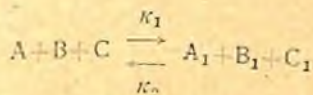


$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \dots$  умумий схема бўйича бир қатор кетма-кет босқичлар билан берадиган реакциялар *кетма-кет реакциялар* деб аталади. Бу ерда ҳар бир ҳарф процесдаги айрим босқичларни ифодалайди. Масалан, рафиноза (трисахарид) гидролизда дисахарид ҳосил қилиш босқичи орқали ўтади, дисахарид эса моносахарид ҳосил қилади:

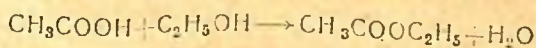


Тезлиги тўғри ва тесқари реакциялар тезлигининг айир-

масига тенг бўлган реакциялар қайтар реакциялар деб ата-  
лади.



Қайтар реакцияда, масалан, мурккаб эфир ҳосил бўли-  
шида, вақт ўтиши билан тўғри реакциянинг



тезлиги камайиб бориб, тесқари реакция тезлиги ортиб бора-  
ди. Иккала тезлик тенглашганда мувозанат ҳолат бўлади. Ана шу реакциянинг мувозанат константаси тўғри ва тесқари  
реакциялар тезлиги константаларининг нисбати билан ифода-  
ланади:

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Кўпинча қандай бўлмасин маълум бир томонга кўпроқ  
кетган реакцияларни учратиш мумкин. Масалан, реакция сфе-  
расидан реакцияда ҳосил бўлган маҳсулотни тезда чиқариб  
турилса шундай бўлади. Бунда тўғри реакциянинг тезлиги  
қайтар процесс тезлигидан анча юқори бўлади ва амалда  
охиригача боради.

Қуйидаги умумий схемага жавоб берадиган реакциялар  
туташ реакциялар деб аталади:



Бунда (а) реакция мустақил равишда борса, (б) реакция  
эса (а) реакция содир бўлгандагина бориши мумкин. Маса-  
лан, эритмадаги индиго кислород билан оксидланмайди, би-  
роқ эритмага бензой альдегид қўшилганда бензойальдегид  
оксидланади ва шу реакция билан бирга индиго ҳам-оксидла-  
ниб изатин ҳосил қилади ва кўк эритма рангсизланади. Бу  
иккала реакция учун умумий А модда кислороддир, бензой  
альдегид эса индуктор бўлиб хизмат қилади (В модда).

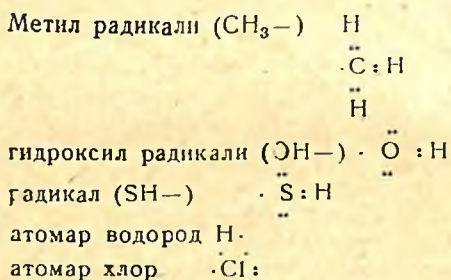
Полимерланиш, нефтнинг крекинги ва бошқа процесслар-  
нинг асосини ташкил этадиган занжирли реакциялар катта  
амаллий аҳамиятга эга.

Актив оралиқ маҳсулотлар орқали борадиган реакциялар-  
нинг занжирли механизми тўғрисидаги дастлабки тушунчани  
1904 йилда Н. А. Шилов айтган эди. Занжирли реакцияларни



Ўрганиш ишига акад. Н. Н. Семенов катта ҳисса қўшди ва шу тадқиқот ишлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлди. Тўйинмаган озод валентли актив заррачалар — озод радикаллар иштирокида бирин-кетин занжир ҳосил қилиб борадиган катта бир группа реакциялар занжирли реакциялар қаторига киради.

Радикаллар ҳозирги замон илм-фанида атом молекулалари ёки атомлар группасидан парчаланиш йўли билан олиниши мумкин бўлган беқарор актив заррачалар деб белгиланади. Масалан, баъзи озод радикалларнинг электронли формулалари қуйидаги тузилишга эга бўлади:

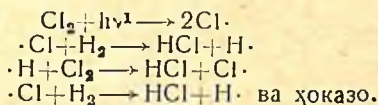


Шундай қилиб, радикаллар бирикадиган атомлар орасида химиявий боғланиш юзага келишида умумий жуфтларни ҳосил қиладиган жуфтлашмаган электронлар иштирок этиши билан характерланади. Масалан, иккита актив метил радикали  $\text{CH}_3\text{—}$  ўзаро химиявий реакцияга киришиб, осонгина бирикади ва этан  $\text{CH}_3 : \text{CH}_3$  ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ҳосил қилади.

Радикалларнинг барқарорлиги модданинг табиатига боғлиқ бўлиб, секунднинг юздан бир улуши (метил типидagi радикаллар) да ифодаланиши ёки узоқ вақт (трифенил-метил—С ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>3</sub> типидagi радикаллар) туриши мумкин. Радикалларнинг қанча вақт тура билиши, чамаси, молекула доирасида озод электронлар кўчишининг чекланган даражасига боғлиқ бўлса керак. Бу даража қанчалик кам бўлса, радикалларнинг озод туриш муддати шунчалик қисқа бўлади.

Занжирли реакцияларнинг бошланиши учун зарур бўлган озод радикалларнинг ҳосил бўлиши молекуладаги боғларнинг узилишида юз беради ва ҳамма вақт энергия сарфланиши билан боғланган бўлади. Бу энергия молекулага нур кванти (масалан, фотохимиявий реакцияда) ёки электр разряди, ё бўлмаса  $\alpha, =\beta, =\gamma$  — нурлар таъсири остида, ёхуд ташқи энергия манбаидан, шунингдек системанинг ички иссиқлик энергиясидан фойдаланиш ҳисобига киради.

Мисол тариқасида нур ютилишида кечадиган фотохимиявий реакция — хлор билан водород бирикишини олиш мумкин.



Занжирли реакция озод радикалларнинг йўқолиши натижасида: уларнинг ўзгариши (рекомбинацияси) да, идиш деворлари ёки специфик аралашмалар билан ушланиб қолишида, кам актив радикаллар ҳосил бўлиши ва бошқалар оқибатида тўхтаб қолиши мумкин.

Шундай занжирли реакциялар ҳам борки, реакциянинг айрим элементар звеноларида битта радикал бир неча янги радикалларни вужудга келтиради, булардан бир қисми янги занжирларни ҳосил қилади. Бундай ҳолларда реакция тезлиги бирдан ошиб кетади ва процесс одатда портлаш билан тугалланади. Бундай реакциялар тармоқланадиган занжирли реакциялар деб аталади (30-расм).

Баъзи биохимиявий процесслар, масалан, биологик оксидланиш процесслари ва бошқалар занжирли реакциялар типига ўтади, деб фараз қилишга асослар бор.

Биологик объектларда ўтадиган процесслар очиқ системалар деб аталадиган системалар қаторига киради. Бу системаларда ташқи муҳит билан доимо модда ва энергия алмашинуви бўлиб туради<sup>2</sup>.

Очиқ системалардаги моддалар алмашинуви турли хил метаболитларнинг узлуксиз кириб-чиқиб туришини таъминлаб беради. Бунинг натижасида тирик организмдаги бир талай реакциялар, туташ системаларда, масалан *in vitro*-да кузатиладиган, динамик мувозанат босқичига етмасдан тўғри реакцияларнинг стабил ҳолатида узлуксиз ўтади.

Юқорида кўрсатиб ўтилган боғланган, кетма-кет ва парал-



30-расм.  
Занжирли реакция схемаси.

<sup>1</sup>  $h\nu$  — бир квант нурланиш.

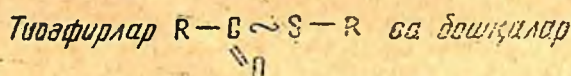
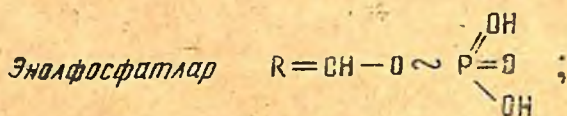
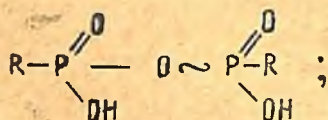
<sup>2</sup> Очиқ системалардан фарқли ўлароқ, алоҳида (туташ) системалар ҳам бор. Улар ташқи муҳит билан модда ва энергия алмашинувининг мутлақо бўлмаслиги билан характерланади. Шунингдек, ташқи муҳит билан фақат чекланган энергия алмашинуви бор ёпиқ системалар ҳам мавжуд.

лель химиявий реакциялар ҳам очик системаларда боради, бироқ биохимиявий реакциялар цикли кўрнишида, масалан углеводлар ва ёғлар алмашинувидаги трикарбон кислоталар цикли ёки мочевина синтезида Кребс цикли ва бошқаларда воқе бўладиган кўп погонали ўзгаришлар бундай реакциялар учун айниқса хосдир. Моддалар алмашинувида чизиқли, тармоқланган, циклик характердаги процесслар ўтадики, улар химиявий кинетикаси жиҳатидан оддий занжирли реакциялардан асосан фарқ қилади. Шуни ҳам назарга олиш керакки, занжирли реакцияларда кузатиладиган биохимиявий процессларда бир типдаги процесслар доимо қайтарилмайди, ҳар бир молекула бир неча турли хил реакцияларга жалб қилиниши мумкин. Ҳар бир молекуланинг химиявий ўзгаришга учрайдиган йўли тасодифан бўлади.

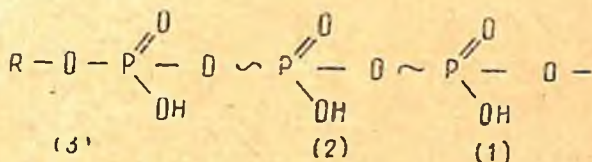
Ҳаёт процессларининг асосий критерияси биологик ва химиявий очик системалар ўртасидаги специфик тафовутлардир. Биологик системаларда ўз-ўзини тиклаш қобилияти, теварак-атрофдаги муҳит билан доимо алмашилиш, ўзаро координация бўлади.

Озод энергиянинг камайиши билан ўтадиган *экзоэргик* ва энергия ютилиши билан бирга борадиган *эндоэргик* реакциялар тафовут қилинади. Тирик организмларда биоэнергетик жиҳатдан озод энергиягина аҳамиятга эга. Биохимиявий процессларда, одатда, дастлабки моддаларда бўладиган озод энергиядан тўла фойдаланилмайди, чунки унинг бир қисми реакцияларда янгидан ҳосил бўлган бирикмаларда қолади. Масалан, турли хил органик бирикмаларнинг оксидланишидан ҳосил бўладиган озод энергиянинг кўп қисми баъзи юқори энергияли бирикмалар билан боғланиши мумкин. Бу моддалар хилма-хил специфик биохимиявий процессларда қатнашар экан «резерв» ва «транспорт» энергия формаси ролини ўтайди. Юқори энергияли бирикмаларда энергия тенг тақсимланмасдан, молекулаларнинг айрим боғланишларида концентранган ҳолда бўлади.

Бу боғларни В. А. Энгельгардт макроэргик боғлар деб атади. Фосфат кислотанинг турли хил эфирлари: полифосфатлар ва пирофосфатлар:



макроэргик боғларга бой. Гидролиз туфайли макроэргик боғлар узилганда 6 дан 12 ккал/моль гача кўп миқдорларда энергия ажралиб чиқади; масалан, барча модда алмашинувларида иштирок этадиган биологик жиҳатдан энг муҳим бирикмалардан бири бўлмиш аденозинтрифосфат кислота (АТФ)



нинг (1) ва (2) макроэргик боғлари узилганда тахминан 12 ккал/моль дан энергия ажралиб чиқади. Оддий боғ (3) узилганда эса 2,5 ккал/моль энергия ҳосил бўлади, холос.

Энергияга бой бўлган бирикмалар, яъни ўз макроэргик боғларида биохимиявий процессларни амалга ошириш учун аккумуляцияланган энергияга эга бўлган турли хил бирикмаларнинг аҳамияти ниҳоятда катта.

## VI БОБ

### КАТАЛИЗ

Катализаторлар таъсирида тезлиги ўзгарадиган реакциялар каталитик реакциялар деб аталади.

Амалий химияда асосан турли спиртли ичимликлар (брага, вино ва бошқалар) тайёрлашда, пишлоқ пиширишда, новвойликда, тери ошлашда, шунингдек узум шарбатини ачи-тиб сирка тайёрлашда ва бошқаларда химиянинг дастлабки илмий асосларини яратишдан анча олдин биологик катализаторлар (ферментлар) дан фойдаланиш қадим замонлардаёқ маълум.

XVIII ва XIX асрнинг бошларида турли органик моддаларни синтез қилиш ва парчалаш учун, масалан, этерификация (К. Шееле, 1782), дегидратлаш (Ж. Пристли, 1778) полисахаридлар гидролизи (Г. Е. Кирхгоф, 1811) ва бошқа реакцияларда биологик катализаторларгина эмас, бошқа катализаторлардан ҳам фойдаланиш тўғрисидаги кўрсатмалар химияга оид адабиётларда пайдо бўла бошлади.

Катализ ҳақидаги таълимотга рус кимёгарлари ҳам катта ҳисса қўшдилар. Масалан, М. Г. Кучеров (1871) симоб тузлари иштирокида ацетиленни суюлтирилган сульфат кислота билан гидратлаш реакциясини кашф этди; М. М. Зайцев (1877) турли органик бирикмаларни платина устида қайтарилиш реакцияларини тасвирлаб берди; Н. А. Меншуткин (1877) этерификация реакциялари тезликларини ўрганиш соҳасида классик тадқиқот ишларини олиб борди; А. М. Бутлеров (1876) сульфат кислота таъсири остида олефинларнинг ўзаро бирикиш реакциясини кашф этди ва ҳоказо.

Катализ ҳақидаги таълимот Д. И. Менделеев, Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, Сабатье, Лаангмюр, Тейлор, Михаэлис, Ментен ва шу каби бошқа йирик олимларнинг ишлари билан яна ривожланди.

Ҳар қандай уч агрегат ҳолатдаги жуда ҳам хилма-хил анорганик ва органик бирикмалар катализаторлар бўла олади.

Реакцияда иштирок қилиб реакциядан сўнг химиявий ўз-

гармай қоладиган турли моддалар таъсирида реакция тезлигининг ўзгариши катализ дейилади.

Реакцияга киришаётган системага қатализатор қўшилганда химиявий процесс тезлашса, мусбат катализ, реакция секинлашса, бу ҳодиса манфий катализ деб аталади. Агар химиявий процесда ҳосил бўлган катализатор реакцияни тезлаштирса, бундай реакция аутокаталитик реакция дейилади (масалан, аутоксидация процеслари ва бошқалар). Ҳодисанинг ўзи эса аутокатализ деб аталади.

**§ 40. Катализ турлари.** Турли хил каталитик реакцияларни *гомоген, гетероген ва микрогетероген* каталитик реакцияларга бўлиш расм бўлган.

Гомоген катализда реакцияга киришаётган моддалар ва катализатор газ ёки суюқ гомоген (бир хил) системани ҳосил қилиб, реакция бир фазада бўлади. Бу ҳолда катализатор реакцияга киришаётган бутун система бўйлаб баравар тақсимланган бўлиб, катализатор таъсир қилаётган моддалар, катализатор ва улар жойлашган муҳит орасида ажраллиш сатҳи бўлмайди. Реагентлар билан катализатор одатда ион ёки молекула ҳолатида бўлади.

$\text{SO}_2$  ни газсимон азот оксидлари ёрдами билан  $\text{SO}_3$  га оксидланиш ёки мураккаб эфирларни совунлаш процеслари, шунингдек оз миқдор кучли кислота ёки ишқорлар ва бошқалар иштирокидаги дисахаридлар гидролизи гомоген катализга мисол бўла олади.

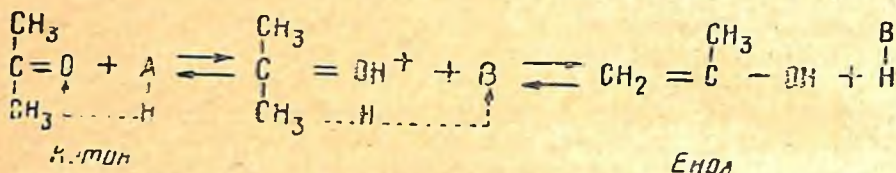
Кўпчилик тадқиқотчилар гомоген катализ механизмини тушунтириб берадиган асосий назария оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиши назарияси деб ҳисоблайдилар.

Гомоген катализнинг кўпгина ҳолларида аниқ текшириш усуллари (спектрал анализ) дан фойдаланган ҳолда бундай оралиқ бирикмаларни аниқлаш мумкин бўлади. Бу эса юқоридаги фикрни экспериментал тасдиқи бўлади.

Эритмалардаги гомоген катализ кўпинча водород ва гидроксил ионларининг таъсирида пайдо бўлади, аини вақтда улар концентрациясининг ортиши реакция тезлигининг тахминан пропорционал равишда кўпайиши билан боради.

Гомоген катализда оралиқ бирикмаларнинг ҳосил бўлиши билан бир қаторда ионо-диполь ўзаро таъсирланиш ёки водород боғлар ҳосил қилишга сабаб бўлган ионлар ва молекулаларнинг жуда қисқа муддатли бирикиши ҳам маълум роль ўйнаши мумкин. Бундай ўзаро таъсирланишларда реагент молекулаларининг полярилиши юз бериб, шу туфайли уларнинг реакцияга қобилияти ўзгариши керак. Масалан, ҳозирги замон нуқтан назардан протон ажратиб, чиқариш қобилиятига эга бўлган модда — кислота, протон бириктирадиган модда

эса — асос ҳисобланади. Кислота-асосли катализда кислота протонини субстрат молекуласига беради. Бу — субстрат боғланишларининг жойлашиши ва характерининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган ички молекуляр ўзгаришига, кейин эса молекуланинг бошқа участкасидан протон ажралиб чиқиб, боғланган асосга бирикishi билан боради. Масалан, кетонларнинг енолланиш реакциясида:



бу ерда: А — кислота, В эса — асос.

Гомоген катализда металл ионлари катализаторлар сифатида ҳам хизмат қилиши мумкин. Металл ионларининг каталитик таъсир механизми уларнинг валентлигининг вақти-вақти билан ўзгариб туришидан иборат.



Масалан, оксидланиш-қайтарилиш процессларидаги катализда; металл ионлари занжирли реакциянинг бошида радикаллар ҳосил бўлишини юзага келтириб, реакцияни тезлаштириши мумкин; ана шу металл ионининг активлигига қараганда бир қадар катта активликка эга бўлган комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин ва ҳоказо.

Гетероген катализ икки фазанинг чегара сатҳида, яъни реакция-катализатор юзасида боради. Бу реакциялардаги катализатор системанинг мустақил фазасидан иборат. Реакцияга киришаётган моддалар билан катализатор ўртасида чегара сатҳлари мавжуд, масалан, суюқликдаги қаттиқ модда, газдаги суюқ модда ва ҳоказо. Коллоид эритмаларда, эмульсияларда, осилмаларда бўлиб ўтадиган катализ гетероген катализ қаторига киради.

Қаттиқ катализатор иштирокида углерод (II)-оксид ва водороддан спирт олиш, металл оксидлари иштирокидаги борадиган дегидрогенизация, дегидратация процесслари, платина иштирокидаги водород пероксиднинг парчаланиш реакцияси ва бошқалар гетероген катализга мисол бўла олади.

Гетероген катализ тўғридан-тўғри катализатор сатҳида ўтгани учун; табиийки, сатҳнинг ҳамма хоссалари, яъни унинг

катта-кичиклиги, сатҳ қаватининг химиявий таркиби, тузилиши ва ҳоказолар катализаторнинг активлигида муҳим роль ўйнайди. Масалан, спиртни дегидрогенлаш каби бир қадар содда бўлган гетероген каталитик процесслар ҳам бир неча босқичда ўтади:

- 1) реагентларнинг актив катализатор сатҳига яқинлашуви;
- 2) реагент молекулаларининг актив марказларда адсорбланиши ва ориентацияси; 3) молекулалардаги боғларнинг деформацияси; 4) активланган молекулаларнинг химиявий ўзгариши; 5) десорбция ва реакция маҳсулотларининг катализатор сатҳидан чиқиб кетиши.

Катализаторлар реагентлар билан кўп марталаб бирикмиш хоссасига эга, шунинг учун оз миқдор бўлган катализатор кўп миқдор реагентларни ўзгартира олади. Буни катализдаги реакцияларнинг занжирли механизми тасдиқлаб беради.

Каталитик процесслардан саноатда кенг фойдаланилади. Катализаторларнинг органик бирикмалар ишлаб чиқаришда қўлланилиши хилма-хилдир (спиртлар, альдегидлар ва бошқаларни олишда, шунингдек мотор ёқилғиларни олишда, нефтни крекинглаш процессларида, маргарин ва бошқа озиқ-овқат саноати маҳсулотларини ишлаб чиқаришда, гидрогенизация процессларида ва ҳоказо).

Турли биологик организмларда юз берадиган ҳаёт фаолият процессларини ўрганишда жуда кўп турли-туман биохимиявий реакцияларни таъминлаб берадиган катализаторлар-ферментларга ҳам катта эътибор берилади.

Микрогетероген катализ ферментатив процесслар билан боғлангандир.

Ҳайвонлар ва ўсимликлар дунёсида барча химиявий процесслар қатъий ихтисослаштирилган функциялардан иборат бўлган оқсил модда-ферментлар билан характерланади. Оқсиллар, шу жумладан ферментлар ҳам псевдоколлоид эритмалар ҳосил қилади, бу эритмалар заррачаларининг катта-кичиклигига кўра коллоид эритмалар жумласига киради. Псевдоколлоид эритмалар бошқа бир қанча хоссалари жиҳатидан (масалан, оқсиллар билан эритувчи ўртасида чегара сатҳи бўлмайди) аксинча, чин эритмаларга ўхшашдир. Ферментацион процесслар бораётган эритмаларда фазалар ўртасида чегара сатҳи бўлмагани учун муҳит типик гетерогенли бўлмайди. Шунинг учун ферментлар иштирокида борадиган процесслар микрогетероген катализ қаторига киритилади.

Ферментлар специфик оқсиллар бўлиб, тирик организмларнинг барча хужайра ва туқималар таркибига киради. Улар тирик организмларнинг ҳаёт фаолияти учун турли хил ва шу билан бирга энг зарур модда ўзгаришларини амалга ошириш хусусиятига сабаб бўлади. Бу ўзгаришларга

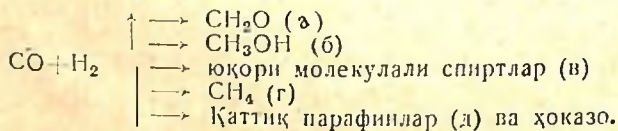


оқсиллар, ёғлар ва углеводларнинг ҳазм бўлиш процессларини, организм хужайраларига сўриладиган озиқ моддаларидан фойдаланиш, ҳаёт фаолиятининг барча кўринишлари учун керак бўлган химиявий энергияни ажратиб бериш, туқималарнинг кислород сингдириши ва бошқа бир қатор процессларни киритиш мумкин. Ферментлар моддаларни парчалабгина қолмай, балки организмда содир бўладиган жуда кўп турли хил бирикмаларни ҳам синтез қилади.

**§ 41. Катализаторларнинг асосий хоссалари.** Катализаторларнинг энг муҳим хоссаси реакция мувозанат константасининг қийматиغا таъсир қилмаслигидир. Шу муносабат билан катализатор мувозанатни ўзгартирмай, мувозанат ҳолатига етиш тезлигини ўзгартиради, холос. Шунинг учун мувозанатдаги системада катализатор бўлганда ҳам бўлмаганидагига қараганда кўп миқдорда реакция маҳсулоти олиб бўлмайди.

**Катализаторларнинг специфик танлаб таъсир этиши.** Каталитик реакцияларни текширишлар шунни курсатдики, катализаторлар реакцияга киришадиган моддалар билан вақтинча оралиқ бирикмалар ҳосил қилади. Катализатор самарали таъсир этиши учун унда реагентга нисбатан химиявий ўхшашлик бўлиши керак. Шу борада катализаторлар специфик танлаб олиш хусусиятига эга. Бу — айниқса ферментларда рўй-рост намоён бўлади. Ҳар бир фермент маълум субстратга ёки унинг чекланган миқдорига, ё бўлмаса модда молекуласидаги химиявий боғнинг маълум типига таъсир этади, масалан, сахароза ферменти сахарозадаги глюкоза билан фруктоза ўртасидаги глюкозид боғини узади, трисахарид молекуласидаги худди шу боғни рафинозлар узиб, дисахарид-мелибиоза ва фруктоза ҳосил қилади ва ҳоказо. Баъзи системалар бир неча йўналишларда реакцияга киришиши ҳам мумкин, бироқ катализаторлар улардан бир йўналишда кетаётган процесснигина тезлаштиради.

Углерод (II)-оксид билан водород ўртасидаги реакцияда катализаторларнинг специфик танлаб олиш хусусияти мисол тариқасида хизмат қилиши мумкин:



Масалан, мис катализатори иштирокида ва 300—400 атм. босимида метил спирт ҳосил қилинади (б); агар худди шу шароитларда ишқор қўшилса, юқори молекуляр спиртлар олиш мумкин (в); 250°C да никель иштирокида нормал босимда метан ҳосил бўлади ва ҳоказо.

Бу масала назарий нуқтаи назардан ҳали унча аниқланган эмас. Маълумки, бир системада бир неча вариант реакция маълум бўлса, энг кам активация энергия талаб қиладиган реакция биринчи бўлиб ўтади.

Катализаторларнинг танлаб таъсир этиши молекуладаги атомлар орасидаги масофа билан катализатор сатҳидаги актив марказларга тўғри келишига боғлиқ бўлса керак.

**Активация энергиясининг пасайиши.** Химиявий реакцияларнинг тезлиги актив молекулаларнинг тўқнашишлар сонига боғлиқдир. Бундай тўқнашишлар тезлиги актив молекулаларнинг мавжуд бўлиш муддати ва уларнинг концентрацияси билан боғланган.

Каталитик процесслар асосан реакцияга киришадиган модда билан катализатор ўртасида оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиши босқичлари орқали ўтади, бу эса ўз навбатида химиявий реакция тезлигининг ошиб бориши билан бирга давом этади. Реакция тезлиги анча паст энергетик даражада бораётган янги реакциянинг йўналишини ўзгариши билан ортиб бораётган молекулаларга боғлиқ.

Умуман катализаторлар иштирокида, хусусан ферментлар иштирокида борадиган реакциялар активация энергияси  $E$  ни кам талаб қилади:

1) катализаторларсиз реакцияларда:

$$E = 45\ 000 - 30\ 000 \text{ кал/г-моль,}$$

2) каталитик реакцияларда:

$$E = 30\ 000 - 16\ 000 \text{ кал/г-моль,}$$

3) ферментатив реакцияларда:

$$E = 12\ 000 - 8\ 000 \text{ кал/г-моль.}$$

Буни схема билан ифодаласа бўлади (31-расм). Катализатор бўлмаганда активация энергияси  $E_1$  га тенг бўлган реакциянинг умумий ҳолини кўриб чиқамиз.



активация энергияси  $E_1$  бўлади.

Қ катализатор бўлганда кетма-кет иккита реакция боради



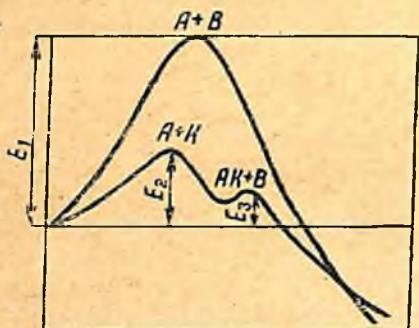
Бу реакциянинг активация энергияси  $E_2$  (а) реакциянинг активация энергиясидан анча паст ( $E_2 < E_1$ )



бу реакциядаги активация энергияси  $E_3$   $E_1$  ва  $E_2$  дан паст, яъни  $E_3 < E_2$  бўлади.

Шундай қилиб,  $K$  катализатори иштирокида процесс  $AK$  оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан боради. Бу процесснинг энг муҳим афзаллиги шундаки, (б) ва (в) реакциялардаги активациянинг жаъми энергияси (а) реакцияникидагига қараганда пастроқ, яъни

$$E_2 + E_3 < E_1.$$



31-расм. Реакциянинг катализатор иштирокида ва катализаторсиз борадиган активация энергияси даражаси.

Модомики шундай экан, реакциянинг каталитик йўли энергия нуқтаи назардан анча қулайдир.

Қўпчилик биохимиявий процесслар бир қанча кетма-кет таъсир этувчи катализаторлар (ферментлар) иштирокида ўтади ва, бинобарин, реакция кўп поғонали характерда бўлиб, умуман олганда эса процесс катта тезлик билан ўтади.

Каталитик процессларда активация энергиясининг пасайиш сабаблари ҳали кўп жиҳатдан аниқланган

эмас. Бироқ, умуман олганда катализатор реакцияни, катализаторсиз реакциясига қараганда бошқа йўлдан олиб боради. Шунинг учун биринчи ҳолда активация энергияси иккинчи ҳолдаги активация энергиясидан кескин фарқ қилиши мумкин.

**Катализатор дисперслигининг таъсири.** Гомоген катализда процесснинг тезлиги катализатор концентрациясига пропорционалдир. Гетероген катализда эса *катализатордаги солиштирма сатҳнинг* қиймати муҳим аҳамиятга эга. Солиштирма сатҳ қиймати дисперслик даражасига боғлиқ бўлгани учун унинг ўзгариши катализатор активлигига, баъзан эса реакциянинг қандай йўналганлигига ҳам кескин даражада таъсир қилади.

Масалан, платинадаги каталитик активликнинг ошиши катализатор сатҳининг катталашishiга боғлиқ: платина сим < платина порошоги < қайтарилган платина < коллоид платина (платина золи). Бу хосса бошқа қаттиқ катализаторларга ҳам тааллуқли бўлиб, уларда ҳам дисперслик даражаси ошган

сарн активлиги ортиб боради. Лекин бундай боғланишнинг маълум чегараси бор. Дисперслик бу чегарадан ўтган сарн катализаторнинг активлиги пасаяди, чунки системанинг гетерогенлиги йўқолади.

§ 42. Катализга таъсир кўрсатадиган факторлар. Каталитик процессларга таъсир этадиган факторлар моҳият эътибори билан химиявий реакция тезлигига таъсир этувчи факторлардир.

*Температуранинг таъсири.* Температуранинг кўтарилиши каталитик процессларнинг тезлигини оширади, шунингдек реакциянинг йўналишига ва катализаторларнинг активлигига таъсир кўрсатади. Ҳар бир катализатор ўз хоссасига кўра, маълум бир аниқ температурада у катализлайдиган реакцияда максимал активлик кўрсатади.

Катализаторлар таъсирининг оптимал шароитларини ўзгартирадиган температуранинг кўтарилиши ёки пасайиши активлигига ҳалокатли таъсир кўрсатади. Бу аввало ортиқча пссиқликнинг чиқиб кетиши зарур бўлган экзотермик процессларга, шунингдек ўзининг оқсилли табиатига кўра температура ўзгаришларига жуда сезгир бўлган биологик катализаторлар — ферментларга тааллуқлидир.

*Босим таъсири.* Баъзи каталитик реакцияларнинг тезлиги босим ўзгариши билан ўтадиган процессларда анчагина ўзгаради. Кўпчилик каталитик реакциялар нормал босим шароитларида умуман бўлиб ўтмайди (юқори молекулали спиртлар синтези ва бошқалар). Босим ортиши билан реакцияга киришаётган молекулаларнинг эффектив тўқнашувлар сони ортиб, тезлиги ошадиган химиявий процесслар ҳам маълум.

*Эритувчилар таъсири.* Эритмалардаги каталитик процессларнинг тезлиги эритувчининг табиатига қараб кескин ўзгариб туриши мумкин. Ҳозирги пайтда эритувчининг тезлаштирувчи ёки секинлаштирувчи таъсирига оид умумий назария бўлмаса ҳам, эритувчининг асосий роли реакцияга киришаётган молекулаларнинг реакцияга бирмунча қобилиятли молекулаларга айлантиришдан иборат, деб ҳисобланади. Масалан, эритувчининг қутбли молекулалари реакцияга киришаётган молекулаларнинг бирмунча активлаштирилган формага ўтиш тезлигини ошириши мумкин.

*Активаторлар ва ингибиторлар таъсири.* Кўпинча катализаторлар таъсири уларнинг активлигини сусайтирадиган ёки, аксинча, активлигини стимулловчи баъзи моддалар таъсири билан боғлангандир. Биринчи группа моддалар *ингибиторлар* деб, иккинчиси — *активаторлар* деб аталади. Активаторлар асосан металл оксидлари, баъзи тузлар, турли хил элементлар (Cl, Br, I ва бошқалар); H<sub>2</sub>S, HF, PH<sub>3</sub> гидридлари

ва бошқалар; олтингургурт, селен, фосфор оксидлари ва ҳоказолар ҳам бўлиши мумкин.

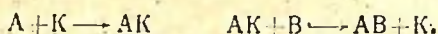
Бундан ташқари, шундай моддалар ҳам борки, улар катализатор сатҳида адсорбланиб, унинг таъсирини бутунлай тўхтатиб қўяди, гўё катализаторларни заҳарлайди. Бу моддалар (мишьяк, цианид кислота, сулема ва бошқалар) *каталитик заҳарлар* деб аталади.

**§ 43. Катализ назариялари.** Катализ механизминини тушунириш учун кўпдан-кўп хилма-хил назариялар тавсия этилган.

Ҳозирги вақтда кўпгина назариялар бир-бирини тўлдиради деб ҳисоблаш мумкин, шунинг учун ҳам улар ичидан катализ механизми ҳақидаги таълимотда асосий йўналишларни акс эттирадиган назарияларни: 1) оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиш назарияси; 2) адсорбцион назария; 3) электрон назариясини кўриб чиқиш мумкин, холос.

**Оралиқ бирикмалар назарияси.** Оралиқ бирикмалар назариясининг мазмуни шундаки, катализатор иштирок этаётган реакцияда реагентлар билан беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилишда актив қатнашади. Бундай бирикмалар пайдо бўлиши натижасида химиявий процесснинг активация энергияси пасаяди.

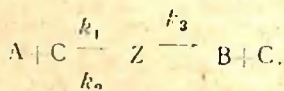
*K* катализатор иштирокида бўлиб ўтадиган умумий процесс  $A + B \rightarrow AB$  ни қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Тенгламалардан кўриниб турганидек, катализатор беқарор бирикма *AK* ни ҳосил қилади.

Гомоген каталитик процесснинг тезлиги оралиқ бирикманинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши тезлигига боғлиқ бўлади.

С катализатор таъсирида *Z* оралиқ бирикма ҳосил бўлиши билан борадиган  $A \rightarrow B$  реакцияда оралиқ модданинг мавжуд бўлиш давомлигиининг иккита охириги имкониятини кўриб чиқамиз. Реакцияни қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



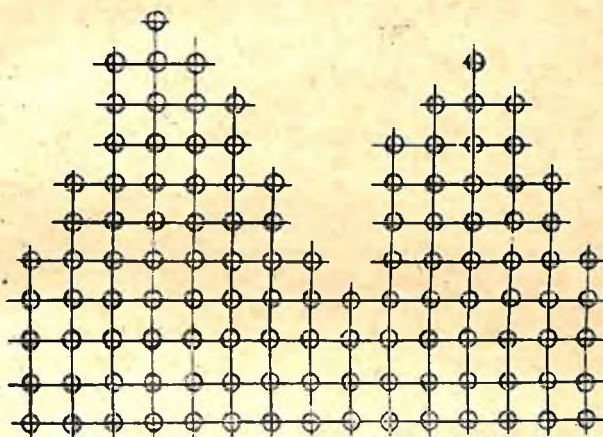
бунда процесснинг тезлиги ва йўналиши реакциялар тезлигининг константалари  $k_1$ ,  $k_2$  ва  $k_3$  га боғлиқ бўлади.

$k_2 \gg k_3$  деб фараз қилайлик, демак *Z* нинг *A* ва *C* компонентларга ажралиш тезлиги оралиқ бирикманинг реакциянинг, сўнгги маҳсулоти *B* га айланиш тезлигига қараганда анча

кўп бўлиб, каталитик реакциянинг тезлиги жуда кам бўлади.

$Z$  мавжуд бўлиш давомлигининг иккинчи чегараси  $k_3 \gg k_2$  бўлиб, оралиқ бирикманнинг охири маҳсулотга катта айланиш тезлиги билан таърифланади ва каталитик реакция жуда катта тезлик билан ўтади. Кўпчилик каталитик процесслар ўртача тезлик билан бориши амалда аниқланган.

Гетероген катализда оралиқ бирикмалар катализаторнинг сатҳида ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган катализатор-субстрат комплексида субстрат заррачаларининг структураси баъзи ўзгаришларга (деформацияга) учраб, айрим химиявий боғланишларнинг заифлашиши ва бунинг натижасида энергетик барьернинг камайиб кетиши билан давом этади, бу бир қадар тез ўтадиган химиявий реакциянинг пайдо бўлишига сабаб бўлади.



32-расм. Катализаторнинг актив марказлари.  
Катализатор сатҳининг ён томондан кўриниши  
(Тейлордан).

**Катализнинг адсорбцион назарияси.** Катализнинг адсорбцион назариясига асосан, реакцияга киришадиган моддаларнинг молекулалари катализатор заррачаларида адсорбиланганда химиявий процесснинг тезлиги ошади, чунки бунда реакцияга киришаётган моддалар концентрацияси ошиб, уларнинг эффектли тўқнашиш имкони кўпаяди, шунингдек адсорбиланган молекулаларнинг деформацияланиши натижасида уларнинг реакцияга қобилияти ортади.

Ҳозирги вақтда адсорбцион назарияда катализатор сатҳининг бир хил бўлмаслигига катта аҳамият берилди. Ҳар

қандай қаттиқ сатҳ бир хилда текис бўлмаслиги аниқланган, масалан ҳатто яхши силлиқланган ялтироқ мис ёки қумуш сатҳида ҳам  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  см чамаси дўнг жойлари ва қирралари бўлади.

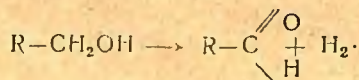
Қаттиқ катализаторларнинг сатҳи текис бўлмагани учун эркин сатҳ энергияси ҳам тенг тақсимланмайди; масалан, мис купороси кристалли водород сульфиднинг спиртдаги эритмасига туширилганда аввало кристалл бурчаклари ва қирраларининг мис сульфиди ҳосил бўлиши ҳисобига қорайиши кўрилади. Баъзи катализаторларни специфик заҳарлар билан заҳарлаш учун катализаторнинг бутун сатҳини заҳарнинг мономермолекуляр қавати билан қоплаш учун керак бўлган миқдордагига қараганда жуда кам миқдорда етарлидир.

Бу катализатор барча сатҳининг активлигини эмас, балки актив марказ ёки актив чўққилар деб ном олган айрим участкаларигина актив эканлигини кўрсатади. Бу марказлардаги моддаларнинг адсорбиланишини электростатик майдоннинг бир хил бўлмаслиги билан изоҳланади. Тейлор тавсия қилган катализаторнинг ён томони схемасидан фойдаланилганда бунни осон тасаввур этса бўлади (32-расм).

32-расмдан кўриниб турибдики, қаттиқ модданинг сатҳдан чуқурроқда жойлашган атомлари мувозанатлашган бўлиб, периферияда ва айниқса катализатор сатҳининг ғадир-будур жойларидаги дўнгларида жойлашган атомлардан фарқ қилиб, эркин куч майдони бўлмайди. Актив марказлар сатҳ бўйлаб турли масофада жойлашиши мумкин, айти вақтда оптимал масофада жойлашган марказлар энг кўп адсорбирлаш қобилиятига эга (яъни улар энг кам активация энергиясини талаб қилади) бўлади. Адсорбцияда сатҳнинг бундай участкаларидан кейин бирмунча кам актив бўлган бошқа участкалари бўлади, бироқ бунда адсорбция анча кам интенсивлик билан ўтади.

Ҳозир кўпчилик тадқиқотчилар адсорбцион катализ механизмини тушунтиришда деформацион процессларга муҳим аҳамият бермоқдалар. Актив сатҳлар таъсирида адсорбиланадиган модда молекулалари ўзгариши (деформацияси) тўғрисидаги фикрни Е. Митчерлих, кейин А. И. Ходнев айтган эди. Д. И. Менделеев эса бу фикрни батафсил ишлаб чиққан эди.

Бу назариянинг моҳиятини мис катализаторида спирт де-гидрогенланиб альдегид ҳосил бўлиш мисолида кўрсатиш мумкин:



Спирт молекулалари мисга адсорбланганда ОН-группалари мис сатҳидаги атомларга ориентирланади. Спиртнинг гидроксил группаси деформацияси юз бериши фараз қилинади, яъни катализаторнинг актив марказлари таъсирида О—Н ўртасидаги боғланиш узилиб, водород атоми соф ҳолда ажралади, молекула эса яна бир атом водород йўқотиб, катализатор сатҳидан альдегид ҳолида десорбциланади.

Реакцияга киришаётган модда молекуласи адсорбланганда катализаторда камиди иккита нуқтаси билан фиксацияланади, бунинг натижасида актив марказлар ўртасида деформация ёки боғлар чўзилиши, ё бўлмаса, қайтадан тақсимланиши содир бўлади, деб ҳисобланади. Адсорбцияланган молекулаларнинг деформация қиймати катализатор марказларининг ўртасидаги масофа билан боғланади (А. А. Баландин), чунончи масофа кўпайиши билан таранглашиш кучаяди ва молекулалар тезроқ диссоциланади.

**Ферментларнинг актив марказлари.** Техник катализаторларга ўхшаб ферментлар ҳам гетероген каталитик актда бутун молекуласи билан эмас, балки ферментларнинг актив марказлари номини олган маълум участкалари билан иштирок этади, холос.

Ҳозир ферментларни оддий ва мураккаб ферментларга бўлиш расм бўлган. Биринчилари фақат оқсил табиатли ферментлардир. Иккинчилари эса оқсилдан ва оқсилмас компонентлар — турли хил витаминлар, нуклеотидлар, геминлар, металл атомлари ва бошқалардан ташкил топган. Мураккаб ферментларнинг оқсилмас компонентлари *простетик группа*лар ёки *коферментлар* деб аталади.

Ферментларнинг актив марказлари билан каталитик процессга учрайдиган субстрат молекулалари ўртасидаги ўзаро таъсири белгилаб берадиган кучлар жуда хилма-хил бўлиши: масалан, химиявий, ковалентли, электростатик боғлар, шунингдек водород боғлар ва ван-дер-ваальс кучлари бўлиши мумкин.

Мураккаб ферментларда актив марказлар функциясини асосан простетик группалар ўтайди, булар йўқолганда ферментлар ўз активлигидан ҳоли бўлади. Бироқ шу билан бирга оқсил компонентни ҳам молекуласининг айрим участкалари билан ферментатив фаолиятнинг эффективлигига ва спецификлигига таъсир қилади.

Оддий ферментларда актив марказлар оқсил молекуласи структурасидаги аминокислоталар қолдиқларининг ўзига хос равишда жойлашиши ҳисобига ҳосил бўлади. Бундай аминокислота қолдиқларига цистеиннинг SH-группасини; сериннинг ОН-группасини, гистидиннинг имидазол ҳалқасидаги —



NH-группани киритиш лозим, шунингдек аспаригин ва глутамин аминокислоталарининг карбоксил группаларига, триптофаннинг индоль группасига ва бошқаларга ҳам бирмунча аҳамият берилади. Актив марказлар фаолиятининг табиати ва механизми тўғрисидаги масала катта диққатга сазовор бўлса ҳам, афсуски, бу ҳақда бизнинг маълумотларимиз ҳозирча чеклангандир. Ферментлардаги актив марказлар сони, одатда, анча чекланганлиги аниқланган. Масалан, кўпчилик ферментларда (трипсин, химотрипсин, карбоксиполипептидаза ва бошқалар) 1 дан 3—4 гача (уреаза) актив марказ бор. Айрим ферментлардагина уларнинг сони кўп (холинэстеразада ва бошқаларда 20 дан 100 гача) бўлади.

Бундан ташқари, бир қанча маълумотларга қарағанда энг актив марказларда бир-биридан алоҳида жойлашган ва турли хил қутбли ёки ионли табиатга (мусбат ёки манфий зарядланган участка) эга бўлган камида иккита участка бор деб тахмин қилишга тўғри келади. Актив марказларнинг бундай биофункционаллиги, афтидан, уларнинг тузилишидаги муҳим хусусиятлардан бири бўлса керак.

**Катализнинг электрон назарияси.** Катализ механизмининг электрон назарияси энг замонавий бўлса ҳам ҳали етарли даражада ишлаб чиқилмаган. Л. В. Писаржевский ходимлари билан биринчи бўлиб катализаторнинг каталитик активлигини металлнинг озод электронлари белгилаб беради, деган фикрни айтди.

Металлар ёки уларнинг оксидлари катализаторлигида борадиган процесслар учун катализнинг электрон назарияси принципи шундан иборатки, катализаторнинг электрик хоссалари адсорбиланган ёки ориентирланган молекулаларнинг коваленти ёки электр валентли боғларига таъсир этиб, уларнинг деформациясига сабаб бўлади, бунинг натижасида боғлар қайтадан тузилиб, янги маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Органик катализни (Ф. Ф. Волькенштейн, 1956) электрон назария позицияларидан изоҳлаш мураккаб бўлиб, мазкур қўлланманинг вазифасига кирмайди.

Фан ривожланишининг ҳозирги замон босқичида катализ назарияларининг биттасини ортиқча баҳолаш анча қийин, улар бир-бирига қарши турнишдан кўра кўпроқ бир-бирини тўлдиради.

# ИККИНЧИ ҚИСМ

## КОЛЛОИД ХИМИЯ

І БОБ

### КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР, УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ОЛИШ УСУЛЛАРИ

§ 1. Коллоидлар ҳақида тушунча. Кимёгар Франческо Сельми 1845 йилдан оқ турли хил эритмаларнинг хоссаларини текширар экан, зардоб билан қон плазмаси, лимфа ва шу каби бошқа биологик суюқликлар ўз хоссалари жиҳатидан одатдаги чин эритмалар хоссаларидан кескин фарқ қилишини аниқлади ва шу сабабдан бундай суюқликларни псевдоэритмалар деб атади.

1861 йилдан бошлаб инглиз олими Томас Грэмнинг бу соҳада олиб борган кейинги тадқиқотлари шунини кўрсатдики, тез диффузияланадиган ва ўсимлик ҳамда ҳайвон мембраналаридан ўтайдиган баъзи моддалар осон кристалланади; бошқалари эса ёмон диффузияланиб мембраналар орқали ўтмайди ва кристалланмасдан аморф чўкмалар ҳосил қилади. Грэм биринчи моддаларни кристаллоидлар деб, бошқаларни эса коллоидлар (грекча kolla — елим ва eidos — кўриниш демакдир) ёки елимсимон моддалар деб атади.

Хусусан, аморф чўкмалар ҳосил қилишга қобилияти бор моддалар, масалан, альбумин, желатин, гуммиарабик, темир, алюминий гидроксидлари ва баъзи бошқа моддаларни ош тузи, магний сульфат, қамиш шақари ва шу каби кристаллик моддаларга қараганда сувда секин диффузияланиши аниқланди.

27-жадвалда 18°C да баъзи кристаллоидлар ва коллоидлар учун диффузия коэффициентлари D келтирилган.

27-жадвалдан кўриниб турибдики, молекуляр оғирлик билан диффузия коэффициенти ўртасида тесқари боғланиш бор.

Бундан ташқари, кристаллоидларда, молекулалари (мицеллалари) нинг размери катта бўлгани учун секин диффузияланадиган ва мембранадан ўтмайдиган коллоидлардан фарқли ўлароқ, фақат тез диффузияланибгина қолмасдан, яхши диализланиши, яъни мембранадан ўтиш хусусияти ҳам аниқланди<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Мембраналар сифатида ҳўкиз пуфаги, коллоидий пардаси, целлофан, мис ферроцианиддан ясалган парда ва ҳоказолар ишлатилади.

Баъзи кристаллоидлар ва коллоидларнинг диффузия коэффициентлари

Кристаллоидлар	Молекуляр оғирлик	$D, \text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^7$	Коллоидлар	Молекуляр оғирлик	$D, \text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^7$
Глюкоза	180	57,0	Пепсин	35 000	7,0
Раффиноза	504	35,5	Тухум альбумини	45 000	5,9

Грэм ўзи ўтказган кузатишларига асосланиб, барча моддаларни кристаллоидларга ва коллоидларга бўлиш мумкинлигини аниқлади.

Киев университетининг профессори И. Г. Боршчов (1869) химиявий моддаларни бундай кескин фарқ қилишга қарши чиқиб, кўрсатиб ўтилган моддалар ўртасида, масалан, ўша моддалар кристаллик панжарасининг тузилишида маълум ўхшашликлар борлиги ҳақида фараз қилиб айтди. Бу қонда кейинчалик рус олими Веймар тадқиқотлари билан тасдиқланди. У бир моддада шароитга қараб коллоидлар ёки кристаллоидлар хоссалари намоён бўлиши мумкинлигини исботлаб берди; масалан, совуннинг сувдаги эритмаси коллоид хоссаларига эга бўлиб, совун спиртда эритилганда эса чин эритма хоссаларини намоён қилади. Худди шунга ўхшаш кристаллик тузлар, масалан, ош тузи сувда эритилганда чин эритма, бензолда эритилганда эса коллоид эритма ҳосил қилади ва ҳоказо; коллоид хоссаларига эга бўлган гемоглобин ёки тухум альбуминини кристаллик ҳолатда олиш мумкин. Ҳозир ҳар қандай моддани коллоид ҳолида ҳосил қилиш мумкин.

Д. И. Менделеев ҳар қандай модда муҳит шароити ва табиати қараб коллоид хоссаларига эга бўлиши мумкин, деб ҳисоблар эди.

Шундай қилиб, моддаларни иккита алоҳида синфга—кристаллоид ва коллоидларга ажратишга асос йўқ. Моддаларни коллоид ёки кристаллоид ҳолати тўғрисида фикр юритиш мумкин. Модданинг коллоид ҳолати деганда унинг маълум даражада майдаланганлиги ёки дисперслиги ва коллоид заррачаларнинг эритмада осилма ҳолатида бўлиши тушунилади.

Коллоид химия гетероген юқори дисперс ва юқори молекуляр системаларнинг физик-химиявий хоссаларини ўрганган фандир. Коллоид химияни физик химиянинг мустақил бўлими деб қараш керак.

*Дисперс системалар.* Бир модда майдаланган (дисперсланган) ҳолатда иккинчи модданинг массасида баб-баравар тақсимланган бўлса, бундай система дисперс система дейилади.

Бундай системаларда майдаланган моддани дисперс фаза деб, ана шу фаза тақсимланган муҳитни эса дисперс муҳит деб аташ расм бўлган. Масалан, лойқаланган сувда осилган майда лой (гил) заррачалари — дисперс фаза ва сув — дисперс муҳитдан иборат системадир.

Барча дисперс системаларни дисперс фаза заррачаларининг катта-кичиклигига қараб гуруҳларга бўлиш мумкин.

Дағал дисперс системаларда дисперс фаза заррачаларининг катталиги 0,1 мк ва ундан катта бўлади. Суспензия ва эмульсияларни ана шу системалар қаторига киритиш мумкин.

Суyoқ дисперс муҳитда қаттиқ модда бўлган системаларни *суспензиялар* дейилади. Масалан, крахмал, гил ва ҳоказоларнинг сувдаги осилмаси.

Икки аралашмайдиган суyoқлиқлар, бири томчилар ҳолида иккинчисида дисперсланган бўлса, бундай системалар *эмульсиялар* деб аталади. Масалан, ёғ, бензол, сувдаги толуол ёки сувдаги ёғ томчилари (диаметри 0,1 дан 22 мк гача) ва бошқалар.

Коллоид системаларда дисперс фаза заррачаларининг размери 0,1 мк дан 1 мкм гача (ёки  $10^{-5}$  дан  $10^{-7}$  см гача) бўлади. Бундай заррачалар филтър қоғоз тешикчаларидан ўтиб кетиши мумкин, бироқ ҳайвон ва ўсимлик мембраналари тешикчаларидан ўта олмайди. Коллоид заррачалар, уларда электрик заряд ва сольват-ионли қобиқлар бўлгани учун, шароит ўзгартирилмаса чўкмага тушмасдан, жуда узоқ вақт осилма ҳолатида сақланиб туради. Альбумин, желатин, гуммиарабик эритмалари, олтин, кумуш, мишьяк сульфидининг коллоид эритмалари ва бошқалар коллоид системаларга мисол бўла олади.

Молекуляр-дисперс системалар заррачаларининг размери 1 мкм дан ортмайди. Хилма-хил электролитмас моддалар: мочевина, глюкоза, сахароза, спирт ва бошқаларнинг чин эритмалари молекуляр — дисперс системалар жумласига киради.

Ион-дисперс системалар турли хил электролитлар, масалан, кислоталар, тузлар, асослар ва шу каби бошқа тегишли ионларга ажраладиган моддаларининг эритмалари бўлиб, улар ионларининг размери жуда кичик :  $10^{-8}$  см дан анча кам.

**Дисперс системалар заррачаларининг размери.** Дисперс системаларни заррачаларининг размери (см)га қараб қуйидагича бўлиш мумкин:

$10^{-2} - 10^{-4}$	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-10}$
микроскопик дисперс-лик (суспензиялар, эмульсиялар)	коллоид дисперслик	молекуляр дисперслик	ионли дисперслик

28-жадвалда баъзи бирикмалар, коллоид заррачалар ва баъзи ҳужайралар молекулаларининг размери келтирилган.

28-жадвал

Моддалар ва тирик микроскопик объектлар заррачаларининг размерлари

Объект	Размери, <i>м.мк</i>	Объект	Размери, <i>м.мк</i>
Водород атоми	0,01	Вируслар	10—300
Натрий иони	0,26	Хромосомалар	200—3500
Спирт молекуласи	0,5	Краҳмал донлари	7000
Гемоглобин молекуласи	3,5	Бактериялар	400—1500
Краҳмал молекуласи	5,0	Эритроцитлар	7500
Коллоид олтин заррачаси	2—1,0		

Заррачаларининг размери ўзгарган сари (бир қадар катта заррачалардан кичик заррачаларгача ва, аксинча) дисперс системаларининг кинетик, оптик, каталитик ва бошқа хоссалари ҳам шунга яраша ўзгаради. Бунда коллоид системалар гўё дағал системалар билан молекуляр-дисперс системаларнинг оралигида жойлашади (29-жадвал).

Коллоид эритмалар гетероген системалардан иборат, бу эса уларнинг беқарор бўлиш сабабларидан биридир.

29-жадвал

Дисперс системалар баъзи хоссаларининг ўзгаришлари

Дағал осилмалар (суспензиялар)	Коллоид системалар	Молекуляр-ионли системалар (чин эритмалар)
Тиниқ эмас	Тиниқ (опалесценцияланади)	Тиниқ
Қоғоз филтрдан утмайди	Филтрланади	Филтрланади
Пергаментдан утмайди	Пергаментдан утмайди	Пергаментдан утади
Гетерогенли	Гетерогенли	Гомогенли
Қайтариш ва синдириш натижасида ёруғлик тарқатади	Тендаль конусини беқаради	Оптик жиҳатдан бушқаради
Беқарор	Нисбатан барқарор	Барқарор
Вақт утиши билан эскиради	Вақт утиши билан эскиради	Эскирмайди

Коллоид системалар катта озод энергияга эга ва термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, системанинг минимал фазалараро сатҳга ва, демак, минимал озод сатҳ энергиясига эга бўлган икки фазага ажралиши билан характерландиган мувозанат ҳолатига ўтишга интилади. Стабилизаторлар дисперс фазада адсорбиланиб, шу туфайли озод энергияни камайтириши ва системанинг барқарор бўлишига ёрдам беради.

Кинетик нуқтан назардан гетероген системаларнинг барқарор ёки беқарор бўлиши тортилиш кучлари (аттракцион кучлар) нинг ёки итарилиш кучларининг кўпайишига боғлиқдир. Барқарор системалар заррачаларнинг агрегатланишига ёрдам берадиган ван-дер-вальс молекулалараро кучлар табиатига эга. Беқарор системалар заррачаларнинг коагулланишига тўсқинлик қиладиган электр кучлари билан характерланади. Электр кучларининг пайдо бўлиши фазалар орасидаги сатҳда бир хил зарядли электролит ионларининг танлаб адсорбиланишига сабаб бўлади. Заррачаларнинг бирикишига заррачалар сатҳида дисперс муҳитнинг молекулаларидан ташкил топган сольват парданинг ҳосил бўлиши ҳам қаршилик кўрсатади.

Дисперс системалар, шу жумладан коллоид системалар табиатда кенг тарқалгандир. Қон, плазма, лимфа, орқа мия суюқлиғи ва шу каби ҳайвон организмидаги биологик суюқликлар коллоид системалардан иборат бўлиб, уларда масалан, оқсил, холестерин, гликоген ва бошқа моддалар коллоид ҳолатида бўлади. Ўсимликлардаги оқсиллар, крахмал, шиллик ва камедлар тўғрисида ҳам худди шуни айтиш мумкин.

Ҳайвон ва ўсимлик органларидаги турли хил тўқималарининг коллоидлари уларнинг хилма-хил хоссаларига (гель ҳолати, эластиклик, бўкиши ва бошқалар) сабаб бўлади. Коллоид моддалар жуда кўп миқдор сувни боғлаши (қўшувчи тўқима, шишасимон тана ва бошқалар), шунингдек жуда хилма-хил моддалар билан бирикиши (адсорбилаши) мумкин. Адсорбция моддалар алмашинувида, овқат ҳазм қилиш процессларида ва дори моддаларининг организмга таъсир этишида муҳим аҳамиятга эга.

Коллоидлар резина, текстиль, лак бўёқлари, озиқ-овқатлар, пластмасса, сунъий тола ва ҳоказолар ишлаб чиқаришда муҳим роль ўйнайди. Қимматбаҳо рудаларни майдалаш, кейинчалик уларни «бегона» жинслардан флотация<sup>1</sup> ёрдами-

<sup>1</sup> Флотация деб, моддаларни танлаб намланиши хоссасига асосланган ва заррачаларни кўпик воситасида ушлаб қолниш йули билан ажратишга имкон берадиган ва шу туфайли фойдали қазилмаларни бойитиш процессига айтилади.

да ажратиб олиш катта аҳамиятга эга. Металларни механик ва термик ишлаш, фотография ва кинематография процессларининг технологияси коллоид-дисперс системалар ва уларнинг хоссаларига бевосита боғлиқдир.

**§ 2. Дисперс системаларнинг классификацияси.** Дисперс системалар кўпинча дисперс фаза ва дисперс муҳитнинг дисперслик даражаси агрегат ҳолатига қараб классификация қилинади.

Биринчи ҳолда бу — дисперс системалар группалари: дағал осилмалар (суспензиялар), коллоид ва молекуляр эритмалардир. Иккинчи ҳолда бу дисперс системаларни ҳосил қиладиган фазаларнинг агрегат ҳолатидир. Ҳар бир дисперс фаза ва дисперс муҳит уч хил агрегат ҳолатида — газсимон, суюқ ва қаттиқ ҳолатда бўлиши мумкин.

Шунга кўра табиатда тўққиз группа турли хил дисперс системалар бўлишини кутиш керак эди. Бироқ, газ билан газ системаси агрегатлар ҳосил қилмасдан, балки фазалар орасида сатҳ чегараси бўлмаган гомоген аралашмадан иборат (30-жадвал).

30-жа д в а л

Дисперс системаларни фаза ва муҳитларнинг агрегат ҳолатига қараб классификациялаш

Дисперс муҳит	Дисперс фаза	Система
Газ	Суюқлиқ	Туман, булут, чангланган органик моддалар
Газ	Қаттиқ жисм	Тутун, чанг, космик чанг
Суюқлиқ	Газ	Кўпик
Суюқлиқ	Суюқлиқ	Эмульсиялар (сут, маргарин, сариёғ)
Суюқлиқ	Қаттиқ жисм	Суспензиялар, коллоидлар
Қаттиқ жисм	Газ	Қаттиқ кўпик, пемза, нон
Қаттиқ жисм	Суюқлиқ	
Қаттиқ жисм	Қаттиқ жисм	Ёқут, зангори тош тузи

Кўрсатиб ўтилган дисперс системалардан биологик объектларга ҳаммадан яқин турадиган, таркибида юқори молекуляр дисперс фаза билан суюқ дисперс муҳит бўладиган коллоид эритмалар (оқсиллар, полисахаридларнинг коллоид эритмалари ва бошқалар) энг катта диққатга сазовордир.

Коллоид эритмаларни зольлар ҳам дейилади (лотинча — *solutus* эриган демакдир). Дисперс муҳит — эритувчи, яъни сув, спирт, бензол ёки эфир ва ҳоказолар бўлишига қараб

гидрозольлар, алкозольлар, бензозольлар, этерозольлар тафовут қилинади ва ҳоказо. Маълум шаронтларда коллоид эритмалар суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтиб геллар ҳосил қилишини ҳисобга олиб, уларни гидрогельлар, алкогельлар, бензогеллар деб аталади ва ҳоказо.

Коллоид эритмаларни умуман характерлаб берадиган хосса уларнинг дисперс фазасининг дисперс муҳит билан ўзаро реакцияга киришишидир. Бу жиҳатдан икки хил зольлар тафовут этилади. Баъзи зольлар заррачалари эритувчига ўхшамайди, у билан ўзаро кучсиз таъсирланиб, ўз атрофида эритувчи молекулаларидан иборат бўлган юпқа парда ҳосил қилади. Бундай коллоидлар *лиофоб* коллоидлар деб аталади (грекча *phobia* — ёқтирмаслик демакдир); хусусан дисперс муҳит сув бўлса, бундай системалар *гидрофоб* системалар дейилади, масалан, темир, олтин, мишьяк сульфиди, қумуш хлориди ва бошқаларнинг металл зольлари. Дисперсланган модда билан эритувчи ўртасида ўхшашлик бўлган системаларда заррачалар эритувчи молекулаларидан иборат бўлган анча қалин парда билан қопланади. Бундай системалар *лиофиль* (грекча *philia* — муҳаббат демакдир) деб, дисперс муҳит сув бўлган ҳолда эса гидрофиль коллоидлар деб аталади (масалан, оқсил, крахмал, агар-агар, гуммиарабик эритмалари ва бошқалар).

Лиофиль ва лиофоб деб аташ шундай бўлса ҳам группалар сифатида эмас, балки дисперс фаза билан муҳитнинг молекулалари ўртасида ўзаро таъсирини таърифлаб берадиган тушунчалар сифатида учрайди. Ҳозир коллоид системаларни иккита асосий группага: лиофиль ва лиофоб коллоидлар группаларига ажратиш эскиб қолди.

Кўпгина тадқиқотчилар коллоид системаларни бошқача классификациялайди:

1) асл коллоидлар (металлар, сульфидлар гидрозольлари ва бошқалар);

2) дағал дисперс системалар (эмульсиялар, суспензиялар) ва коллоид-дисперс системалар (аэрозольлар, ярим коллоидлар ва бошқалар);

3) юқори молекуляр бирикмалар ва уларнинг эритмалари (оқсиллар, полисахаридлар, каучук, полиамидлар ва бошқалар).

**§ 3. Коллоид эритмаларни олиш усуллари.** Коллоид эритмаларнинг чин эритмалардан фарқ қиладиган ўзига хос белгиси уларнинг гетерогенлигидир. Ҳақиқатан ҳам коллоид заррачаларнинг размери эритувчи молекулаларининг размерла-



рига қараганда шу қадар каттаки, улар ўртасида ажралиш сатҳи ҳосил бўлади.

*Бир фазани иккинчидан ажратиб турадиган чегарадош қават ажралиш сатҳи деб аталади.*

Асл коллоид системалар дисперс муҳит ва дисперс фазадан таркиб топган микрогетероген системалардан иборат. Бундай системалар қуйидаги шароитларда ҳосил бўлади:

а) дисперсланадиган модда заррачаларининг размери коллоид заррачалар размеригача майдаланиши керак;

б) фазаларнинг ажралиш сатҳида ионли қават ва гидрат парда ҳосил қиладиган коллоид заррачаларни осилган ҳолатда сақлаиб туришини таъминлайдиган стабилизаторлар (электролит ионлари) керак.

в) дисперс фаза ҳеч бўлмаса гидрофоб зольларни олишда ёмон эрувчанликка эга бўлиши керак.

Шундай қилиб, заррачалар электр зарядли ва гидрат пардалари бўлиб, бу — заррачаларнинг чўкмага тушишига тўсқинлик қилади.

Коллоид эритмалар заррачаларининг размери жиҳатидан дағал дисперс системалар билан молекуляр — дисперс системаларнинг ўртасида бўлганини ҳисобга олган ҳолда коллоид эритмаларни ҳосил қилиш учун икки гурппа усулдан: *майдалаш усули* — бир қадар йирик заррачаларни диспергирлаб (майдалаб) коллоид заррачаларнинг размерига жавоб берадиган даражага келтириш ва молекулалар ёки ионларни размери жиҳатидан коллоид системалар заррачаларига яқинлашадиган агрегатлар ҳолида бирлаштириш — *йириклаштириш усулидан* фойдаланса бўлади.

Биринчи усул дисперсион (лотинча *dispergere* — сочиш, майдалаш демакдир), иккинчиси эса конденсацион усул деб аталади.

**А. Дисперсион усуллари.** *Механик усуллар.* Моддаларни майдалаш учун лабораторияларда ва ишлабчиқариш корхоналарида дисперсланиши керак бўлган материалларни уриб ва эзиб майдалаш принципида ишлайдиган машиналар қўлланилади. Бундай машиналарга шарли ва коллоид тегирмонлар киради. Шарли тегирмон қавак цилиндр бўлиб, унинг ичига лўлат ёки бошқа пишиқ материалдан тайёрланган шарчалар солинади. Цилиндрга модда солинади, бу модда цилиндр тез айланиши натижасида шарларга ишқаланиб майдаланади. Бундай ишлашда дисперслик даражаси барибир анча кичик бўлиб, заррачаларнинг диаметри 50—60 мк атрофида бўлади.

Плауссон (1920) тузиб берган коллоид тегирмонда моддаларни майдалашда бирмунча юқори дисперсликка эришилади. Бу тегирмон герметик зич ёпилган цилиндрдан иборат бўлиб,

унинг ички сатҳида дўнглар бор (33-расм). Цилиндр ичида эксцентрик жойлашган минутига 20 000 гача айланадиган вал бор. Бу валга бир неча қатор парраклар (в) жойлашган. Суюқлиқ ва стабилизатор билан аралаштириб (с) тешиктан тегирмонга туширилган модда бўлакчалари вал тез айланиши натижасида (а) дўнгларга ва паррак (б) ларга катта куч билан урилиб, майда заррачаларга бўлинади. Бундай тегирмонлар ёрдамида майда дисперс фармацевтик препаратлар, какао, бўёқлар ва бошқалар олиниши мумкин.

**Ультратовуш усули.** Моддаларни дисперслаш учун кейинги вақтларда ультратовуш усулидан кўпроқ фойдаланилмоқда.

Ультратовушларнинг таъсир механизми мураккаб бўлиб, ҳанузгача кам ўрганилган. Осилма ҳолда бўлган заррачаларнинг дисперсланиши товуш алмашилиши таъсирида системанинг сиқилиши ва кенгайиши натижасида ҳосил бўладиган парчаловчи куч моддани майдалаб юборса керак, деб фараз қилинади.

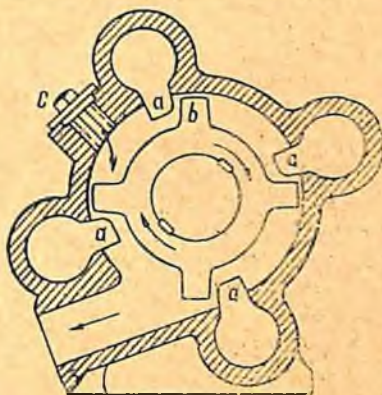
Ультратовуш усули ёрдамида турли хил моддаларни: графит, олтингурут, бўёқ, металллар (симоб, қўрғошин, рух ва бошқалар) ни, крахмал, каучук, желатин, натрий стеарат ва бошқаларни дисперслаш мумкин.

**Пептизация усули.** Пептизация модданинг пептизаторлар, яъни дисперсловчи воситалар таъсирида гелдан зольга ўтиш процессидир.

«Пептизация» (пептинизация) термини оқсилларни фермент пепсин билан пептонларга парчаланиш процессига ўхшашлигидан пайдо бўлган.

Асосан металлларнинг гидроксидлари, масалан,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$  ва бошқаларнинг янги ҳосил бўлган ғовак чўкмалари пептизацияга учрайди.

Эритмадаги заррачаларнинг йириклашишига сабаб бўладиган коагулловчи ионларнинг йўқолиши ёки қўшалоқ электр қавати ҳосил бўлишига ва коллоид заррачаларда сольват парда пайдо бўлиши билан давом этадиган пептизаторнинг адсорбирланиши оқибатида пептизация юз бериши мумкин. Барча ҳолларда ҳам заррачалар бир-бирдан ажралади ва



33-расм. Коллоид тегирмон схемаси.

иссиқлик ҳаракати туфайли дисперс муҳитнинг бутун ҳажми бўйлаб тақсимланади.

Пептизацияга қаршилик кўрсатадиган факторларга рекристаллизация ва эскириш ҳодисаларини, шунингдек зольни поливалент ионлар (булар заррачалар сатҳида мустақкам адсорбиланади) билан коагуллашда олинган чўкмалар пептидланишини киритиш лозим.

Пептизаторлар сифатида асосан чўкманинг агрегатланишига тўсқинлик қиладиган электролитлар хизмат қилади. Масалан,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золини олишда унинг чўкмасига таъсир эттирилган пептизатор сифатида олинган оз миқдор  $\text{FeCl}_2$  эритмаси ёки берлин лазурни золини олишда берлин кўки чўкмасини оксалат кислота эритмаси билан пептидланади.

**Эритиш ёки ўз-ўзидан дисперсланиш усули.** Бу усулдан юқори молекуляр моддалар эритмаларини қаттиқ полимерлардан тегишли эритувчилар билан дисперслаш йўли билан олишда, масалан, крахмал, гуммиарабик, желатин, қуруқ оқсил, агар-агар ва бошқаларни сувда эритишда фойдаланиши мумкин.

Суюқ муҳитда қаттиқ моддани ўз-ўзидан дисперслаш усули икки фазали турғун коллоид системанинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ўз-ўзидан дисперсланиш процесси ташқаридан механик таъсирларсиз бўлиб ўтади, масалан, баъзи ёғлар муҳитда стабилизатор (15—35% ли натрийли совун) бўлса, сувда ўз-ўзидан эмульсияланиши мумкин.

**Б. Конденсацион усуллар.** Коллоид эритмаларни аксарият конденсацион усуллар билан олиш хилма-хил химиявий реакцияларга: оксидланиш, қайтарилиш, алмашиниш, гидролиз ва бошқаларга асосланган.

**Оксидланиш усули.** Бу усул билан оксидланиш реакцияси натижасида қуйидаги коллоид эритмалар олиниши мумкин, масалан

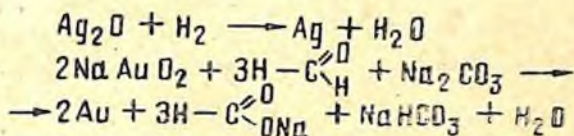


ҳосил бўладиган нейтрал олтингугурт атомлари кейинчалик ўз-ўзидан конденсатланиб, олтингугуртнинг коллоид заррачаларини ҳосил қилади.

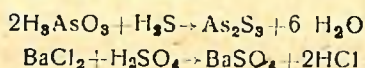
**Қайтарилиш усули.** Металларнинг коллоид эритмаларини химиявий усулларда олишнинг энг кўп тарқалган усули қайтарилиш реакциясига асосланган. Қайтарилиш — ионларни электрон бириктириб олиш реакцияси бўлиб, бунда ионлар атомларга айланади ва конденсатланиб коллоид заррачаларни ҳосил қилади. Қайтарувчилар сифатида одатда кучсиз қайтариш хоссасига эга бўлган моддалардан, масалан, газси-

мон водород, формалин, танин ва бошқалардан фойдаланилади.

Масалан, олтин билан кумушнинг қайтарилиш реакциялари қуйидагича бўлади:

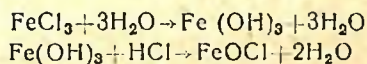


*Алмашиниш усули.* Бу усул икки модданинг ўзаро таъсир қилишига асосланган; алмашиниш реакцияси натижасида янги қийин эрийдиган модда ҳосил бўлиб, у тегишли қулай шароитлар (реакцияга киришадиган моддалар концентрацияси, аралашмалар ва бошқалар)да юқори дисперс ҳолатини сақлаб қоладиган, қийин эрийдиган модда ҳосил бўлишига асосланган. Мишьяк сульфиди ёки барий сульфат золини олиш бунга мисол бўла олади.

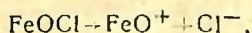


*Гидролиз усули.* Гидролиздан гидролиз реакцияси натижасида ёмон эрийдиган моддалар ҳосил бўлганда зольларни тузлардан олишда кўп фойдаланилади.

Масалан, темир (III)-хлориднинг гидролизиди темир (III)-гидроксид қуйидаги тенглама бўйича ҳосил бўлади:



Реакцияда қисман ҳосил бўладиган темирнинг хлор оксиди ионларга диссоциланади:

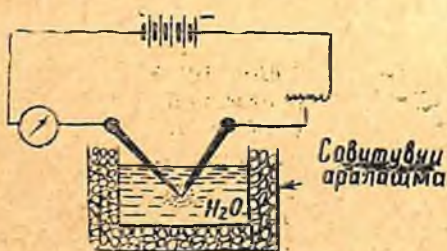


бу ионлар  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  заррачалари атрофида ионоген қаватни таъмин этиб, уларни осифлик ҳолатда ушлаб туради.

*Эритувчини алмаштириш усули.* Бу усул эриган моддани эритмадан эритувчини алмаштириш йўли билан юқори дисперс эримайдиган фаза ҳолида ажратишга асосланган. Бир эритувчида молекуляр дисперс ҳолатда бўладиган эриган модданинг молекулалари эритувчини алмаштирганда

қийин эрийдиган шароитларга тушар экан, бир қадар йирик коллоид заррачаларга конденсациялана бошлайди. Мазкур усул билан олинтугурт, канифоль, мастика ва ҳоказоларни уларнинг спиртдаги эритмаларини сувга қуйиш билан зольларини тайёрласа бўлади.

**Электр усули.** Бредиг (1898) таклиф этган коллоид эритмаларни электр токи ёрдами билан олиш усулидан асосан қимматбаҳо металлларнинг гидрозоъларини тайёрлаш учун фойдаланса бўлади. Бу усул дисперсландиган металл (кумуш, олтин ва бошқалар) дан ташкил топган электродлар ўр-



34-расм. Металлларнинг коллоид эритмаларини Бредигнинг электр усулида олиш схемаси.

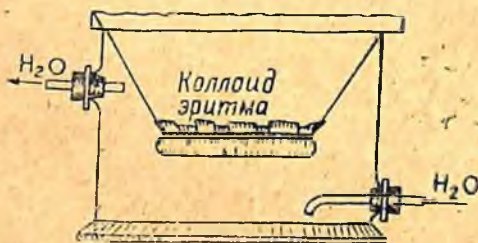
тасида электр ёйи ҳосил қилишга асослангандир. Юқори температура таъсири остида электродлар материали дисперс сув муҳитида буғланади. Кейин металл буғлари коллоид заррачалар ҳолида конденсацияланиб, тегишли зольни ҳосил қилади. Процесс совитиш билан олиб борилади (34-расм).

#### § 4. Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари.

Энг турғун коллоид эритмаларни ҳосил қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш учун зольлардаги барча аралашмаларни, биринчи навбатда, коллоид эритмаларни олишда одатда ҳосил бўладиган ортиқча электролитларни йўқотиш зарур.

**Диализ.** Эритмаларни тозалаш учун диализ усули кенг қўлланилади. Коллоид эритмаларни ўсимлик, ҳайвон ва сунъий мембраналардан ўтиш қобилиятига эга бўлган аралашмалардан тозалаш диализ деб, диализда қўлланиладиган асбоб-ускуналар эса диализатор деб аталади.

Диализаторларнинг дастлабки моделлари оқар сув билан тўлдириладиган идишлар бўлиб, уларнинг ичига бир неча сантиметр чуқурликда кенг кесилган воронка жойлаштирилган эди. Унинг тор қисмига пергамент, коллоидий ёки целлофандан ясалган мембрана тортилар эди.



35-расм. Грэм диализатори схемаси.

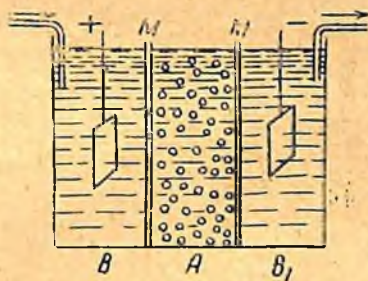
Воронканинг ичига тозаланиши керак бўлган коллоид эритма қуйилади (35-расм). Диализ ёрдамида мембрана орқали осон ўтадиган моддалар, масалан, электролитлар ва бошқа кристаллоидлар аста-секин чиқиб кетади. Коллоид эритмаларни ана шу усул билан тозалаш аста-секин (ҳафталаб, ойлаб) ўтади, шу сабабдан диализни тезлаштириш учун электр токидан фойдаланиш тавсия қилинган.

**Электродиализ.** Доимий электр токи ишлатилиб тезлаштирилган диализ процесси электродиализ деб аталадиган бўлди. Электродиализ учун ишлатиладиган асбоб иккита мембрана  $M$  билан уч қисмга ажратилган идишдан иборат (36-расм). Урта қисми  $A$  га тозаланадиган коллоид эритма, электродлар ўрнатилган ташқи  $B$  ва  $B_1$  қисмига эса эритувчи — оқар сув қуйилади. Ток ўтказилганда тегишли электродлар томон катион ва анионлар маълум бир йўналишда ҳаракат қила бошлайди, аynи вақтда коллоид эритма аста-секин электролитлардан тозаланади, шунингдек диализда кичик молекуляр электролитмаслар ташқарига чиқиб кетиши мумкин.

**Компенсацион диализ ва вивидиализ.** Биологик суюқлиқларни текшириш учун коллоид эритмаларда эркин ҳолатда бўладиган қандай бўлмасин бирорта кичик молекуляр моддаларнинг концентрациясини аниқлашга имкон берадиган Михаэлис ва Рон усули таклиф этилган.

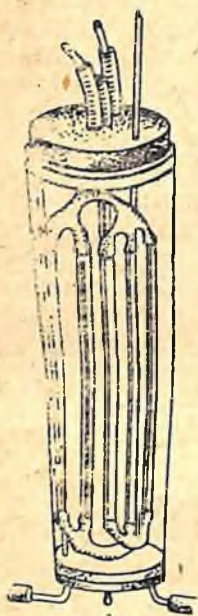
Компенсацион диализнинг моҳияти шундан иборатки, диализатордаги суюқлиқ тоза эритувчи билан эмас, балки аниқланаётган модданинг турли хил концентрациядаги эритмалари билан ювилади; масалан, қон зардобдаги оқсиллар билан алоқадор бўлмаган қанд изотоник туз эритмасига (унга турли хил миқдорларда қанд қўшилади) қарши зардобни диализлаш йўли билан аниқланади.

Диализда туз эритмасидаги қанднинг концентрацияси зардобдаги эркин қанд моддасининг концентрацияси билан баб-баравар бўлгандагина ўзгармайди. Бу усул текшириляётган коллоид эритмалардаги моддаларнинг ҳақиқий концентрациялари ҳақида фикр юритишга имкон беради. Масалан, қонда эркин ҳолатдаги глюкоза ва мочевино борлиги ана шу йўл билан аниқланган.



36-расм. Электродиализатор схемаси.

Қоннинг кичик молекуляр таркибий қисмларини тирик ҳолатида вивидиализ методи билан аниқлаш (Абель вивидифузияси) тахминан ана шу принципга асосланган. Қон томирининг кесилган учлари орасига шиша канюлялар қўйилади, уларнинг тармоқланган қисмлари бир-бири билан коллодийдан ясалган найчалар билан туташади ва бутун система  $\text{NaCl}$  физиологик эритмаси ёки сув билан тўлдириладиган идишга туширилади (37-расм). Қонда аминокислоталар глюкоза каби эркин ҳолатда бўлиши мумкинлиги аниқланган.



37-расм. Вивидифузия аппарати схемаси.

Компенсацион вивидифузия принципида «сунъий буйрак» деб аталган аппарат тузилган бўлиб, унинг ёрдамида қонни модда алмаштирувчи маҳсулотларидан халос қилиш ва, бинобарин, касал буйрак ўрнида вақтинча ишлатиш мумкин. Уткир буйрак етишмовчилигида, масалан, сулема, сульфамид препаратлари билан заҳарланганда, қон қуйилгандан кейинги уремияда, қаттиқ куйишларда, ҳомиладорлик токсикозида ва ҳоказоларда «сунъий буйракни» қўлланишига кўрсатмалар бўлади.

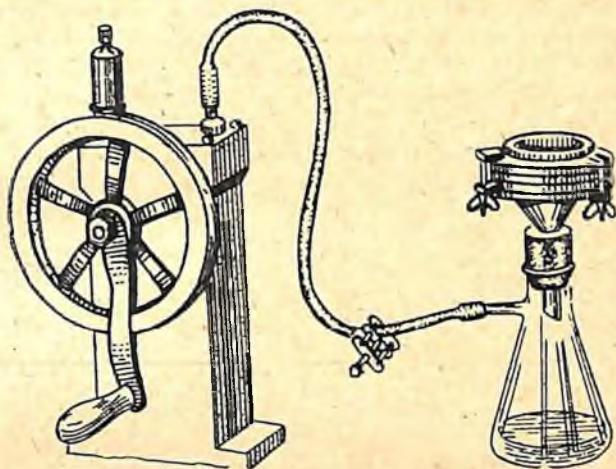
**Ультрафилтрация.** Ультрафилтрация коллоид эритмаларни тозалашнинг энг муҳим усулларида биридир. У дисперс фазани дисперс муҳитдан ажратишдан иборатдир. Бунинг учун коллоид эритма коллоид заррачаларни ёки макромолекулаларни ўтказмайдиган мембраналар орқали филтрланади. Ультрафилтрацияда дисперс фаза филтёрда қолади. Шунинг эслатиб ўтиш керакки, оддий филтёр қоғоз тешикларидан (1,5 дан 5  $\mu\text{m}$  гача) коллоид заррачалар осонлик билан ўтади, шунинг учун ҳам ультрафилтрацияда махсус филтёрлар (масалан, целлофан ёки коллодий ва бошқалар шимдирилган филтёрқоғоз) дан фойдаланилади.

Ультрафилтрацияда маълум даражада говакликка эга бўлган ярим ўтказувчан мембраналардан фойдаланилар экан, коллоид заррачаларни маълум даражада ажратиш ва уларнинг размерларини тахминан аниқлаш мумкин. Коллодийни эритадиган тегишли эритувчини ва ҳосил бўлган пленкани қуритиш шароитларни танлаб олиб зарур бўлган говакликдаги коллодий мембраналарини тайёрлаш мумкин.

Ультрафилтрация одатда секин ўтади. Шунинг учун ҳам

у кўпинча босим остида олиб борилади, бунинг учун фильтр остидаги идиш (приёмник) дан ҳаво тортиб олинади ёки фильтр устидаги идишга ҳаво юборилади (38-расм).

§ 5. Коллоид системаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари. Коллоидлар тўғрисидаги таълимот ривожланишининг илк даврларида молекуляр кинетик ҳақидаги тасаввурлар асосан молекуляр эритмаларга хос, деб ҳисобланар эди. Молеку-



38-расм. Вакуум остида ультрафилтрлаш.

ляр-кинетик хоссалар молекуляр эритмаларга ҳам, коллоид эритмаларга ҳам хос эканлигини ва улар ўртасида сифат тафовутлари эмас, балки асосан коллоид заррачаларнинг шакли ва катталигига боғлиқ бўлган миқдор тафовутларигина борлигини исботлаш учун кўп йиллик машаққатли меҳнат керак бўлди. Дисперс заррачалардаги Броун ҳаракатининг кашф этилиши бу жиҳатдан жуда катта аҳамиятга эга бўлди.

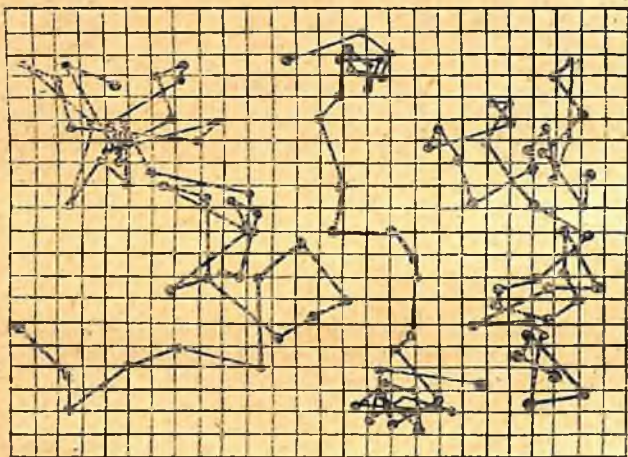
**Броун ҳаракати.** 1827 йилда инглиз олими Роберт Броун биринчи бўлиб сув томчисида оснғлик ҳолатда бўлган ўсимлик гули чангни микроскоп остида кузатар экан, чанг заррачаларининг узлуксиз ва бетартиб ҳаракат қилаётганини пайқади. Қаҳрабо, кўмир ва бошқа моддаларнинг майда заррачалари учун ҳам кейинчалик тасдиқланган бу бетартиб ҳаракат Броун ҳаракати номини олди.

Броун ҳаракати модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, балки температура, дисперс муҳитнинг ёпишқоқлиги ва заррачаларнинг размерига боғлиқлигини бир талай текширишлар аниқлаб берди.



Френкель таклиф этган суюқлиқларнинг ҳозирги замон молекуляр-кинетик назариясига мувофиқ, суюқлиқларда молекулалар шундай ҳаракат қиладики, бир молекула кўчганда қўшни молекулалар қайтадан группаланади, бунда ҳар бир молекула энергетик жиҳатдан энг қулай вазиятни эгаллашга интилади. Молекулалар узлуксиз сакраб-сакраб кўчиб туради, бунинг натижасида ўз-ўзидан диффузияланиш процесси юзага келади. Эритувчи молекулалари қандай сакраб ҳаракат қилса, суюқлиқда эриган молекулалар тахминан худди шундай ҳаракат қилиб, узлуксиз ва бетартиб кўчиши туфайли қандай бўлмасин бирор маълум жойда турмайди.

Коллоид ва суспензия заррачаларининг Броун ҳаракати атрофдаги муҳит молекулаларининг иссиқлик ҳаракати билан уларнинг шу заррачаларга бетартиб урилишларнинг оқибати-



39-расм. Заррачаларнинг Броун ҳаракати.

дир. Бундай урилишлар таъсири остида заррача фазада бетартиб равишда кўчиб юради. Бу кўчишлар кузатилаётган пайтдаги барча урилишлар йиғиндисининг ўртача таъсири натижасида вужудга келади (заррача 1 сек да  $10^{20}$  зарбага дуч келади). Заррачалар размери кичик бўлганда ҳар томондан уриладиган зарбалар сони одатда бир хил бўлмайди ва шунинг учун ҳам улар турли йўналишларда мураккаб троектория бўйича ҳаракат қилади (39-расм). Заррачаларнинг размери ва массаси катталашганда зарбаларнинг ўзаро компенсацияланиш эҳтимоллиги ортиб боради, бунинг натижасида

размери 4—5 мк бўлган заррачалар бирорта марказ ёнида бир оз тебранма ҳаракат қилади, холос.

Заррачанинг диаметри 5 мк дан ошганда Броун ҳаракати амалда тўхтайди.

Шундай қилиб, маълум бир вақт ичида, асосан компенсация қилинмаган зарбалар таъсири остида заррачаларнинг кўчиб юришини ёки силжишини кузатиш мумкин.

Битта заррачанинг ўзини тенг бир вақт ораллигида турли хил жойларда топиш мумкин. Агар кўзга кўринадиган битта заррачанинг силжишини, масалан, А нуқтадан В нуқтагача силжишини олинганда у шу вақт ичида синиқ чизик тарзида жуда кўп ҳаракат қилади (40-расм).

А ва В нуқталаридан абсцисса ўқиға тик чизик ўтказилар экан, чизикнинг бир қисми олинди, бу ораллиқ заррачанинг силжиш  $\bar{\Delta}x$  қиймати деб қаралади.

Броун ҳаракати заррачанинг размерларига, ички ишқаланишга, муҳитнинг ёпишқоқлигига, абсолют температураға, кузатиш вақтига, диффузия коэффициентига ва бошқаларга боғлиқдир.

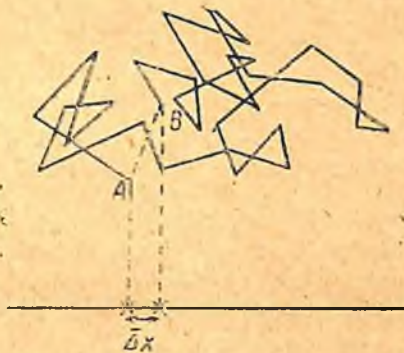
$\bar{\Delta}$  заррачанинг  $\tau$  вақти ичида ўртача силжиши  $\tau$  диффузия коэффициенти  $D$  га боғлиқлигини Эйнштейн тенглама кўринишида ифодалаб берган:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \text{ ёки } \bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} \quad (1,1)$$

Размери жиҳатидан эритувчи молекулаларидан анча катта бўлган сферик шаклдати заррачалар учун диффузия коэффициенти қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (1,2)$$

(1, 2) тенглама коллоид химияда асосий тенгламалардан биридир, чунки  $D$  ни ўлчаш асосида сферик коллоид заррача-



40-расм. Броун ҳаракатидаги заррачаларнинг силжиш масофасини аниқлаш.

ларнинг радиусини, шунингдек макромолекулаларнинг<sup>1</sup> катта-лигини аниқлашга имкон беради.

(I, 1) тенгламага D қийматини алмаштириб қўйсак, заррачанинг ўртача силжиш тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{RT}{N_0 3\pi\eta r}} \quad (I, 3)$$

Броун ҳаракати тўғрисидаги таълимот шунини кўрсатдики, коллоид эритмаларни чин эритмалар деб билиш мумкин, чин эритмаларда эриган (осилма ҳолидаги) модда Броун ҳаракати хоссасига эга бўлган заррачалар кўринишида иштирок этади.

Броун ҳаракати табиати ва қонуनларини назарий ва экспериментал ўрганиш молекулалар ва заррачаларнинг ҳамда уларнинг иссиқлик ҳаракатининг реаллиги ҳақидаги материалистик тушунчаларнинг асосларидан бири бўлди.

**Диффузия ва осмотик босим.** Иссиқлик ва Броун ҳаракати таъсири остида эритманинг бутун ҳажми бўйича заррачалар концентрациясининг тенглашиш процесси содир бўлади. Диффузия процесси молекуляр эритмалардагина эмас, балки коллоид-дисперс эритмаларда ҳам бўлиб ўтади. Эйнштейн (1908) диффузия коэффиценти билан диффузияланадиган заррачалар радиуси ўртасидаги боғланишни аниқлаб берди.

Коллоид заррачалар бир қадар осмотик босимга ҳам сабаб бўлади. Заррачалар размери катта, концентрацияси кичик бўлгани учун уларнинг осмотик босими жуда кам бўлади; масалан, 1% ли олтин золи эритмасининг осмотик босими 0,00045 атм, худди шу концентрациядаги сахароза эритмасининг худди шу шароитдаги осмотик босими — 0,725 атм бўлади. Бундан ташқари, коллоид эритмаларда, асосан гидрофоб эритмаларда ўлчанадиган осмотик босимнинг бир қисмига аралашган электролитлар сабаб бўлади.

Юқори молекуляр моддалар: оқсиллар, каучук, полисахаридлар эритмалари 10—12% ли концентрацияларда ўлчанадиган осмотик босимга эгадир. Етарли даражада аниқ натижалар олишга имкон берадиган махсус тузилган осмометрлар ёрдами билан қон зардобининг коллоидлари учун осмотик босим аниқланган, у ўрта ҳисобда 25 мм симоб устунига тенг.

Чин эритмаларда ҳам, коллоид эритмаларда ҳам осмотик босим эриган моддаларнинг концентрациясига пропорционалдир.

<sup>1</sup> Сферик шаклда бўлмаган заррачалар учун (I, 2) тенгламадаги б н ўр-ифода бир қадар мураккаб ифода билан алмаштирилади.

**Седиментация.** Газсимон ёки суёқ муҳитда осиглик ҳолатда бўладиган моддалар заррачалари икки қарама-қарши йўналган кучлар таъсирига учрайди.

Бу оғирлик кучлари заррачаларни пастки қаватларда концентрлашга интилади ва диффузия кучлари — аэрозольлар, коллоид эритмаларнинг дисперс фазасини катта концентрациялардан кичик концентрацияларга ҳаракат қилдиради.

Эритмадаги коллоид заррачаларнинг чўкиш процесси седиментация деб аталади. Дисперс системанинг заррачаларни бутун ҳажм бўйича бир меъёрда тақсимланишни сақлаб туриш қобилияти седиментацион ёки кинетик турғунлик дейилади. Юқори дисперс системалар (газлар, чин эритмалар) катта кинетик турғунликка эга бўлади ва аксинча, дағал дисперс системалар кинетик жиҳатдан турғун эмас, чунки заррачаларда амалда иссиқлик ҳаракати бўлмайди. Коллоид системалар улар ўртасида оралик вазиятни эгаллайди.

Заррачаларнинг седиментация тезлиги қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади:

$$u = \frac{218r^2 (d_1 - d_2)}{\eta}$$

бу ерда:  $218 \approx 2/9 \text{ g.g}$  — оғирлик кучи тезлиги;  $u$  — чўкиш тезлиги, *см/сек*,  $r$  — заррачаларнинг радиуси;  $d_1$  — дисперсланган модданинг зичлиги;  $d_2$  — эритувчининг зичлиги;  $\eta$  — ёпишқоқлик.

Радиуснинг катта-кичиклиги билан чўкиш тезлигининг катталиги ўртасидаги боғланиш 31-жадвалда келтирилган.

31-жадвал

Ҳар хил катталиқда бўлган заррачаларнинг сувдаги чўкиш тезлиги

Шарсимон заррачанинг радиуси, <i>мк</i> ҳисобида	Чўкиш тезлиги, <i>см/сек</i> ҳисобида	Заррачанинг йул юрадиган вақти, <i>1 см сек</i> ҳисобида
10	$1,706 \cdot 10^{-1}$	5,8 <sup>3</sup>
1	$1,706 \cdot 10^{-3}$	9,8*
0,1	$1,706 \cdot 10^{-5}$	16**
0,01	$1,706 \cdot 10^{-7}$	68***
0,001	$1,706 \cdot 10^{-9}$	19****

\* — минутлар; \*\* — соатлар; \*\*\* — суткалар; \*\*\*\* — йиллар.

**Ультрацентрифугалаш.** Коллоид заррачалар оғирлик кучлари таъсири остида жуда секин чўқади. А. В. Думанский 1912 йилда седиментация константасини аниқлаш учун цент-

рифугалашни қўлланишни тавсия этди. Ун бир йил ўтгандан сўнг Сведберг биринчи бўлиб ультрацентрифуга деб аталадиган махсус центрифугани яратди.

Ҳозир замонавий центрифугалар мураккаб агрегатлар бўлиб, роторлари минутига 50 000—60 000 тезликда айланади. Бундай центрифугаларнинг қуввати оғирлик кучининг тезлашиши неча марта кўпайганлиги —  $g$  миқдори, масалан, 105000  $g$ , 140 000  $g$  ва ҳоказо билан характерланади.

Аналитик ва препаратив ультрацентрифугалар тафовут қилинади. Аналитик ультрацентрифугаларда оптик система бўлиб, у ультрацентрифугалаш натижаларини фотоплёнкаларда қайд қилишга имкон беради. Аналитик ультрацентрифугаларда ҳам заррачаларнинг седиментация константаларини аниқланади, бу — заррачаларнинг молекуляр оғирликларининг кейинчалик ҳисоблаб чиқишга имкон беради.

Препаратив ультрацентрифугалар эритмалардан алоҳида фракцияларни ажратиш учун ишлатилади. Албатта, бу фракциялар фақат битта кўрсаткич — седиментация тезлиги билан бир хил бўлиши, лекин бошқа хоссалари билан эса анча фарқ қилиши мумкин. Масалан, одамнинг гамма-глобулинлари (медицинада даволаш воситаси сифатида кенг тарқалган қон оқсиллари хилларидан бири) центрифугалашда одатда седиментация константалари 7S ва 19S бўлган иккита фракцияга бўлинади. Бу фракцияларни ҳосил қиладиган оқсиллар бир-биридан бир қатор хоссалари (иммунологик хоссалари, электрофоретик ҳаракатчанлиги ва ҳоказолар) билан сезиларли даражада фарқ қилади.

Иммунохимиявий анализ усуллари билан ана шу икки фракциянинг ҳар бирини янги фракцияларга ажратиш мумкин. Масалан,  $\gamma$  А- ва  $\gamma$  G-глобулинлар 7S-глобулинлар қаторига кириши маълум бўлди. Бу фракциялар ўз навбатида физик-химиявий жиҳатдан бир қадар фарқ қиладиган оқсиллар аралашмасидан иборат.

Ультрацентрифугалар оқсиллар, нуклеин кислоталар, вируслар, турли ҳужайрали структураларни ва ҳоказоларни ўрганишда кенг қўлланилади.

**§ 6. Коллоид системаларнинг оптик хоссалари.** Коллоид эритмалар бир қатор оптик хоссаларга эга бўлиб, улар орқали эритмаларнинг табиати, уларнинг концентрацияси, коллоид заррачаларнинг катталиги аниқланади ва ҳоказо.

**Нур тарқалиши ва Тиндаль ҳодисаси.** Коллоид заррача-

---

<sup>1</sup> Заррачаларнинг седиментация константаси махсус бирлик — Сведберг S ларда ифодаланади;  $S = 1 \cdot 10^{-3}$  см/сек/дин/г.

ларнинг катталиги (0,1 дан 0,001 мк гача) маълум даражада нур тўлқини узунлигига (0,76 дан 0,38 мк гача) яқин келади, шунинг учун кўринадиган нур бундай заррачаларга тушганда диффракция ҳодисасини кузатиш мумкин. Ёруғлик нури ёруғлик тўлқини узунлигидан катта бўлган заррачанинг устига тушганда ундан қайтади. Заррачаларнинг катта-кичиклиги ёруғлик тўлқини узунлигидан кичик бўлганда ёруғликнинг диффракцион тарқалиши содир бўлади.

Ёруғликнинг диффракцион тарқалишини биринчи бўлиб М. В. Ломоносов, кейинроқ Фарадей ва унинг шогирди Тиндаль (1869) олтиннинг коллоид эритмасидан нур ўтказилганда пайқаганлар. Қоронғи уйда коллоид эритма бор стан орқали ўтаётган нурни ён томонидан кузатган Тиндаль коллоид заррачалар нурни тарқатиши натижасида пайдо бўладиган нур сочадиган конусни топди (41-расм). Бу ҳодиса Тиндаль конуси деб аталадиган бўлди. Бу конус билан коллоид эритмаларни кичик молекуляр моддалар эритмаларидан ажратиш осон.

Худди шунга ўхшаш ҳодиса — чанг заррачаларининг ҳавода нур сочишини қоронғи уйга тешикдан ёруғ кираётганда ёки кечаси осмонга прожектор ёруғи тушаётганда кузатса бўлади.

Заррачаларнинг нур тарқатишини Рэлей ўрганиб, нур тарқалиши қонунини кашф этди. Бу қонунга мувофиқ тарқалган нур интенсивлиги (I) заррачалар сони (n) га, заррачалар ҳажмининг квадрати ( $v^2$ ) га тўғри пропорционал ва тушаётган нурнинг тўлқин узунлигининг тўртинчи даражаси ( $\lambda$ )<sup>4</sup> га тескари пропорционалдир:

$$I = I_0 K \frac{nv^2}{\lambda^4},$$

бу ерда:  $I_0$  — тушаётган ёруғлик нурига тик тушаётган ёруғликнинг интенсивлиги; K — дисперс муҳит билан дисперс фазанинг синдириш кўрсаткичларига боғлиқ бўлган константа.

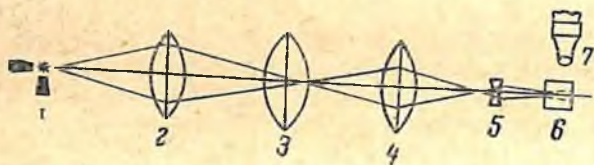
Рэлей қонуни заррачаларининг катталиги  $10^{-5}$  см дан ошмаган коллоид эритмадаги осылган заррачаларнинг кон-



41-расм. Коллоид заррачаларнинг нур тарқатиши (Тиндаль конуси)

центрацияси ҳақида коллоид эритмадаги ёруғлик сочилишининг интенсивлигига қараб фикр юритишга имкон беради. Шу принципда дағал дисперс системаларнинг эмас, балки коллоид системаларнинг нур сочиш интенсивлигини аниқлашга имкон берадиган тиндалеметрлар, нефелометрлар ва бошқа асбоблар яратилган эди.

**Зольларнинг ранги.** Рэлей тенгламаси тарқалган нур интенсивлигини заррачанинг ҳажмига ва тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигига боғлиқлигини ифодалайди. Биринчи ҳолда тарқалган ёруғликнинг интенсивлиги заррача ҳажмининг квадратига тўғри пропорционал, иккинчи ҳолда эса тушаётган ёруғликнинг тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига тескари пропорционалдир. Демак, агар тушаётган ёруғлик турли тўлқин узунликлардаги нурлардан иборат бўлса (масалан, оқ ёруғлик), коллоид заррачаларга тушганда унинг энг калта тўлқинлари (ҳаво ранг) бошқаларга нисбатан кўпроқ тарқалади. Шунинг учун бир қатор коллоид системалар: канифоль, олтингугурт, кумуш хлорид, тутун ва бошқаларнинг гидрозолилари қайтган ёруғликда (яъни тушаётган нур томонга бурчак остида қараганда) оч ҳаво рангда бўлади. Ҳаётдаги ёруғликдаги зольларнинг қизғиш ёки қизғиш-сарик рангда бўлишига спектрнинг калта тўлқинли қисми (кўк-биёнафша) спектрнинг узун қисми (сарик-қизил) га қараганда кўпроқ сочилиши сабаб бўлади.



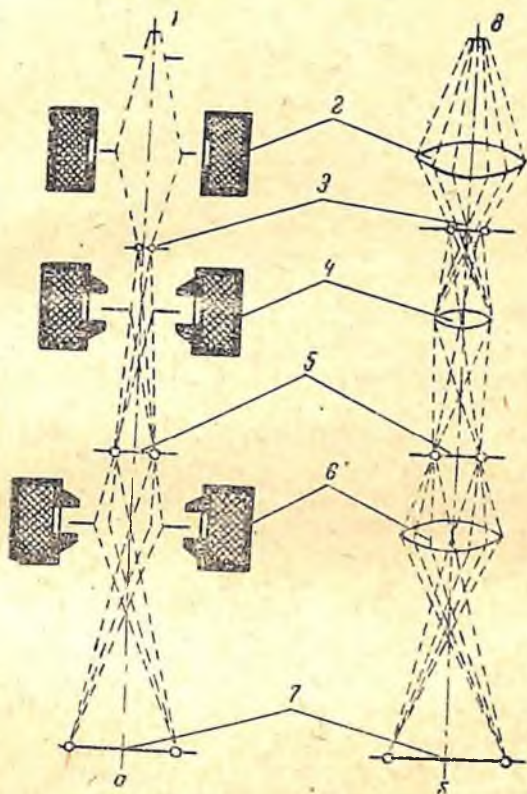
42-расм. Тирқишли ультрамикроскопнинг оптик схемаси:

1 — нур манбаи; 2, 4 — йиғувчи линзалар; 3 — диафрагма; 5 — еритувчи объект; 6 — кювета; 7 — микроскоп.

Ёруғлик сочилишининг тўлқин узунлигига боғлиқлигидан рангли сигнализация учун фойдаланилади; масалан, ёруғни маскировка қилишда кўк лампалар ишлатилади, чунки кўк ранг жуда кўп миқдорда чанг, тутун, туман заррачалари сақлайдиган атмосфера қаватидан ўтаётганда кучли тарқалади ва шу сабабдан, масалан, самолётдан қараганда кўринмайди. Бунга қарама-қарши ўлароқ, хавф-хатар ҳақида сигнал беришда қизил лампалардан фойдаланилади.

Коллоид системаларда ёруғликнинг сочилиши ва бунда коллоид рангининг ўзгариши *опалесценция* деб аталади.

Бўялган коллоид эритмалардаги опалесценция ҳодисаси *дихроизм* дейилади. Бу ҳолда тўғри тушаётган ёруғликни ён томондан тушаётган ёруғлик билан алмаштирилганда опалесценция пайдо қилган зольнинг ўз рангли қаватларини



43-расм. Электрон (а) ва ёруғлик (б) микроскоплари тузилишининг солиштирма схемаси:

- 1 — электрон тўп; 2 — конденсорли линза;  
 3 — текширилайётган предмет; 4 — объектив линзаси;  
 5 — оралиқ тасвир; 6 — проекцион линза;  
 7 — охириги тасвир; 8 — ёруғлик манбаи.

кўrsa бўлади. масалан, олтин зольнинг кўк ранги ён томондан ёритилганда сарғиш-қизил рангда бўлади ва ҳоказо.

**Ультрамикроскопия.** Диаметри ёруғлик тўлқин узунлигининг ярмидан кам бўлган коллоид заррачалар оддий микрос-



колларда кўринмайди. Бунинг сабаби шундаки, ёруғлик тўлқинлари коллоид заррачаларни айланиб ўтади, ёруғликнинг сочиладиган қисми эса шу қадар кам бўладики, уни аниқса ёруғлик ўтаётган шароитда кўз билан кўриб бўлмайди.

Узларининг экспериментал текширишларида Тиндаль ҳодисасини асос қилиб олган Зидентопф ва Жигмонди (1903) ультрамикроскоп яратишга муваффақ бўлдилар. Бу асбоб ёрдами билан айрим заррачаларнинг нур сочиш эффектнинг



44-расм. Электрон микро-  
скопда кўринадиган нуклеин  
кислоталар (а) ва гемоглобин  
(б) молекулалари.

кўрса бўлади, чунки бу асбобда ён томондан ёритилган ҳолда ва қора фонда кузатувлар олиб борилди.

Микроскоплашнинг бундай усули коллоид эритмаларнинг кинетик хоссаларини ўрганиш учун, берилган ҳажмдаги коллоид заррачаларнинг миқдорини ҳисоблаб чиқиш учун, заррачаларнинг катталигини ва ҳоказоларни аниқлаш учун жуда эффектив бўлиб чиқди (42-расм).

Олтиннинг коллоид эритмасини ультрамикроскопда кўрилганда ёйнинг барча рангларида товланиб бетартиб ҳаракат

қилаётган турли катталиқдаги заррачаларни кўриш мумкин, уларнинг энг майдалари нур сочадиган нуқталардан иборат.

Нур сочилишининг интенсивлиги коллоид заррачаларнинг концентрациясига ҳам, уларнинг катталиги ва шаклига ҳам боғлиқдир.

Коллоид заррачаларни шакли жиҳатидан икки группага бўлиш мумкин: ҳар томондан ўлчанганда бир размерда бўладиган заррачалар (шар ёки куб), масалан, айрим оқсилларнинг, смолаларнинг коллоид эритмалари, баъзи металлар гидроксидларининг зольлари; бўйи ва эни турли размерда бўладиган заррачалар, барг шаклидаги ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золи), таёқсиммон ( $\text{V}_2\text{O}_5$  золи) ёки ипсиммон, занжирсиммон заррачалар, масалан, совун, антрохинон заррачалари ва бошқалар.

**Электрон микроскоп.** Ультрамикроскопдан кўра катта ҳал этувчи кучга эга бўлган асбоб 1934 йилда яратилган эди. У диаметри  $10^{-7}$  см га яқин заррачаларни кўришга имкон беради. Ҳозирги вақтда электрон микроскоплар 900 000 мартагача катта қилиб кўрсатади.

Электрон микроскопнинг оптик микроскопдан асосий фарқи ёруғлик нурлари ўрнига электронлар оқимидан фойдаланишидир, айти вақтда шиша линзалар ўрнига магнит ёки электр майдони қўлланилади (43-расм). Вольфрам сими электронлар манбаи бўлиб хизмат қилади. У қиздирилганда электронлар оқимини сочади. Электронлар махсус электромагнит система орқали учиб ўтар экан, фотопластинка ёки экранга тушади-да, буюм тасвирини катта қилиб кўрсатади.

Электрон микроскоп микроблар, фаглар, вируслар, ҳужайраларнинг структура элементларини, баъзи катта молекулаларни ва ҳоказоларни кўришга имкон берадиган аниқ асбобдир (44-расм). Электрон микроскоплашда олинадиган заррачалар расмини неча марта катта қилинганлигини ҳисобга олиб, уларнинг размерларини катта аниқлик билан топиш мумкин.

## II БОБ

### АДСОРБЦИЯ

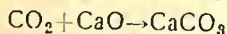
Писта кўмирда газларнинг адсорбциясини биринчи марта 1777 йилда италиялик олим Ф. Фонтана топди. 7 йил ўтгандан сўнг рус академиги Г. Е. Ловиц эритмаларни тозалаш учун фойдаланган кўмирда эритмаларнинг адсорбциясини кузатди.

Адсорбция тўғрисидаги таълимот ўтган асрнинг охирида ва шу асрнинг бошларида жадал суръатда ривожлана бошлади. Унинг ривожланишига рус олимлари М. С. Цвет, противогазни кашф этган акад. Н. Д. Зелинский, Н. А. Шилов ва М. М. Дубинин, Л. К. Лепинь, А. Н. Фрумкинлар катта ҳисса қўшдилар. Адсорбциянинг назарияси ва практикаси соҳасида чет эл олимлари Гиббс, Ленгмюр, Фрейндлих, Поляни, Браунауэр ва бошқалар жуда кўп иш қилдилар.

Бир модданинг сатҳида бошқа модданинг йиғилиши ҳодисаси адсорбция дейилади. Унинг бошқа модда ичида йиғилиши эса абсорбция деб аталади. Адсорбиланадиган модда адсорбтив деб, сатҳида адсорбция содир бўладиган модда адсорбент деб аталади.

Адсорбция қайтар процессдир. Адсорбцияга тескари бўлган процесс десорбция деб аталади. Адсорбиланган моддаларнинг эритувчилар ёрдами билан адсорбентлардан чиқариб олиш элюция дейилади.

Модданинг молекулалари ёки ионлари адсорбиланишига қараб молекуляр ёки ионли адсорбция тафовут қилинади. Адсорбцияда адсорбент билан адсорбтив ўзаро химиявий реакцияга кириши мумкин, масалан,



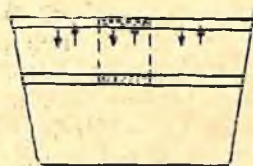
Бундай адсорбция хемосорбция дейилади.

Адсорбция адсорбент ва адсорбтивнинг химиявий ва физикавий табиатига боғлиқдир. Масалан, активланган кўмирда алифатик моддаларга қараганда ароматик моддалар бир қадар яхши адсорбиланади. Бир гомологик қаторга тааллуқли моддалар адсорбцияси кўпинча углерод занжири ортиб бориши билан ошиб боради. Кўпинча адсорбтивда қўш боғлар сони ортиб бориши билан адсорбция ошади.

§ 7. Сууюқлиқлар сатҳидаги адсорбция. Сууюқлиқлар сатҳида сууюқлиқларда эриган модда заррачалари адсорбиланиши мумкин. Адсорбция эриш процесси билан давом этиб, эритувчи сатҳидаги қават билан унинг ички ҳажми ўртасидаги эриган модда зарраларининг тақсимланишига таъсир қилади.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ, сууюқлиқларнинг сатҳ энергияси минимумга интилади. Тоза эритувчиларда бу энергия сатҳни қисқартириш йўли билан камайтирилади.

Эритмаларда сатҳ энергияси сууюқлиқнинг сатҳ қаватида заррачалар концентрациясининг ўзгариши ҳисоби-га камайиши ёки кўпайиши мумкин. Гиббс сууюқлиқда эрийдиган модданинг тақсимланиши унинг сатҳ таранглигининг максимал даражада камайишига олиб келишини аниқлаб берди. У адсорбция қиймати  $\Gamma$  ни, яъни тахминан бир молекула қалинликдаги  $1 \text{ см}^2$  сатҳ қаватида сууюқлиқнинг ичкидаги худди шу ҳажмидагига нисбатан йиғиладиган ортиқча модданинг миқдорини (45-рasm) аниқлайдиган тенгламани таклиф этди:



45-рasm. Сууюқлиқдаги мусбат адсорбция.

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = - \frac{c}{RT} \frac{c_2 - c_1}{c_2 - c_1} \quad (\text{II, 1})$$

бу ерда:  $\Delta\sigma$  — концентрация  $\Delta c$  га ўзгарганда сатҳ таранглигининг ўзгариши,  $-\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$  сатҳ активлиги деб аталади.

Демак, адсорбция  $\Gamma$  сатҳ активлигининг қиймати  $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$  ва  $c$  модда концентрациясининг нисбатига боғлиқдир. Агар бунда сатҳ таранглиги камайса, яъни  $\Delta\sigma < 0$  бўлса,  $\Gamma$  мусбат қийматга эга бўлади. Модда сатҳ таранглигини қанчалик кўп камайтирса, у сатҳ қаватида шунчалик кўп йиғилади.

Эриган модданинг концентрацияси сатҳ қаватида сууюқлиқнинг қолган ҳажмидагига нисбатан анча юқори бўлиб қолади. Пайдо бўладиган концентрациялар айирмаси албатта сууюқлиқнинг сатҳ қаватидан унинг ичи томон йўналган диффузияга олиб келади ва эриган модда заррачаларининг ҳаммасини тамомила сатҳ қаватига ўтишига тўсқинлик қилади. Сууюқлиқнинг сатҳ қаватидаги эриган модда билан унинг қолган ҳажми ўртасида ҳаракатчан адсорбцион мувозанат қарор топади.

Сатҳ қаватида модда тўпланиши билан бирга давом эта-

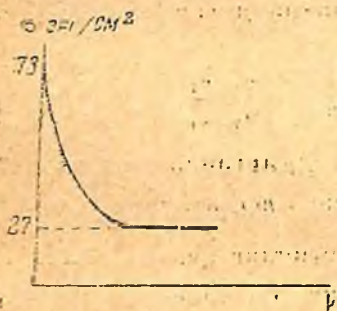
диган адсорбция мусбат адсорбция деб аталади. Сатҳ қаватининг адсорбиланадиган модда билан тўла тўйиниши унинг чегараси бўлиб хизмат қилади. Мусбат адсорбиланаётган моддалар (ёғлар, кўпчилик алифатик кислоталар, кетонлар, спиртлар, холестерин ва бошқалар) сатҳ-актив моддалар ҳам дейилади. Агар эриган модда сатҳ таранглигини кўпайтирса, бунда у сатҳ қаватидан адсорбент ичкарисига ҳайдалади. Бундай адсорбция манфий адсорбция дейилади. Бу ҳолда  $\Delta\sigma > 0$  ва  $\Gamma$  манфий қийматга эга бўлади.

Адсорбтивнинг сатҳ қаватидан адсорбент (эритувчи) ичкарисига тўлиқ сиқиб чиқарилиши манфий адсорбциянинг чегарасидир. Концентрациялар ҳар хил бўлиши натижасида бу ерда ҳам диффузия пайдо бўлади. Сатҳ қавати томқ йўналади. Шунинг учун сатҳ қаватида оз миқдор бўлса ҳам адсорбтив бўлади. Сатҳ таранглигини кескин оширадиган моддалар суюлтирилган эритмаларнинг сатҳ қаватида деярли бўлмайди. Бундай эритмаларнинг концентрацияси, аунчагина кўпайтирилгандагина эриган моддаларнинг кўп миқдорда сатҳ қаватига қўшилишига олиб боради, бу — сатҳ таранглигининг кўпайиши билан давом этади.

Манфий адсорбиланадиган моддалар сатҳ-инактив моддалар деб юритилади. Аноорганик тузлар, углеводлар ва бошқа моддалар шулар жумласидандир.

Мусбат ва манфий адсорбцияни мой кислотанинг сувдаги адсорбцияси мисолида изоҳлаб бериш мумкин (46-расм). Мой кислотанинг сатҳ таранглиги сувниқидагига қараганда кам бўлади ( $20^\circ\text{C}$  да  $\sigma$  мой кисл. =  $27 \text{ эрг/см}^2$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \text{ эрг/см}^2$ ).

Мой кислотасининг сувга қўшилган дастлабки порциялари деярли сатҳ қаватидагина тақсимланиб, сатҳ таранглигини кескин пасайтириб юборади. Мой кислотанинг кейин қўшилган порциялари унинг сатҳ қаватидаги концентрациясини тезда оширади, шунингдек сувнинг пастки қаватларидаги диффузияланиш ҳам ошади. Сувнинг сатҳ таранглиги ўзгариб боради, мой кислотанинг сатҳ таранглигига, яъни  $27 \text{ эрг/см}^2$  га тенглашгунча аста-секин давом этади. Бу эритманинг сатҳ қавати фақат мой кислота молекулаларидан иборат эканлигини, яъни мусбат адсорбция охириги чегарага етганлигини билдиради. Агар мой кислотага сув қўйилса адсорбция процесси



46-расм. Мой кислотанинг сувдаги эритмасида сатҳ таранглигининг ўзгариши.

ли сатҳ қаватидагина тақсимланиб, сатҳ таранглигини кескин пасайтириб юборади. Мой кислотанинг кейин қўшилган порциялари унинг сатҳ қаватидаги концентрациясини тезда оширади, шунингдек сувнинг пастки қаватларидаги диффузияланиш ҳам ошади. Сувнинг сатҳ таранглиги ўзгариб боради, мой кислотанинг сатҳ таранглигига, яъни  $27 \text{ эрг/см}^2$  га тенглашгунча аста-секин давом этади. Бу эритманинг сатҳ қавати фақат мой кислота молекулаларидан иборат эканлигини, яъни мусбат адсорбция охириги чегарага етганлигини билдиради. Агар мой кислотага сув қўйилса адсорбция процесси

тескари тартибда ўзгариб боради. Сувнинг дастлабки қуйилган порциялари манфий адсорбиланиб, кислотанинг сатҳ таранглигига амалда таъсир кўрсатмайди. Кейинчалик сув қўшилганда унинг молекулаларининг сатҳ қаватида борган сари кўплаб пайдо бўлишига ва сатҳ таранглигининг процессив равишда ошиб боришига олиб келади.

Модомики шундай экан, сатҳ таранглиги кўпроқ бўлган суёқликлар сатҳ-инактив, сатҳ таранглиги бир қадар кам бўлган моддалар эса сатҳ-актив моддалар бўлиб чиқадил.

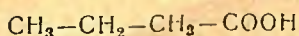
Қон ва ҳужайраларнинг протоплазмасидаги турли хил моддаларнинг манфий ва мусбат адсорбцияси тирик организмларда модда алмашинуви учун катта аҳамиятга эга. Биологик суёқликларнинг сатҳ таранглиги сувниқидикига нисбатан анча кам бўлади (32-жадвал). Шунинг учун гидрофоб моддалар, масалан, алифатик кислоталар қатъри, амминокислоталар, стероидлар томир деворларининг ҳужайра мембраналарида тўпланади, бу — уларнинг шу мембраналардан ўтишини осонлаштиради.

### 32-жадвал

Ҳаво билан ажралиш чегарасидаги баъзи суёқликлар сатҳ таранглигининг қийматлари

Суёқлик	Сатҳ таранглиги, эрг/см <sup>2</sup> ҳисобида
Симоб	430,0
Сув	72,7
Глицерин	65,0
Одам қони зардобин (38.°С да)	46—47
Этил спирт	22,0
Эфир	16,0
Амёбалар цитоплазмаси (ёғ чегарасида)	0,5—1,5

Сувдаги эритмалардан бўладиган адсорбциялар учун молекулаларида қутбли (гидрофил) ва қутбланмаган (гидрофоб) группаларнинг борлиги муҳим аҳамиятга эга. Масалан, мой кислотанинг молекуласида қутбли группа — COOH ва гидрофоб углеводород занжири бор

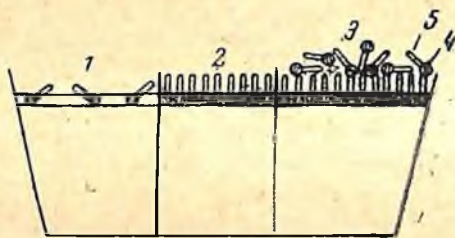


Бир йўла икки хил группага эга бўлган молекулалар *дифиль молекулалар* дейилади. Гидрофоб занжири калта бўлган дифиль молекулаларнинг гидрофил хоссаси устун ту-

ради, шунинг учун бундай молекулалар манфий адсорбланиб, сувда яхши эрийди. Углеводород занжири узайиши билан молекулаларнинг гидрофоб хоссалари кучайиб боради ва уларнинг сувдаги эрувчанлиги пасаяди.

Молекулаларнинг гидрофоб хоссалари кўпайиши билан бир вақтда уларнинг сатҳ активлиги ҳам ортиб боради. Масалан, алифатик кислоталар занжирининг —  $\text{CH}_2$ — радикалига узайтирилиши уларнинг суюлтирилган эритмалардаги мусбат адсорбцияга бўлган қобилиятини 3,2 марта оширади (Траубе—Дюкло қондаси).

§ 8. Сатҳ пардалари. Гидрофоб хоссалари кўпроқ бўлган моддалар (молекуляр оғирлиги катта бўлган алифатик кислоталар ва бошқалар) молекулалари асосан сувнинг юзида жойлашган бўлиб, сатҳ пардалари ҳосил қилади. Бундай молекулалар кам бўлганда сатҳ пардаси ҳосил бўлмайди. Молекулалар кўп бўлганда улар маълум бир тартибда бир-бирига ёндошган ҳолда жойлашади, айти вақтда уларнинг гидрофоб қисмлари сувнинг уст томонига чиққан бўлиб, Лэнгмюр қозниқлари деб аталадиган зич девор ҳосил қилади (47-расм).



47-расм. Сатҳ пардалари:

1 — дифиль молекулаларнинг тартибсиз жойлашиши; 2 — Лэнгмюрнинг зич қозниқлари; 3 — ортиқча молекулалар; 4 — молекулаларнинг гидрофиль қисми; 5 — молекулаларнинг гидрофоб қисми.

Молекулаларнинг мономолекуляр қавати сатҳ пардаси ҳосил қилади. Уларнинг ҳар бири сув устида маълум майдонни эгаллайди. Ҳар бир молекуланинг жой олган қават қаллиги билан майдонини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Масалан, битта қутбли группага эга бўлган алифатик кислоталар (мой, валериан, капрон кислоталар ва ҳоказо) углерод занжирининг узунлиги қандай бўлишидан қатъи назар, сув устида  $21 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  майдонни эгаллайди. Иккита қутбли группага эга бўлган алифатик кислоталар (масалан, олеин кислота) икки марта кўп майдонни, учта қутбли группага эга бўлган

молекулалар (жумладан, тристеарин) эса уч марта кўп майдонни эгаллайди ва ҳоказо (33-жадвал).

33-жадвал

Молекуланинг сув устидан жой олган майдонининг молекуладаги қутбли группалар сонига боғлиқлиги

Модда	Формуласи	Қутбли группа	Қутбли группалар сони	Молекула эгаллаган майдон, см <sup>2</sup> ҳисобида	Бир қутбли группага тўғри кела- диган майдон, см <sup>2</sup> ҳи- собида
Пальмитин кислота	$C_{16}H_{31}COOH$	Карб ксил	1	$21 \cdot 10^{-16}$	$21 \cdot 10^{-16}$
Стеарин кислота	$C_{17}H_{35}COOH$	Карбоксил	1	$22 \cdot 10^{-16}$	$22 \cdot 10^{-16}$
Олеин кис- лота	$C_{17}H_{33}COOH$	Карбоксил ва қўш боғ	2	$44 \cdot 10^{-16}$	$22 \cdot 10^{-16}$
Тристеарин	$(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_5$	Мураккаб эфир боғ- лари	3	$66 \cdot 10^{-16}$	$22 \cdot 10^{-16}$
Триолеин	$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$	Мураккаб эфир боғлари ва қўш боғлар	6	$126 \cdot 10^{-16}$	$21 \cdot 10^{-16}$

Гидрофоб хоссалари кўпроқ бўлган модда ортиқроқ бўлганда унинг молекулалари мономолекуляр парданинг устидан жой олади (47-расмга қаранг).

Сатҳ пардаларининг ҳосил бўлиши кўлинча фильтрация процессини қийинлаштиради. Ҳаво билан сувнинг ажралиш чегарасида эритмадаги ҳаво пуфакчаларида сатҳ-актив модда адсорбиланиши мумкин. Бу модданинг пардаси пуфакча атрофида гўё қобиқ ҳосил қилади (48-расм). Бундай пуфакча филтърнинг тор тешикларидан босилиб ўтказилганда кескин ўзгармайди, шу сабабдан филтърдаги пардасиз пуфакчаларидан кўра бир қадар йирик тешикларини беркитиб қўйиши мумкин. Катта чуқурликларда ишлайдиган ғаввосларда баъзан Кессон касаллиги авж олади. Уларнинг скафандраларига ҳаво босим остида юборилади ва, демак, ғаввосларнинг қонида ортиқча миқдор газлар эрийди. Юқорига жуда тез кўтарилиб чиққанда скафандрадаги босим кескин пасайиб кетади



ва қондаги газларнинг кўпгина қисми пуфакчалар ҳолида ажралиб, уларда қонда бўладиган сатҳ-актив моддалардан сатҳ парда ҳосил бўлади. Газ пуфакчалари турли хил тўқима ва органлардаги майда томирларни беркитиб қўяди бу — сдамни оғир касалликка ёки ҳатто ўлимга олиб боради.



48-расм. Ҳаво пуфакчаси атрофидаги сирт пардаси.

Худди шунга ўхшаш патология учувчиларда юқори парвоздан сўнг скафандрани ва самолёт кабинаси очилганда атмосфера босимининг кескин пасайиб кетиши натижасида ҳам юзага келиши мумкин.

Кессон касаллигини даволаш учун беморни барокамерага жойлаштириб, катта босим яратилади. Бунда газ пуфакчалари яна қонда эрийди; барокамерадаги босимни кейинчалик аста-секин (бир неча сутка давомида) пасайтириб борилганда ортиқча газлар қондан ўпка орқали чиқиб кетади.

**§ 9. Қаттиқ жисмларнинг адсорбцияси.** Қаттиқ жисмларда газлар, буг, шунингдек эриган моддаларнинг молекула ва ионлари адсорбиланиши мумкин<sup>1</sup>.

Қаттиқ жисмлардаги адсорбцияни кристаллик панжарадаги боғланишларнинг барабар бўлмаслиги ҳисобига пайдо бўладиган тортилиш кучлари майдонларининг борлиги билан тушунтирса бўлади (32-расмга қаранг): Қаттиқ адсорбентнинг (актив маркаларда) бўртиб турган соҳаларида адсорбция айниқса кучли бўлади. Масалан, кўмир заррачасининг чиқиб турган учларида кислороднинг адсорбиланиши чуқур жойларидагига қараганда 4,5 марта тезроқ ўтади.

Адсорбцион кучлар таъсирланишнинг (химиявий) валент кучлари ва бирмунча кучсиз бўлган ван-дер-ваальс кучлари (физикавий) дан иборатдир. Адсорбциянинг турли ҳолларида бу иккала кучнинг роли турлича: масалан, кўпчилик газларнинг адсорбиланишида, аввало, уларнинг босими кам бўлганда химиявий адсорбция кузатилади, босим ошиши билан физикавий адсорбция кўрилади, у асосан газларнинг адсорбциясини белгилаб беради.

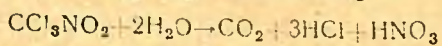
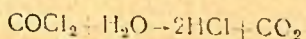
Адсорбция кучлари етарли даражада катта бўлиши мумкин: масалан, шишада адсорбиланган сув молекулаларини тамомила йўқотиш учун шишани вакуумда қаттиқ қиздириш

<sup>1</sup> Қаттиқ жисмларда газларнинг ютилишига алоқадор ҳамма ҳодисалар сорбция (адсорбция ва абсорбция, хемосорбция, капилляр конденсация) тушунчасига бирлаштирилади.

керак. Қувватли куч майдонларига эга бўлган адсорбентлар бешдан-охиригача адсорбиланган заррачалар билан қопланган бўлади. Адсорбцион кучлар кам бўлганда эса актив марказларгина адсорбиланадиган заррачалар билан ўралади. Адсорбцияга адсорбентнинг табиатигина эмас, балки адсорбтив табиати ҳам таъсир кўрсатади. Масалан, қаттиқ адсорбентларда осонроқ суюқланадиган, яъни критик температура-си юқорироқ бўлган газларгина кучли адсорбиланади.

Адсорбция қайтар процессдир. Адсорбиланган заррачалар ҳаракатсиз қолмайди; улар адсорбентда ҳаммаси бўлиб секунднинг юз ва минг улушида ушланади ва десорбиланиб, янги заррачаларга алмаштирилади; шу билан бирга улар адсорбентда маҳкам ўрнашиб олмасдан унинг сатҳи бўйлаб кўчиб юриши мумкин. Оқибат-натижада эркин ва адсорбиланган заррачалар ўртасида динамик адсорбцион мувозанат қарор топади.

Турли хил моддаларнинг адсорбцион мувозанатга етиш тезлиги турлича: масалан,  $\text{CO}_2$  кўмирда адсорбиланганда мувозанат 20 сек ўтгандан кейин,  $\text{O}_2$  адсорбиланганда — 2,5 соат,  $\text{N}_2$  адсорбиланганда 20 соат ўтгач қарор топади. Адсорбция тезлиги турли адсорбентлардан амалда фойдаланиш учун катта аҳамиятга эга. Масалан, противогаздаги коробкадан ўтаётган ҳаво заҳарли моддалар аралашмаларидан жуда тез тозаланиши керак, бу — адсорбцион процесслар жуда катта тезликларда ўтаётгандагина бўлиши мумкин. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, противогаздаги активланган кўмир бир қатор заҳарли моддаларнинг адсорбенти бўлибгина қолмасдан, балки уларнинг баъзиларида парчаланиш реакцияларида катализатор ролини ҳам ўйнайди. Жумладан, активланган кўмир фосген ва хлорпикрин гидролизиди катализатор бўлади:

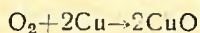


Температуранинг кўтарилиши физик адсорбцияни пасайтиради, чунки бунда адсорбцион қаватда молекулаларнинг ҳаракати кучаяди, адсорбиланган молекулаларнинг ориентацияси бузилади, яъни десорбция кўпаяди. Иккинчидан, температуранинг кўтарилиши адсорбиланадиган заррачаларнинг энергиясини оширади, бу — активация назариясига мувофиқ, химиявий адсорбцияни кучайтиради. Демак, температуранинг кўтарилиши баъзи ҳолларда десорбцияни кучайтирса, бошқа ҳолларда адсорбцияни кўпайтиради. Масалан, кўпчилик газлар учун температуранинг кўтарилиши адсорбцияни камай-

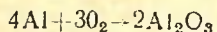
тиради, шу билан бир вақтда температура — 185 дан +20° гача кўтарилганда платинага кислороднинг адсорбиланиши 10 марта кўпаяди, чунки бунда химиявий адсорбция кучаяди.

Газ ва буғлар босимининг ошиши билан адсорбция кучаяди. Буғлар адсорбиланганда кўмир ва бошқа говаксимон адсорбентларда бўлиб ўтадиган капилляр конденсация кўтарилади. Капиллярларда конденсирланган суюқлиқ боғиқ мениск ҳосил қилади, унинг усти текис сатҳга нисбатан анча паст босимда буғга тўйинади. Бу — адсорбент капиллярларида буғ конденсациясини оширади. Капилляр конденсация айниқса осон суюқланадиган газларда яққол кўринади.

**Хемосорбция.** Хемосорбцияда модда адсорбент билан химиявий реакцияга киришади.



Хемосорбцияда янгидан ҳосил бўладиган молекулалар адсорбент модданинг ичига диффузияланадиган бўлса, сорбцион мувозанат бирмунча секин содир бўлади, чунки у диффузия тезлигига боғлиқдир. Хемосорбцияда сорбент сатҳида диффузияланмайдиган молекулалар пайдо бўлса, яъни парда ҳосил бўлса, бу парда хемосорбция процессини секинлаштиради ва тўхтатиб қўяди. Масалан, алюминий пластинкаси кислородни сорбилаб, алюминий оксиди пардаси билан қопланади, бу — хемосорбция процессини тез тўхтатади:



Хемосорбция, ҳар қалай химиявий реакция сингарн, экзоёки эндотермик бўлиши мумкин. Демак, температура кўтарилиши баъзи хемосорбцион процессларни кучайтиради, баъзиларини эса заифлаштиради.

Адсорбцияни хемосорбциядан батамом ажратиб бўлмайди. Одатда бу икки процесс бирга бўлиб ўтади.

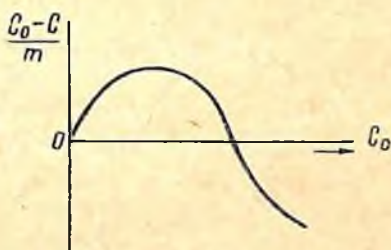
**Эритмалардан адсорбиланиш.** Эритмадан адсорбиланишда эриган модда билан бирга эритувчининг молекулалари ҳам адсорбиланади. Эриган модда билан эритувчидаги адсорбиланган заррачаларнинг сони уларнинг ўз адсорбцион қобилияти ва эритма концентрациясига боғлиқдир. Кичик концентрацияларда эриган модданинг адсорбцияси, катта концентрацияларда эса эритувчининг адсорбцияси устун келади.

49-расмда солиштирама адсорбция ( $\frac{c_0 - c}{m}$ ) нинг эритмадаги адсорбтив концентрациясига боғлиқлиги келтирилган, бу ерда:  $c_0$  — эриган модданинг адсорбциягача бўлган концентрацияси;  $c$  — модданинг адсорбциядан кейинги концентрацияси;  $m$  — адсорбент массаси.

Аввало эритмада эриган модданинг концентрацияси ошиши билан адсорбиланган модда миқдори кўпаяди, лекин кейин эритувчининг адсорбцияси устун кела бошлайди ва эритмадаги модданинг концентрацияси кўпаяди, шу сабабли  $c_0 - c < 0$  ва  $\frac{c_0 - c}{m}$  касри манфий бўлиб қолади (эгри чизик абсцисса ўқидан пастроқ тушади). Бундан қуйидаги хулоса келиб чиқади:

а) кичик концентрацияли эритмаларда адсорбция бир қадар тўла бўлиб ўтади; б) эритмалардан моддалар адсорбиланишида яхши адсорбиланадиган эритувчилар халақит беради. Масалан, сув кўмирда кам адсорбиланади, шу сабабли кўмир сув эритмалардаги моддаларни яхши адсорбилайди. Лекин худди ўша кўмир бензолда эриган моддаларни ёмон адсорбилайди, чунки бензолнинг ўзи кўмирда яхши адсорбиланади.

Кўпгина моддалар аралашмасини тутган эритмалардаги адсорбцияда баъзи ҳолларда моддалар ҳар бири ўз адсорбцион қобилиятига пропорционал миқдорда адсорбиланади, бошқа ҳолларда эса бир модда иккинчисининг адсорбиланишига тўсқинлик қилади (антагонизм); ниҳоят, моддалар адсорбцияни ўзаро кучайтирадиган ҳоллар (синергизм) ҳам бўлиши мумкин.



49-расм. Эритмадаги адсорбция изотермаси.

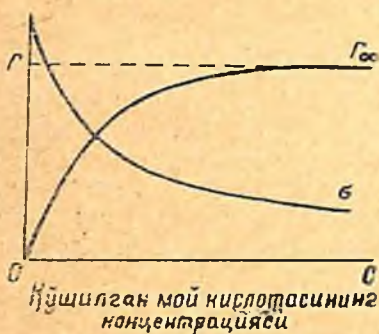
**§ 10. Адсорбцияни миқдор жиҳатидан аниқлаш.** Газ — суюқлик ажралиш чегарасидаги адсорбцияни сатҳ таранглигининг ўзгаришига қараб аниқласа бўлади. Бунинг учун доимий температурада турли концентрациядаги эритмаларнинг сатҳ таранглигини ўлчаб, сатҳ таранглиги изотермаси чизилади.

Масалан, сув устида мой кислота адсорбиланганда (50-расм) кислотанинг адсорбиланган миқдорига қараб унинг сатҳ таранглиги камаяди. Шу билан бир вақтда адсорбция изотермаси сатҳ қаватни адсорбиланаётган модда заррачалари билан батамом тўйинишдан иборат бўлган охири чегарга интилади. Сатҳ таранглиги изотермаси ёки Гиббс тенгламаси (II, 1) ёрдамида адсорбиланган модда миқдорини аниқлаш мумкин.

Адсорбцияни суюқликдаги сатҳ таранглигининг ўзгаришига қараб ўлчаш қулай бўлса-да, уни асосан сатҳ таранглиги-

ни кескин ўзгартирадиган сатҳ-актив моддалар учун қўлла-  
ниш мумкин.

Лэнгмюр мономолекуляр адсорбцион қават тўғрисидаги  
фаразга асосланган ҳолда чиқарилган бирмунча қулай адсорб-  
ция изотермаси тенгламасини тахлиф этди.



50-расм. Мой кислотанинг  
сатҳ таранглиги  $\sigma$  ва адсорб-  
цияланиш ( $\Gamma$ ) изотермалари.

Адсорбцион мувозанатда  $v_1 = v_2$ , яъни:

$$k_1 [A] [M] = k_2 [AM]$$

бўлади. Тенгламанинг иккала томонини  $k_1[AM]$  га бўлсак,

$$\frac{[A] [M]}{[AM]} \frac{k_2}{k_1} \text{ ни ҳосил қиламиз,} \quad (1, 2)$$

бу ерда:

$$\frac{k_2}{k_1} = (\text{адсорбцион мувозанат константаси}), \text{ бунда } k = \frac{[A] [AM]}{[AM]}$$

$[AM]$  — адсорбиланган газ молекулалари сони;  $[A]$  адсорби-  
ланиши мумкин бўлган молекулалар сонига тўғри келадиган  
эркин актив марказлар миқдори;  $[M]$  — адсорбиланмаган мо-  
лекулалар миқдори.

$\Gamma_\infty$  билан адсорбент сатҳининг  $1 \text{ см}^2$  да энг тўйинган пайт-  
даги газ молекулаларини энг юқори чегара концентрацияси  
 $C$  билан газнинг мувозанатдаги концентрациясини, яъни  
адсорбцион мувозанатга етгандан кейин озод қолган газ  
концентрациясини  $\Gamma_{AM}$  билан адсорбиланган газнинг сатҳ  
концентрациясини (адсорбцион мувозанатдаги) ифодаласак,  
энг юқори концентрация  $\Gamma_\infty$  бўлиши учун адсорбентга яна

қўшилиши мумкин бўлган (адсорбцион мувозанатга етгандан сўнг) газ концентрацияси  $\Gamma_A$  билан белгиласак:

$$\Gamma_A = \Gamma_\infty - \Gamma_{AM}.$$

(II, 2) тенгламадаги  $A$ ,  $M$ ,  $AM$  белгилари газ концентрацияларидаги қийматларга тўғри келади, яъни

$$[M] = c; [A] = \Gamma_A; [AM] = \Gamma_{AM}.$$

Бу белгиларни (II, 2) тенгламага қўйсак,

$$k = \frac{\Gamma_A c}{\Gamma_{AM}} = \frac{\Gamma_\infty - \Gamma_{AM}}{\Gamma_{AM}} c \text{ ни ҳосил қиламиз.} \quad (\text{II, 3})$$

бундан адсорбция қиймати  $\Gamma_{AM}$  (ёки  $\Gamma$  нинг ўзи) қуйидагича бўлади:

$$k = \frac{\Gamma_\infty - \Gamma}{\Gamma} c; k\Gamma = (\Gamma_\infty - \Gamma) c; \quad (\text{II, 4})$$

$$k\Gamma = c\Gamma_\infty - c\Gamma;$$

$$k\Gamma + c\Gamma = c\Gamma_\infty; \Gamma(k + c) = c\Gamma_\infty; \quad (\text{II, 5})$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{k + c} \quad (\text{II, 6})$$

Лэнгмюрнинг адсорбция тенгласи адсорбентга сатҳ бирлигида адсорбиланган модда миқдорини ҳисоблаб чиқишга имкон беради. Модданинг кичик концентрацияларида (II, 6) тенгламанинг махражидан  $c$  қийматини ҳисобга олмаса бўлади, бунда

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{k},$$

яъни бу ҳолда адсорбиланган модданинг миқдори унинг концентрациясига тўғри пропорционалдир.

Модданинг катта концентрацияларида, аксинча, кам нисбат қўшилувчи  $k$  ни ҳисобга олмаса бўлади, бунда

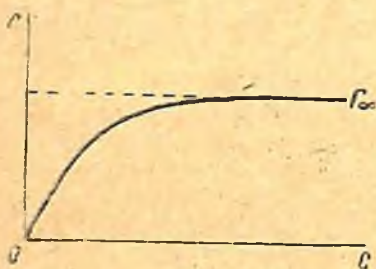
$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c},$$

қисқартиришдан сўнг  $\Gamma = \Gamma_\infty$ , яъни катта концентрацияларда мумкин қадар кўп миқдор модда адсорбиланади.

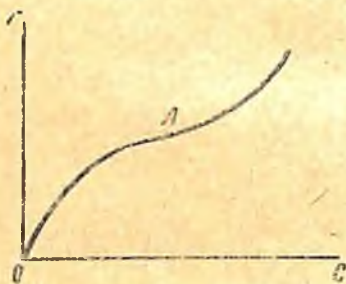
Лэнгмюр тенгласига адсорбция изотермаси тўғри келади (51-расм).  $\Gamma$  — сатҳ ортиғини, яъни адсорбцион мувозанат қарор топгандан кейинги сатҳ қаватда ва суюқлик ичида шун-

дай қалинликда адсорбиланган модда концентрацияларининг айирмасини ифодалайди.  $\Gamma_{\infty}$  — сатҳ ортигининг энг катта қиймати,  $c$  — адсорбтивнинг адсорбцион мувозанат қарор топгандан кейинги концентрацияси. Адсорбтив концентрацияси ошиши билан адсорбиланган модданинг миқдори ҳам кўпайиб,  $\Gamma_{\infty}$  га интилади.

Лэнгмюр тенгламаси адсорбиланган модданинг мономолекуляр қават тўғрисидаги фаразига асосланган. Бироқ, адсорбция кўп қаватли бўлиши ҳам мумкин. Бунда Лэнгмюрнинг адсорбция изотермаси тенгламасини қўлланиб бўлмайди. Брунауэр, Эммет ва Теллер (қисқача БЭТ) ларнинг S-шакли-



51-расм. Лэнгмюрнинг адсорбция изотермаси.



52-расм. БЭТ адсорбциясининг S-симон изотермаси.

даги изотермаси бир қадар аниқроқ бўлиб чиқди. Улардан бири 52-расмда келтирилган. Лэнгмюр адсорбцияси изотермасига эгри чизиқнинг пастки (ОА) қисмигина тўғри келади. S-шаклидаги изотермалар (ва уларга тўғри келадиган тенглама) айниқса буғнинг қаттиқ адсорбентлардаги адсорбцияси ҳоллари учун қўлланилади.

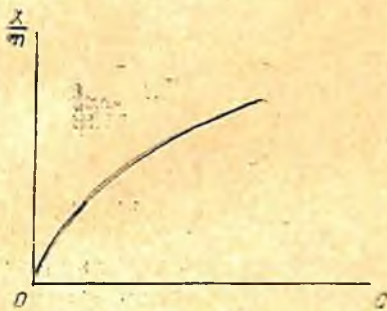
Эритмалардаги адсорбцияни ўрганиш Фрейндлихга эмперик йўл билан топилган тенгламани таклиф этишга имкон берди:

$$\frac{x}{m} = ac^n, \quad (II, 7)$$

бу ерда:  $x$  — адсорбиланган модда миқдори;  $m$  — адсорбент миқдори;  $\frac{x}{m}$  — масса бирлигидаги адсорбентга адсорбиланган модда миқдори;  $c$  — адсорбтивнинг мувозанат концентрацияси;  $a$  ва  $n$  — эмпирик константалар.

(II, 7) тенглама Фрейндлихнинг адсорбция изотермасига тўғри келади. (53-расм). Фрейндлихнинг адсорбция изотермаси кичик ва катта концентрациялардаги адсорбтивлар учун унча

аниқ бўлмади. Фрейдлихнинг адсорбция тенгламаси ва унга тўғри келадиган парабола адсорбтивнинг концентрация ошганда адсорбциянинг тўғри чизиқ бўйлаб ўсишини (унинг кичик концентрацияларида) ва адсорбтив концентрациясининг кейинчалик ошиши бу процессга таъсир этмасдан адсорбция энг юқори қийматга эга бўлишини ифодалайди. Бу жиҳатдан Лэнгмюр ва айниқса БЭТ изотермаси анча мукамалдир. Шунга қарамасдан амалий мақсадлар учун кўпинча Фрейдлихнинг адсорбция изотермасидан фойдаланилади.



53-расм. Фрейдлихнинг адсорбция изотермаси.

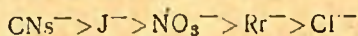
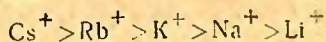
§ 11. Адсорбциянинг танла-ниши. Бирорта модданинг адсорбцияси бошқа моддалар адсорбциясидан анча яхши бўлса берилган адсорбентда унинг танланувчанлиги ҳақида фикр юритиш мумкин. Бу ҳол катта амалий аҳамиятга эга. Керакли адсорбентларни танлаб олиб, мураккаб аралашмалардан қатъий белгиланган моддаларни ажратиб олиш мумкин.

Танланган адсорбциянинг мисолларидан бири ионли адсорбциядир. Панета-Фаянс қондасига биноан, қаттиқ адсорбентда кўпинча адсорбент таркибига кирадиган ёки адсорбент билан умумий гурпуага эга бўлган ионлар адсорбиланади.

Масалан,  $H_2SO_4 + BaCl_2$  реакциясида ҳосил бўладиган  $BaSO_4$  заррачаларида  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$  ёки  $NO_3^-$  ионлари эмас, балки  $SO_4^{2-}$  ёки  $Ba^{2+}$  ионлар адсорбиланади.

Кўп валентли ионлар бир валентли ионларга қараганда кучлироқ адсорбиланади. Бир хил валентликка эга бўлган ионлар ҳам размерлари ва гидратация даражаси ўртасида фарқ бўлиши муносабати билан турлича адсорбиланади.

Улар адсорбцияга қобилиятига қараб лиотроп қаторлардан жой олади.



Ионли адсорбциянинг баён қилинган хусусиятлари коллоидлардаги стабилизация ва коагуляция процессларида катта аҳамиятга эга.

§ 12. Танланган адсорбциянинг биологик аҳамияти. Битта



адсорбентнинг ўзида танланувчанлиги турлича бўлган актив марказлар бўлиши мумкин, шу сабабли бир модда бир актив марказда, бошқалари эса бошқа актив марказларда яхшироқ адсорбиланади. Никель катализаторининг тиофен билан захарланишини мисол тариқасида келтириш мумкин. Бу — никелнинг активловчи таъсири тўйинмаган углеводларнинг гидрогенлашда олдингидек сақланиб қолган ароматик ядрони гидрогенлаш процессида йўқолади. Икки хил катализ никелнинг ҳар хил актив марказлари орқали амалга оширилади, уларнинг бирида тиофен танлаб адсорбиланади.

Одам организмда кўпинча токсинлар ва бошқа моддаларнинг турли тўқималар ва ҳужайралар орқали танлаб адсорбиланиши кузатилади. Масалан, қоқшол, ботулизм ва бошқаларнинг қўзғатувчи токсинлари аввало марказий нерв системаси ҳужайраларини шикастлантиради, дизентерия қўзғатувчиси токсинлар эса вегетатив нерв системасини зарарлантиради; тошмали тифда кўпинча тери, мия ва қисман юрак томирлари шикастланади ва ҳоказо.

Ҳар бир антитело учун аниқ бир бегона оқсил (антигенлар) лар билангина бирикадиган иммунли оқсиллар (антителолар) жуда катта танланиш қобилиятига эгадир. Электрон микроскоп ёрдамида текшириш шуни кўрсатдики, антителолар масалан ич терлама бактериялари устида бир хил адсорбиланмасдан, участкалари билан гўё «актив марказлар» бўйича адсорбиланади.

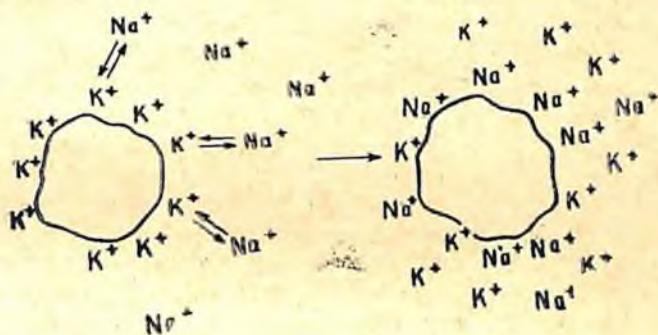
Организмга баъзи ферментлар ва бошқа биологик актив бирикмаларнинг актив марказларида жуда яхши адсорбиланадиган заҳар ва токсинларни ҳатто оз миқдорда юбориш кўпинча уларнинг блокадаланишига олиб боради. Масалан, организмга циан бирикмаларини юбориш таркибида темир сақлайдиган нафас ферментларининг блокадаланиши натижасида бир неча секунд ўтгач ўлимга олиб келади.

Танланиб адсорбиланишга адсорбент билан адсорбтивнинг электр зарядлари шак-шубҳасиз аҳамиятга эга, чунки ҳар хил зарядланган заррачалар осонроқ бирикади. Нейтрал муҳитда мусбат зарядланган ҳужайра ядросининг ишқорий оқсилларини кислотали (манфий зарядланган) бўёқлар билан, протоплазманинг кислотали оқсилларини асосли (мусбат зарядланган) бўёқлар билан яхши бўялишини худди шу билан изоҳланади.

Адсорбцион терапия ҳақида ҳам эслатиб ўтиш керак, у зарarli моддаларнинг ютилиши учун касалга адсорбентларни юборишдан иборат. Масалан, меъда-ичак йўлига кирган заҳар, токсинлардан тозалаш учун, шунингдек баъзан ичакда

Йиғиладиган газлар (метеоризмда) адсорбцияси учун кўпинча карболен (активланган кўмир) қўлланилади.

§ 13. Алмашиниш адсорбцияси. Алмашиниш адсорбцияси деб, адсорбентдаги бир моддани ташқи муҳитдаги бошқа бир модда билан алмаштириш ҳодисасига айтилади. Одатда эса — бу кучсиз адсорбтивни бирмунча кучли бўлган адсорбтив билан сиқиб чиқаришдир; натижада адсорбентнинг актив марказлари учун бўлган «конкуренцияда» адсорбент устида иккала адсорбтив ҳам адсорбиланишига пропорционал миқдорда бўлиб қолади. Масалан, адсорбтивлардан бирининг берилган адсорбентда адсорбиланиши бошқасига қараганда 10 марта юқори бўлса, у 10 марта кўп адсорбиланади (54-расм). Бироқ конкрет модда уларнинг адсорбиланиши пропорционаллигига таъсир этади, яъни синергизм ва антагонизм ҳодисалари кузатилади.

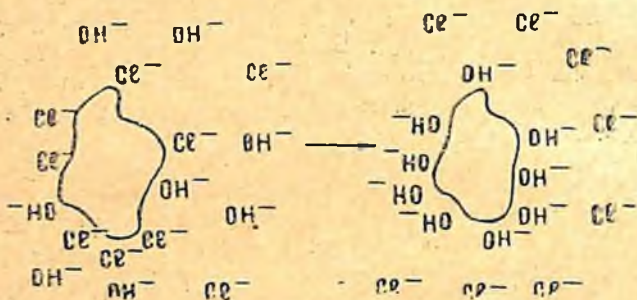


54-расм. Ион алмашинуви адсорбциясининг схемаси.

Ион алмашиниш адсорбцияси алмашиниш адсорбциясининг бир туридир. Унинг моҳияти шундан иборатки, баъзи адсорбентларда диссоциланадиган химиявий группалар бўлиб, улар ўз ионларини эритмадаги бир хил зарядланган ионларга алмаштиради (54-расм). Эритмадаги  $H^+$  ёки  $OH^-$  ионлари алмашинса, алмашиниш натижасида эритмада уларнинг нисбатлари алмашиниб, рН ҳам ўзгаради (55-расм). Масалан,  $BaSO_4$  коллоид заррачалари адсорбиланган  $Cl^-$  ионларини  $OH^-$  ионларига алмаштириш мумкин, бу — эритмада  $H^+$  ионларининг кўп бўлишига олиб келади ва, демак рН эритмаси кислота муҳит томонига кўчади. Ион алмашиниш адсорбциясининг бундай хусусий ҳоли гидролитик адсорбция деб аталади.

Саноатда ва илмий текшириш ишларида юқори молеку-

ляр синтетик моддалардан иборат бўлмиш ион алмаштирадиган смолалар (ион алмаштирагичлар) тобора кенг қўлланил-япти. Улар алмашинадиган ионлар хилларига — анионлар ва катионларга қараб катионит ва анионитларга бўлинади. Сульфифенол, полисульфостирол ёки карбоксифенол типдаги юқори молекуляр синтетик смолалардан иборат бўлган амберлит IR-100, Дауэкс-50, ватанимиз ишлаб чиқарадиган



55-расм. Гидролитик адсорбция схемаси.

КБ-4, СВС ва бошқалар; ишқор билан ишланган алюминий оксид; алюмосиликатлар, трепел ва бошқалар катионитлар жумласига киради. Фенол-формальдегид ва бошқа типдаги амин группаларидаги смолалар, кислота билан ишланган алюминий оксид ва бошқалар анионитлар қаторига киради. Буларга амберлит IRA-400, Дауэкс-2, Вофатит-М, ватанимизда ишлаб чиқариладиган ЭДЭ-10, ПЭК препаратлари ва бошқалар киради.

Катионларнинг функционал группалари карбоксил, гидроксил ва сульфогруппалар бўлиб, уларда катион (масалан, водород металл билан) алмашиниши мумкин. Анионитларнинг функционал группалари (аминогруппалар) анионларни алмаштиради, масалан,  $\text{OH}^-$  группа  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  группаларга алмаштирилади ва ҳоказо.

Ион алмашиниш адсорбцияси ҳам маълум танланиш хусусиятига эга. Ион алмашиниш адсорбциясидан саноатда эритмаларни туз аралашмасидан тозалашда, баъзи моддаларни, масалан, ноёб металлларни ажратиш олишда, дистилланган сув билан тенг бўлган тузсизлантирилган сув олишда фойдаланилади ва ҳоказо. Ион алмаштирагичлардан лаборатория практикасида ҳам кенг фойдаланилади. Саноатда катта

ассортиментларда чиқарилаётган бу моддаларни медицинада қўлланиш ҳақидаги масала ўрганилмоқда. Ион алмаштиргичларни, масалан, меъда-ичак йўлида заҳарли моддалар, токсинларни тозалаш учун қўлланиш мумкин ва ҳоказо.

§ 14. Хроматографик анализ. 1903 йилда рус ботаниги М. С. Цвет адсорбиланиш қобилияти турлича бўлган моддалар аралашмасини адсорбент қаватидан ўтказганда улар қават-қават бўлиб жойлашганлигини пайқади (56-расм). Бу моддалар бўялган бўлса, адсорбентда адсорбиланган моддалар қаватлари кўринади. Моддалар аралашмасини ажратишнинг бу усули хроматография усули деб аталишига сабаб ҳам шу (грекча хромос — ранг демакдир). Бу ном рангсиз моддаларни худди шундай тарзда ажратиш учун ҳам қолдирилган. Хроматографиянинг бир неча хиллари тафовут қилинади.

*Адсорбцион хроматография.* Хроматографиянинг бу хили бирорта адсорбентнинг моддани танлаб адсорбилашга асослангандир. Алюминий оксид билан тўлдирилган адсорбцион колонкадан мис ва кобальт ионлари бўлган эритма ўтказилса, колонканинг юқори қисмида аввал иккала ион ҳам адсорбиланади. Сўнгра колонкадан эритувчи ўтказилса, у алюминий оксидга кучсиз адсорбиланган кобальт ионларини юйиб, пастроққа кўчира бошлайди. Шундай қилиб, ионлар аралашмаси аста-секин ажралади.

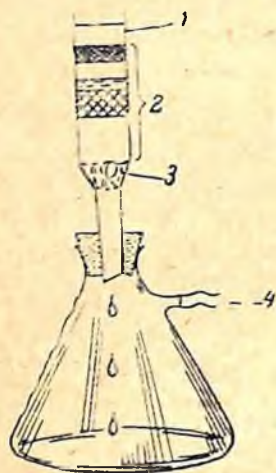
*Ион алмаштини хроматографияси.* Бу метод эритма билан адсорбент ўртасида ион алмаштинишига асосланган.

Бу ҳолда ҳам адсорбцион хроматографияда кўрилганидек, эритма адсорбентдан ўтказилади, аynи вақтда бирорта ион алмаштиргич адсорбент бўлиб хизмат қилади. Юқорида бир қадар интенсив адсорбиланадиган ионлар кейин бирмунча кам адсорбиланадиган ионлар алмашинади ва ҳоказо, натижада ионлар эритмадан қаватма-қават бўлиб бирин-кетин ажралади. Шундай қилиб, ионлар алмашинуви адсорбциянинг танланувчанлиги билан бирга қўшилади.

*Тақсимловчи хроматография.* Бу методда бир-бири билан аралашмайдиган суюқликларда моддаларнинг турлича тақсимланишидан фойдаланилади. Моддаларнинг турлича тақсимланиши Нернст қонуни билан аниқланади; доимий температурада иккита бир-бири билан аралашмайдиган суюқликлар (фазалар) ўртасида тақсимланган модда концентрацияларининг нисбати доимий қийматга эга бўлади:

$$\frac{c_1}{c_2} = k.$$

Бу қонунни диссоциланмайдиган ва ассоциланмайдиган моддалар учун қўлланиш мумкин. Турли миқдорда аралашган А ва В моддалар ҳамда амалда аралашмайдиган икки суюқлик — сув ва бензол бор, деб фараз қилайлик (57-расм). Бу системада А ва В моддаларнинг тақсимланиш коэффициентини 10 га тенг дейлик, яъни улар ўз эрувчанлигига мувофиқ ҳолда, А модда сувда бензолга қараганда 10 марта кўп, В модда эса, аксинча, 10 марта кам тақсимланади. Бир неча пробиркага сув соламиз (хроматография системасининг ҳаракатсиз фазаси), улардан бирига барабар ҳажмда бензол қуямиз, кейин эса ажратиладиган моддалар аралашмасини қўшамиз. Пробирка чайқатилгандан ва суюқликлар ажратилгандан сўнг (57-расмга қаранг) сув қаватида 9 қисм А ва 1 қисм В, бензол қаватида эса 1 қисм А ва 9 қисм В модда бўлади.



56-расм. Адсорбцион колонканинг схемаси.

1 — эритувчи; 2 — адсорбцияланган моддалар қаватлари билан адсорбент; 3 — пахта; 4 — вакуум насосга улақади.

Шу бензол қаватини иккинчи пробиркадаги сувга солиб чайқатамиз. Қават ажралгандан сўнг бензол қаватида 0,1 қисм А ва 8,1 қисм В модда бўлади. Бензол қаватни ажратиб олиб учинчи пробиркага соламиз, кейин чайқатамиз. Қават ажрагандан сўнг бензол қаватида 0,01 қисм А ва 7,3 қисм В модда бўлади ва ҳоказо. Бир неча такрорлашдан сўнг охириги пробирканинг бензол қаватида амалда фақат В модда бўлади. Агар биринчи пробиркага биринчи порция бензолдан сўнг яна иккинчи порция бензол солиб чайқатилса, унга сувдан 0,9 қисм В модда ўтади, иккинчидан сўнг учинчи порция бензол чайқатилса, сувда қолган В моддадан яна 0,9 қисм бензолга ўтади ва ҳоказо. Шундай қилиб кетма-кет бир неча порция бензол солиб чайқатиб (хроматографик системасининг ҳаракатчан эритувчиси) биринчи пробиркаларнинг сув қаватидан соф А моддани тўплаш мумкин.

Моддаларнинг тақсимланиш коэффициентлари қанчалик кам фарқ қилса ёки аралашмада компонентларнинг миқдори қанча кўп бўлса, шунча кўп пробирка керак бўлади ва ҳаракатчан эритувчи порциясини шунча кўп такрорлашга тўғри келади.

Ҳаракатсиз фазани (одатда поляр эритувчилар — сув,

спирт) поляр моддаларда, масалан, хроматографик қоғозда (фильтр қоғознинг махсус сорти) ўрнатиш жуда қулай. Бунда қоғознинг ҳар бир толасини битта пробирка деб билиш мумкин, ҳаракатчан эритувчи порцияларининг алмашинуви эса унинг узлуксиз оқими билан амалга оширилади. Хроматография методининг бу тури қоғоз хроматографияси дейилади.

Кўпинча пастга тушадиган қоғоз хроматографияси (58-расм) қўлланилади, бунда идишнинг юқори қисмига ўрнатишган эритувчилар аралашмаси солинган махсус «қайиқча» га хроматографик қоғоз варағи осилади. Қоғознинг юқори



57-расм. Пробиркалардаги тақсимловчи хроматография схемаси:

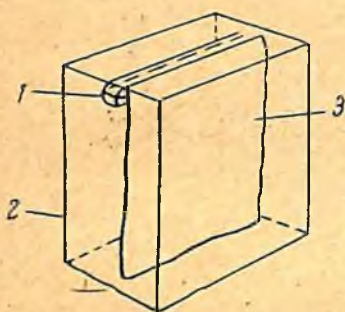
I — биринчи порция бензолга ўтказиш; II — иккинчи порция бензолга ўтказиш, III — учинчи порция бензолга ўтказиш.

қисмига томизилган ажратилиши керак бўлган моддалар аралашма оқими билан турли масофага сурилади. Эритувчининг ҳаракат тезлигини бирор модда ҳаракат тезлигига нисбати тақсимланиш коэффициенти ( $R_f$ ) дейилади ва стандарт шартларда доимий қийматга эга бўлади.

Юқорига кўтариладиган хроматографиянинг пастга силжийдиган хроматографиядан фарқи шундаки, эритувчи солинган қайиқча идишнинг тубида бўлиб, эритувчи вертикал ҳолда осилган қоғоз варағида пастдан юқорига силжийди.

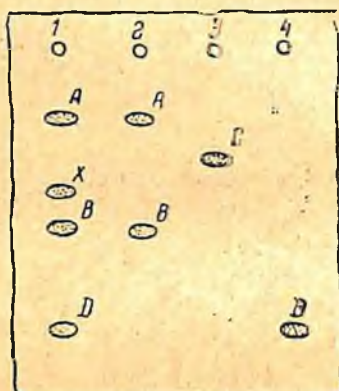
Кўпинча такрор қоғоз хроматографиядан фойдаланилади. Бунда, масалан пастга силжийдиган усулда ажратилгандан сўнг шу варақ қоғозни  $90^\circ$  га айлантириб яна ажратиш такрорланади, лекин эритувчи бошқа бўлади (бу ҳолда ажрати-

лаётган моддалар бошқа Rf қиймати билан характерланади). Натижада мустақкамлаш (фиксация) ва специфик бўёқлар билан бўялгандан кейин хроматограмма (59-расм) олинади. Буларда ҳар бир доғ ажратиладиган ҳар бир моддага мос келади. Доғларни идентификация қилиш (бир хил эканлигини билиш) учун ажратилаётган моддалар аралашмаси ёнига аралашманинг тоза компонентлари томчилари («гувоҳ») томизилади. Уларнинг хроматограммада турган жойларини ажратилаётган моддалар жойларига солиштириб бир хил эканлиги тўғрисида ҳукм чиқарилади. 59-расмда келтирилган хроматограмма аралашманинг А, В, Д ва қандайдир номаълум модда Х дан иборат эканлиги ва С модда йўқлигини кўрсатади.



58-расм. Пастга тушадиган қоғоз хроматографияси установкасининг схемаси.

1 — эритувчи солинган қайиқча;  
2 — герметик ёпилган идиш;  
3 — хроматографик қоғоз.



59-расм. Пастга тушадиган хроматографиянинг схемаси:

1 — текшириладиган аралашма томизилган жой; 2 — турган А ва В «гувоҳ» лари томизилган жой; 3, 4 — С ва D «гувоҳ» лари томизилган жой.

**Юпқа қаватли хроматография.** Моддаларни ажратишнинг бу усули адсорбцион, тақсимловчи ёки алмашиниш хроматографиясига асослангандир. Одатда бу процесслар бир вақтда бўлиб ўтади. Юпқа қаватли хроматография қоғоз хроматографиясига жуда ўхшаш, лекин қоғоз варағи ўрнига порошоксимон адсорбентнинг юпқа қаватидан фойдаланилади. Бунинг учун тўғри бурчакли шиша пластинка устига юпқа қават (одатда 2—3 мм) алюминий гидроксид ёки шунга боп бирорта бошқа адсорбент суртилади. Старт чизигига текшириладиган

ган аралашма ва «гувоҳ» лар томзилади. Сўнг шиша пластинка старт чизигига яқин жойигача эритувчига ботирилиб, қия қилиб жойлаштирилади. Бир неча вақт ўтгандан сўнг эритувчи сурилиб пластинканинг юқори қисмигача кўтарилади; ажралган моддалар доғларини махсус бўёқлар билан чиқарилади ёки уларнинг радиактивлиги, ультрабинафша нурда нур сочишига қараб топилди. Қоғоз хроматографиясидаги каби доимий шаронтларда (иш усули, адсорбент билан эритувчининг сифати ва активлиги, суртилган модда қаватининг қалинлиги, миқдори ва тозалик даражаси, эритувчиларнинг сурилиш узунлиги, старт чизигининг вазияти)  $R_f$  нинг қиймати берилган модда учун доимий бўлади ва унинг физик-химиявий характеристикаларидан бири деб билиш мумкин. Юпқа қаватли хроматографияда ҳам эритувчини бир неча марта ўтказишдан фойдаланиш, такрор ажратишни қўлланиш мумкин ва ҳоказо.

Қоғоз ва тақсимлаш хроматографиясининг бошқа хиллари ҳам бор.

*Газ хроматографияси.* Бу хроматография тақсимловчи хроматография вариантларидан биридир. Унинг хилларидан бири газ-суюқлиқ хроматографиясидир. Учмайдиган суюқлиқ ҳаракатсиз фаза бўлиб хизмат қилади (глицерин, полиэтиленгликоль, ланолин ва бошқалар), у билан қаттиқ порошоксимон адсорбент (активланган кўмир, целит, махсус ўтга чидамли гишт ва ҳоказо) шимдириладики, ушлаб кўрганда қуруқ ва газ билан пуфланганда осон учадиган бўлсин. Ҳаракатсиз фазага эга бўлган шундай адсорбент билан диаметри тахминан 0,5 см ва узунлиги 20 м гача бўлган колонка (шиша ёки мис найча) бир текисда тўлдирилади. Ҳаракатчан фаза ролида бирорта газ (водород, гелий, аргон, азот) бўлиб, унда ажратиладиган модда ҳам газ ёки ҳолида аралаштирилади. Ҳосил бўлган газлар аралашмаси паст температурада маълум босим остида колонкага юборилади. Аралашмаларнинг компонентларга ажралиши умуман колонкада эриган модда билан олиб бориладиган адсорбцион хроматографияга ўхшашдир.

Анализ қилинаётган моддалар компонентларга ажратилган кетма-кет колонканинг охиридан чиқади. Колонкадан чиқаётган ташувчи-газлар оқимида бу компонентларнинг бор-йўқлиги физик-химиявий хоссаларининг ўзгаришига қараб автомат детектор билан аниқланади ва махсус қурилма ёрдамида диаграммалар кўринишида қайд қилинади.

Газ-адсорбцион хроматографиянинг газ-суюқлиқ хроматографиясидан фарқи шундаки, қаттиқ адсорбент ҳаракатсиз фаза бўлиб хизмат қилади. *Капилляр хроматография* узунли-



ги 30—90 м бўлган капиллярларда ажралиш юз беришига асосланган (найлондан тайёрланган капиллярлар 1600 м гача бўлиши мумкин). Суюқ ҳаракатсиз фаза бевосита капиллярнинг ички деворларига суртилади (ташувчи қаттиқ адсорбентсиз), яъни капилляр деворлари керакли суюқлик билан намланади.

Газ хроматография усуллари кўпгина тўқима компонентлари ва биологик суюқликлар (липидлар, аминокислоталар, углеводлар), эфир мойлари, циклик бирикмалар, атмосфера газлари ва ҳоказоларни ажратиш учун жуда эффективдир.

Хроматография анализининг бошқа хиллари: химиявий реакциялар натижасида ҳосил бўладиган чўкмаларнинг эрувчанлиги турлича бўлишига асосланган чўкмалар хроматографияси; бунда моддалар аралашмасини чўктирувчи, яъни ажратилаётган аралашманинг компонентлари билан реакцияга киришувчи модда билан шимдирилган ташувчи орқали ўтказилади; ва моддаларни ажратиш — температура ўзгарганда моддалар адсорбциясининг ўзгаришига асосланган термохроматография бирмунча кам ишлаб чиқилган ва камроқ қўлланилади.

Ҳозир аналитик химиянинг бутун бир соҳаси — хроматография анализи тараққий этган. Хроматографиянинг хилма-хил усуллари моддаларнинг жуда мураккаб аралашмаларини: аминокислоталарни, пурин ва пиримидин асосларини, қандларни ва ҳоказоларни ажратишга имкон беради. Хроматография анализи радиактив индикаторлар, люминесценция ва бошқа методлар билан бирга ҳозирги замон илм-фанда энг муҳим усуллардан бири бўлиб, биология ва медицинада турли хил илмий текширишлар олиб боришда жуда кенг ва муваффақият билан қўлланилади.

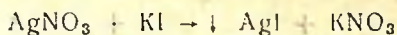
Адсорбцион ва ион алмашиниш хроматографияси технологик процессларда турли хил моддаларни ажратиш учун ҳам қўлланилади. Масалан, ион алмашиниш хроматографиясидан кам учрайдиган ер элементларини ва ҳоказоларни ажратишда фойдаланилади.

## КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАР

Коллоид эритмалар деб, заррачаларнинг размери 1 дан 100 мик гача бўлган микрогетероген дисперс системаларга айтилади. Улар дисперс фаза (ҳар бир заррача) билан дисперсли муҳит (эритувчи) ўртасида ажралиш сатҳи бўлиши билангина эмас, балки унча барқарор бўлмаслиги билан ҳам характерланади; коллоид эритмалар ўз-ўзидан вужудга келмайди.

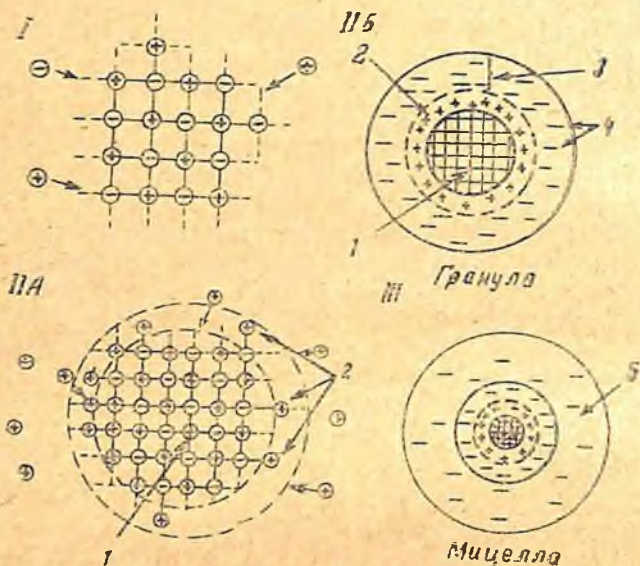
§ 15. Коллоид заррачаларнинг тузилиши. Коллоид заррачалар тузилиши ҳақидаги ҳозирги замон тасаввурлари асосида совет олимлари А. В. Думанский, Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Н. Фрумкинларнинг, шунингдек чет эл тадқиқотчилари Паули, Фаянс, Кройт ва бошқаларнинг ишлари ётади. Коллоид заррачаларнинг ҳосил бўлиш процессларини кузатиб борилса, уларнинг тузилишини ўрганиш бир қадар қулай бўлади.

AgI нинг коллоид заррачаси қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:



AgI молекулалари амалда эримайдиган заррачалар бўлиб бирлашади,  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{I}^-$  ионлари ана шу заррачаларда кристаллик панжара ҳосил қилади. З. Я. Берестнева ва В. А. Қаргиннинг электрон микроскоп ёрдамида ўтказган тадқиқотлари янгидан ҳосил бўлган заррачалар дастлаб аморф тузилишга эга бўлишини, кейин уларда аста-секин кристалланиш юз беришини кўрсатиб берди.  $\text{AgNO}_3$  ва  $\text{KI}$  эквивалент миқдорларда олинса, заррачалар-кристаллар коллоид заррачалар размеридан анча катта бўлиб ўсади ва чўкмага тушади. Реакцияга киришаётган моддалардан бири бир оз ортиқроқ олинса, у AgI коллоид заррачаларини барқарор қиладиган стабилизатор бўлиб хизмат қилади. Масалан,  $\text{AgNO}_3$  ортиқроқ бўлса, эритмада кўп миқдор  $\text{Ag}^+$  ва  $\text{NO}_3^-$  ионлари бўлади. Лекин Панета—Фаянс қондасига биноан, AgI кристаллик панжарасининг тузилиши унинг таркибига кирувчи ионлар ҳисобига; бу ҳолда  $\text{Ag}^+$  ионлари ҳисобига бўлиши мумкин.

$Ag^+$  ионлари ядронинг кристаллик панжарасини қуриб бориб унинг структурасига мустаҳкам ўрнашади ва унда электротермодинамик потенциал деб аталадиган (60-расм, II A) электр заряд пайдо қилади. Шу муносабат билан ядронинг кристаллик панжарасини охиригача тузиб берган ионлар потенциал белгиловчи ионлар деб аталади. Кўпгина коллоид заррачаларда электр термодинамика потенциали ёки Е-потенциалнинг катталиги 1  $\sigma$  га етади. Заряди бирмунча катта бўлган бундай заррачалар эритмада қолган қарама-



60-расм.  $AgNO_3$  ортиқча бўлганда  $AgI$  мицелласининг ҳосил бўлиши.

I — кристаллик панжара типига тузилган ядронинг ҳосил бўлиши; II — адсорбцион қаватнинг ҳосил бўлиши; A — кристаллик панжарани қуриб тамомлайдиган потенциал аниқловчи ионларнинг ядрога бириктиши; 1 — электронейтрал ядро; 2 — ядронинг потенциал аниқловчи ионлар билан қурилиб тамомланадиган зонаси; Б — қарама-қарши ионлар адсорбцияси; 3 — адсорбцион қават; 4 — адсорбцион қаватнинг қарама-қарши ионлари; III — коллоид мицелланинг қурилиб бўлиши; 5 — грануланнинг адсорбцион қаватига қирмай қолган қарама-қарши ионлардан ташкил топган диффузия қавати.

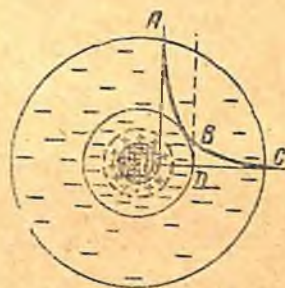
қарши зарядланган  $NO_3^-$  ионларини (шу сабабдан қарама-қарши ионлар деб аталадиган) ўзига тортади. Қарама-қарши ионларнинг адсорбиланиш процесси бошланади, бунинг натижасида адсорбиланган ионлар билан эркин ионлар ўртасида динамик мувазанат қарор топади. Коллоид заррачалар ядросига адсорбиланган барча қарама-қарши ионларнинг асосий

қисми потенциал белгиловчи ионлар билан биргаликда адсорбцион қаватни ҳосил қилади (60-расм, II Б). Ядро билан адсорбцион қават гранула (донача) ни ташкил қилади. Гранулада ҳам электр потенциал бўлади, унинг белгиси Е-потенциалга ўхшаш, лекин унинг қиймати бир қадар кичик бўлиб, адсорбцион қаватдаги қарама-қарши ионларнинг миқдorigа боғлиқдир. Масалан, ионларнинг 90% часи адсорбиланган бўлса, гранула потенциал Е-потенциалга нисбатан 10% ни ташкил қилади. Гранула потенциали электрокинетик потенциал ёки дзета-потенциал ( $\zeta$ -потенциал) деб аталади. Кинетик потенциал дейишнинг сабаби шундаки, заррачалар электр майдонида ҳаракат қилаётганда уни топиш ва ўлчаш мумкин. Уни адсорбцион (заррачага нисбатан ҳаракатсиз) қават билан диффузион (ҳаракатчан) қават ўртасидаги потенциал сингари ҳам аниқлаш мумкин.

Қарама-қарши ионларнинг қолдиғи-электростатик тортилиш кучлари таъсирида гранула атрофида бўлади ва диффузия қаватини ҳосил қилади. Гранула билан диффузия қавати мицеллани ҳосил қилади (60-расм, III). Диффузия қаватининг қаллиғи турлича бўлади, чунки эритманинг ион кучига боғлиқ: ион кучи қанчалик катта бўлса, диффузия қавати қаллиғи шунчалик кам бўлади. Диффузия қаватидан узоқлашган сари қарама-қарши ионларнинг концентрацияси камайиб боради, шунга яраша заррачанинг потенциали ҳам камайиб диффузия қавати чегарасида полгача камаяди (61-расм). Шундай қилиб, мицелла ҳамма вақт электр-нейтрал бўлади.

Агар адсорбцион қаватга кўп миқдорда қарама-қарши ионлар кўчирилса, масалан, 95% гранулалар сатҳида ўлчанадиган  $\delta$ -потенциал Е-потенциал қийматидан 5% гача камаяди. Потенциал белгиловчи ионларга боғлиқ бўлган Е-потенциал қиймати ўзгармайди.

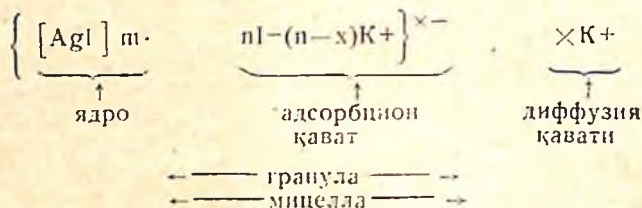
Коллоид эритмаларнинг турғун бўлишига стабилизаторлар, яъни электролитлар сабаб бўлади ва гранулалар зарядининг ( $\delta$ -потенциалнинг) қийматига боғлиқ. Бу потенциал қанча юқори бўлса, заррачаларнинг Броун ҳаракати натижасида тўқнашганда уларнинг бирикишига тўсқинлик қилувчи



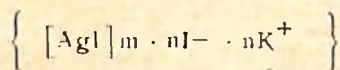
61-расм. Мицелладаги электр потенциалнинг камайиши:

OA — мицелла ядроси сатҳидаги максимал электр динамик потенциал; AB — адсорбцион қаватда потенциалнинг пасайиши; BC — гранула сатҳидаги электр кинетик потенциал ( $\delta$ -потенциал); BC — диффузия қаватида потенциалнинг камайиши.

ўзаро нтарилиш кучи шунчалик кўп бўлади.  $\text{AgNO}_3$  ортиқ бўлганда  $\text{AgI}$  коллоид мицеллаларининг тузилишига қараб бошқа мицеллалар тузилишини ҳам тасаввур қилиш осон.  $\text{KI}$  ортиқ бўлганда,  $\text{AgI}$  мицелласининг тузилишини қуйидаги схема билан тасвирлаш мумкин:



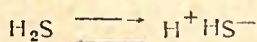
Потенциал белгиловчи ионлар  $\text{I}^-$ , қарама-қарши ионлар эса  $\text{K}^+$  бўлади. Барча қарама-қарши  $\text{K}^+$  ионлари диффузия қаватидан адсорбцион қаватга ўтса  $\delta$ -потенциал нулгача пасаяди ва гранула электронейтрал (ёки изоэлектрик) бўлиб қолади.



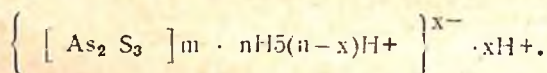
*$\text{As}_2\text{S}_3$  мицелласининг тузилиши.* Бу мицеллалар арсенит кислотаси эритмасига  $\text{H}_2\text{S}$  токи ўтказиш йўли билан олинади.



$\text{H}_2\text{S}$  стабилизатор бўлиб хизмат қилади:

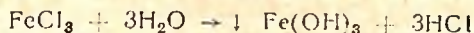


Натижада мицелла ҳосил бўлади



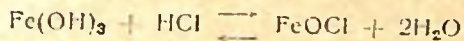
Олиниш шароитида  $\text{H}_2\text{S}$  ортиқча олинганлиги учун мишь-як сульфид грануласи ҳамма вақт манфий зарядланади<sup>1</sup>.

*$\text{Fe}(\text{OH})_3$  мицелласининг тузилиши.* Темир (III)-гидроксид темир (III)-хлориднинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади:

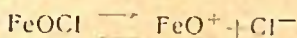


<sup>1</sup> Мицеллаларининг қайтадан зарядланиши мумкинлигини ҳам кўзда тутиш лозим.

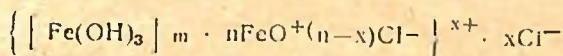
Реакция маҳсулотлари ўзаро реакцияга киришади:



Ҳосил бўладиган темир хлороксиди стабилизатор ҳисобланади.



$\text{Cl}^-$  иони коллоид заррача ядроси таркибига мутлақо кирмагани учун  $\text{FeO}^+$  потенциал белгилловчи ион бўлади. Шунинг учун уларнинг тузилиши қуйидагича бўлиши керак:

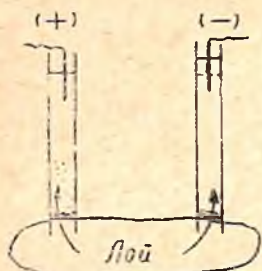


Коллоид заррачалар ҳамма вақт ҳам шар шаклида бўлавермайди. Улар баргчалар (олтин) ва таёқчалар шаклида бўлиши мумкин. Зольлар одатда полидисперсдир, яъни уларда турли катталиқдаги заррачалар бўлади.

**§ 16. Электрофорез ва электроосмос.** Коллоид заррачаларда (гранулаларда) электр заряд бўлиши уларнинг доимий электр майдонида ҳаракат қилиш имкониятини беради. Бунда диффузия қаватининг қарама-қарши ионлари гранулаларга тескари томонга ҳаракат қилади. Диффузияда ва Броун ҳаракатида коллоид мицеллалар уларнинг диффузия қаватлари билан бирга ҳаракат қилади. Қарама-қарши ионлар ўз гидрат пардаларини олиб юргани учун сув молекулалари гранулалар билан бир хилда зарядланган қутбга ҳаракат қилади.

Зарядланган коллоид заррачаларнинг, шунингдек дағал осилмаларнинг қарама-қарши зарядланган электродга томон ҳаракати *электрофорез* дейилади. Потенциалларнинг ташқи айирмаси таъсирида дисперсли муҳитнинг мутлақо ҳаракат қилмайдиган дисперс фазага нисбатан электрод томонга ҳаракати *электроосмос* деб аталади.

Бу иккала ҳодисани биринчи бўлиб 1807—1809 йилларда Москва университетининг профессори Ф. Рейсс кузатди. У бир бўлак лойга икки шиша найчани ўрнатиб (62-расм), найчаларни сув билан тўлдирди ва тагига бир оз қум солди (лойқаланишнинг олдини олиш учун). Найчаларга электродлар туширилди. Ўзгармас ток ўтказилганда лойнинг манфий зарядланган заррачалари анодга кўчди, бу — анодли найчада лойқа пайдо бўлганлигидан билинди (электрофорез), қарама-қарши ионлар ва сув молекулалари эса катодга ўтди. Бунда катодли идишда сув баланд кўтарилди (электроосмос).



Электрофорез Электроосмос

Электрофорезда заррачаларнинг ҳаракат тезлиги  $u$  бир қатор қий-  
матларга боглиқ бўлиб, қуйидаги  
тенглама бўйича ҳисоблаб чиқи-  
лади:

$$u = \frac{\varepsilon H \zeta}{4\pi\eta}$$

бу ерда,  $\varepsilon$  — эритманинг диэлек-  
трик ўтказувчанлиги;  $H$  — потенци-  
ал градиенти;  $\eta$  — эритманинг ёпиш-  
қоқлиги;  $\zeta$  — дзета-потенциал.

62-расм. Рейсс тажрибаси. Агар тезлик  $u$  ни сарфланган по-  
тенциал бирлиги деб ҳисобласак  
(яъни, тенгламанинг иккала томонини  $H$  га бўлсак), заррача-  
ларнинг электрофоретик ҳаракатчанлиги деб аталадиган  $u_0$  ни  
ҳосил қиламиз:

$$u_0 = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon H \zeta}{4\pi\eta H}$$

Электрофоретик ҳаракатчанликка қараб қандай бўлмасин  
бирорта коллоиднинг электрофорезга қобилияти аниқланади.

Тирик организмлар тўқималари орқали ток ўтганда ҳам  
электроосмос ва электрофорез кузатилади. Электрофорез  
илмий текшириш ва клиника-лаборатория практикасида катта  
амалий аҳамият касб этди.

§ 17. Коллоидларнинг коагулланиши. Коллоид системалар  
турли барқарорликка эга бўлади. Уларнинг ҳаммаси колло-  
ид заррачаларининг солиштирма сатҳини қисқартириш ҳисо-  
бига эркин сатҳ энергиясини камайтиришга интилади. Бу —  
уларнинг бирикишга интилишида юз беради.

Бу заррачаларнинг солиштирма сатҳи жуда катта бўлади,  
шу сабабдан ҳам улар жуда кўп ортиқча сатҳ энергиясига  
эга. Бу ўз навбатида коллоид системаларнинг термодинамик  
жиҳатдан беқарор бўлишига олиб келади. Коллоид заррача-  
ларнинг бир қадар йирик агрегатларга бирикиш процесси *коа-  
гуляция* деб аталади.

Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландауларнинг коагуляция назар-  
иясига мувофиқ, Броун ҳаракатида коллоид заррачалар  
 $10^{-5}$  см масофагача (ўрта ҳисобда) бир-бирига яқинлаша ола-  
ди. Лекин уларнинг ундан ҳам яқин келишига икки сатҳ ора-  
сидаги юпқа қават сув пардасида пайдо бўладиган итарув-  
чи босим қаршилик кўрсатади. Итарувчи босим деб, юпқа

қават пардани чеклайдиган сатҳга таъсир этувчи ортиқча (гидростатик босимга қараганда) босимга айтилади. Зольларда бу босим асосан диффузия қаватининг қарама-қарши товларининг яқинлашган заррачалар билан ўзаро итарилишига ва, бундан ташқари, бу заррачаларнинг сатҳлари билан сув молекулаларининг ўзаро молекуляр таъсирланиш кучига сабаб бўлади. Коллоид заррачалар сатҳида жойлашган ионлар вужудга келтирадиган электростатик майдонлар таъсир остида уларга яқин турган сув молекулалари кучлироқ қутбланади ва бир қадар маълум бир тартибда жойлашади, бу — хусусан шу сув молекулалари орасидаги боғларининггина эмас, улар билан коллоид заррачалар ўртасидаги боғланишни ҳам кучайтиради. Натижада заррача ёндошган сув қавати алоҳида хоссалар (ўта ёпишқоқлик билан таранглик) ни касб этади, бу — заррачаларнинг бириктишига тўсқинлик қилади.

Заррачалар итарилиш босимига етарлича бардош бера оладиган энергияга эга бўлса, заррачалар диаметрига тенг, яъни тахминан  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  см масофада молекулалар орасидаги тортилиш кучлари устун келиб, заррачалар бирикади. Ҳамма тўқнашишлар жуда камдан-кам ҳоллардагина заррачаларнинг бириктишига олиб келади, шу сабабдан кўпгина зольлар барқарор бўлади. Коллоид заррачалар зарядларининг қийматлари камайтирилса, бундай заррачалар осонгина ва тезроқ коагулланади. Гранулаларнинг заряди нолга тенг бўлган коллоид заррачалар, яъни изоэлектрик ҳолатда бўладиган заррачалар жуда катта тезлик билан коагулланади. Гранулаларда заряд бўлмаслиги заррачада диффузия қаватида қарама-қарши ионлар бўлмаслигини ва, бинобарин, уларда сув пардаси йўқлигини кўрсатади. Шунингдек, полидисперс зольлар монодисперс зольларга қараганда тезроқ коагулланиши маълум бўлди ва заррачаларнинг шакли бу процесс учун аҳамиятга эга: таёқчасимон заррачалар энг катта тезлик билан коагулланади.

Коагуляцияда зольнинг биринчи тартибдаги иккита заррачасидан бир қадар йирикроқ иккинчи тартибдаги заррача ҳосил бўлади. У яна битта биринчи тартибдаги заррача билан бирикиб, учинчи тартибдаги заррачани, бу ҳам яна битта биринчи тартибдаги заррачани бириктириб, тўртинчи тартибдаги заррачани ҳосил қилади ва ҳоказо. Юқори тартибдаги заррачаларга қараганда биринчи тартибдаги заррачаларнинг бириктиши осонроқ бўлади.

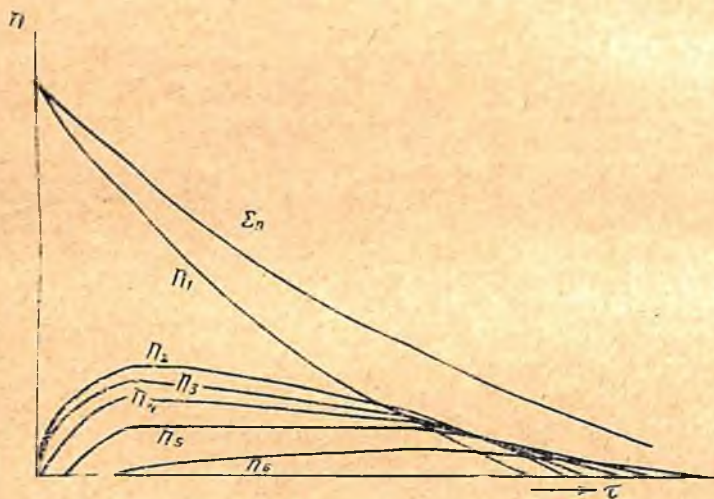
Бу процессни поляк олими М. Смолуховский график тарзда тасвирлаб берди (63-расм).

63-расмдан кўриниб турибдики, коагуляцияда зольдаги



барча заррачаларнинг суммаси муттасил камайиб боради, айна вақтда биринчи тартибдаги дастлабки заррачалар сони  $n_1$  ҳам ҳамма вақт камайиб боради. Иккинчи тартибдаги  $n_2$  заррачалар сони эса аввал кўпаяди, сўнгра эса камаяди, аммо учинчи тартибдаги заррачалар сони  $n_3$  кўпайиб, ўзининг максимум қийматига етади ва камайиб боради, шу вақтда кейинги тартибдаги заррачалар миқдори ортиб боради ва ҳоказо. Натижада коагуляцияда турли хил катта-кичикликдаги ғовак агрегатлар ҳосил бўлиб, уларда заррачалар ўзаро маҳкам боғланмайди.

Ийрик агрегатлар оғирлик кучи таъсири остида идиш тубига туша бошлайди. Седиментация процесси рўй беради.



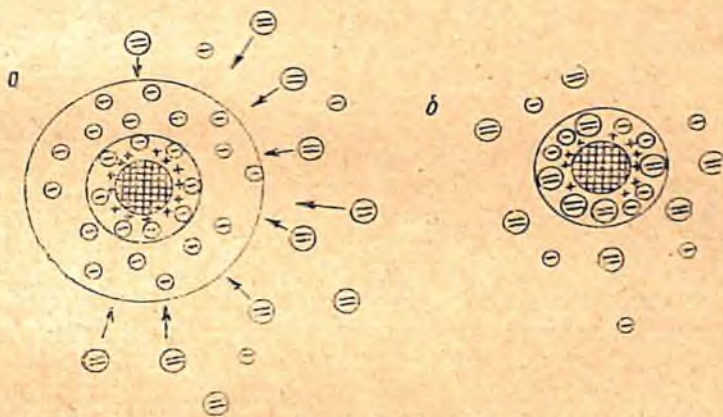
63-расм. Коагулланишда турли тартибдаги заррачалар миқдорининг ўзгариши.

Седиментация тезлиги заррачаларнинг катталиги ва зичлиги, уларнинг заряди, эритманинг ёпишқоқлигига ва бошқаларга боғлиқ. Изоэлектрик ҳолатдаги заррачалар тезроқ чўкади, чунки заряд уларнинг коагулланиши ва седиментациясига тўсқинлик қилмайди.

Процессни тезлаштириш учун центрифугалардан кенг фойдаланилади. Уларда юзага келадиган марказдан қочирувчи куч заррачаларнинг тезроқ чўкишига мажбур қилади. Айланишлар сони етарли даражада бўлганда, ҳатто коагулланимаган заррачаларни ҳам чўктириш мумкин.

Температура, эритувчиларнинг ёпишқоқлиги, заррачалар зарядининг катта-кичиклиги ва ҳоказолар донмий бўлса, заррачаларнинг чўкиш тезлиги, уларнинг массаси ва размерларининг фарқига боғлиқ бўлади. Шундан фойдаланиб, заррачаларнинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаб чиқиш мумкин. Минутига ўн минглаб айланиш тезлигига эга бўлган ультрацентрифугалар ёрдамида Сведберг ва бошқа тадқиқотчилар кўпгина оқсиллар ва бошқа органик бирикмаларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаб бердилар.

Коагулланиш тезлигининг ўзгариши. Кўпгина зольларнинг ўз-ўзидан коагулланиши кўпинча секин ўтади. Уни заррачалар ҳаракати тезлигини ошириб тезлаштириш мумкин, бу уларга итарувчи кучга бардош беришга ёрдам беради. Заррачаларнинг ҳаракат тезлигини, масалан, температурани кўтариш йўли билан ошириш мумкин. Золь концентрациясини ошириш йўли билан ҳам унинг коагулланишини тезлаштира бўлади, чунки концентрациянинг кўпайиши билан мицеллалар ўртасидаги тўкнашувлар сони кўпаяди.



64-расм. Икки зарядли анионлари бўлган электролит қўшилганда коллоид заррачалар зарядининг йўқолиши:

а — коагулланиш бошланғичта гранула мусбат зарядланган;  
 б — гранула электронейтрал бўлди, коагулланиш максимал тезликда боради.

Коагуляция процесси электролитлар қўшилишига жуда ҳам сезувчан бўлади. Электролит кам миқдорларда қўшилганда ҳам коагуляция процесси кескин тезлашиши мумкин. Демак, электролитлар биринчидан, зольларни стабилизациялаш учун зарур бўлса, иккинчидан электролитлар ортиқча миқдорда қўшилиши зольларнинг коагулланишига олиб

боради. Турли электролитларнинг бу процессга таъсири тур-  
лича.

**36. Шульце—Гарди қондаси.** Зольларнинг коагулланишига электролитлар таъсирини ўрганиш натижасида Шульце ва Гарди электролитларнинг коагуллаш таъсири коллоид заррачаларнинг зарядига тескари бўлган ион зарядининг катталигига боғлиқлигини аниқлаб бердилар.

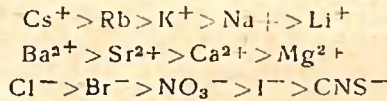
Электронейтрал заррачалар энг катта тезлик билан коагулланади (64-расм). Масалан, коагуляция бошланишидан олдин мусбат зарядланган заррача диффузия қаватидаги манфий зарядланган қарама-қарши ионларнинг барчаси адсорбцион қаватга кўчирилгандагина ана шундай ҳолда бўлиши мумкин. Кўшилган электролитнинг концентрацияси қанчалик кўп бўлса, диффузион қават шунчалик қаттиқ сиқилади,  $\zeta$ -потенциал шунчалик кичик бўлади ва коагулланиш шунчалик тез боради. Электролитнинг концентрацияси етарлича бўлганда қарама-қарши ионларнинг ҳаммаси амалда адсорбцион қаватда бўлади, заррачанинг заряди ноль даражагача пасаяди; диффузия қаватининг бўлмаслиги итарувчи босимнинг жуда камайиб кетишига сабаб бўлади ва коагуляция максимал тезлик билан ўтади.

Ионларнинг коагуллаш таъсири уларнинг зарядлар сонининг кўпайиши билан прогрессия равишда ошиб боради. Бу прогрессия тахмин қилиб олинганда ионлар зарядлари сонининг олтинчи даражасида олинади:  $1 : 2^6 : 3^6$  ва ҳоказо. Бу нисбатлар ҳақиқатда камроқ бўлади, чунки коагуляция бир қатор факторларнинг таъсир кўрсатиши билан боғлангандир. Масалан, коагулловчи заррачалардаги дзета-потенциалларнинг нисбатан кичик қийматларида нисбат  $1 : 2^2 : 3^2$  ва ҳоказога пасайиши мумкин (34-жадвал). Бир зарядли ионларнинг коагуллаш қобилиятига қараганда икки зарядли ионларнинг коагуллаш қобилияти ўн марта, уч зарядли ионларники юз марта ортиқ бўлиши 34-жадвалдан кўришиб турибди. 34-жадвалда келтирилган ионларнинг коагуллаш қобилияти кўрсатиб ўтилган ионлар ва зольларгагина тегишлидир. Худди шу ионларнинг бошқа зольга нисбатан коагуллаш қобилияти бошқа қийматларга эга бўлади. Худди шунга ўхшаш битта золь учун бир хил қийматли зарядга эга бўлган ионлар, масалан  $K^+$  ва  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  ва  $Ca^{2+}$  ионларининг коагуллаш қобилияти анча фарқ қилади. Ионлар таъсирида бундай фарқ бўлишининг сабаби шундаки, уларнинг сольватланиш даражаси бир хил бўлмайди. Бироқ, ҳар бир ионнинг бирорта зольни коагуллаш қобилиятидаги фарқ унча катта эмас; бир хил зарядланган ионларни, хусусан қарама-қарши зарядланган зольларнинг коагуллаш қобилияти қайси тартибда кама-

Турли электролитларнинг зольлар коагулланишига таъсири  
 $As_2S_3$  (1,85 г/л) ва  $Fe(OH)_3$  (0,823 г/л)

электро- лит	$As_2S_3$			$Fe(OH)_3$			
	коагул- ловчи ион	коагуллашнинг бўсага концентраци- яси, <i>м.моль/л</i>	Na-га нисбатан коагуллаш қоби- лияти	электро- лит	коагул- ловчи ион	коагуллашнинг бўсага концен- трацияси, <i>м.моль/л</i>	Br-га нисбатан коагуллаш қо- билияти
NaCl	Na <sup>+</sup>	51,0	1,0	KBr	Br <sup>-</sup>	12,5	1,0
KCl	K <sup>+</sup>	49,5	1,03	KNO <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,0	1,04
MgCl <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	0,72	70,9	KCl	Cl <sup>-</sup>	9,0	1,33
CaCl <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	0,65	78,5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,205	60,1
AlCl <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	0,092	554,0	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0,195	64,1

йишнини кўрсатувчи лиотрон қаторлар имкон беради, маса-  
лан:



Бу ионларнинг коагуллаш қобилияти бир-бирига ўхшамас-  
лиги уларнинг коллоид заррачаларда бир хилда адсорбилан-  
маслиги билан тушунтирилади. Бир, икки ва уч зарядли ион-  
ларнинг коагуллаш қобилияти бир-биридан кескин фарқ қила-  
ди ва қуйидаги нисбатлар билан ифода қилинади: 1 : 71 : 554,  
1 : 73 : 610; 1 : 20 : 350 ва ҳоказо.

§ 18. Электролитларнинг коагулловчи таъсир механизми.  
 Коагулловчи ионлар заряди қанчалик катта бўлса, улар қара-  
ма-қарши ионларнинг диффузия қаватини шунчалик кучли  
сиқади. Бироқ, электролитларнинг коагулловчи таъсири фақат  
диффузия қаватини сиқишдан иборат бўлмай, балки шу билан  
бир вақтда коллоид заррачада қўшилган электролитнинг гра-  
нулаларга қарама-қарши зарядга эга бўлган ионларнинг тан-  
ланган адсорбцияси содир бўлади. Ионлар заряди қанча  
юқори бўлса, улар шунчалик интенсив адсорбиланади. Адсорб-  
цион қаватда заррачага қарама-қарши зарядланган ионлар-  
нинг тўпланиши ζ-потенциалининг ва, демак, диффузия қава-  
тининг тегишлича камайиши билан давом этади (64-расмга  
қаранг).

Зольларнинг электролитлар ёрдамида коагуллашида диффузия қаватининг сиқилиши ва ионлар адсорбциясидан ташқари ион алмашилиш процесси содир бўлади, бунда адсорбцион қаватнинг қарама-қарши ионлари қўшилган электролитнинг бир хил номли ионларига алмашинади. Қўшилган электролит ионларининг заряди қарама-қарши ионлардагига қараганда катта бўлса, бундай алмашилиш  $\zeta$ -потенциалнинг анчагина камайиб кетишига олиб боради.

Шундай қилиб, гранула заряди ва коагуляциясини камайтирадиган учала процесс коагулловчи ионнинг заряди қанча катта бўлса, шунча эффектив содир бўлади. Бу турли зарядли ионларнинг коагулловчи таъсирининг турлича бўлишини тушувтириб беришга қисман имконият тугдиради.

Заррачалар коагуляциясининг асосий сабаби ҳамма ҳолларда бирор доимий критик  $\zeta$ -потенциалга эришишдан иборат эмас, балки итарувчи босимнинг заррачалар бирикишига ҳалал бермайдиган даражада камайтиришдан иборат. Бу босимни керакли даражада пасайтириш диффузия қаватини камайтириш билан эришилади, бу ўз навбатида  $\zeta$ -потенциал қийматининг тегишлича камайишига олиб келади. Бу коагуляция процессларида диффузия қаватининг сиқилишини, ионларнинг танлаб адсорбиланишини тасдиқлаган А. И. Робиновичнинг ишларига, шунингдек  $\zeta$ -потенциални кўпчилик коллоид заррачалар барқарорлигининг энг муҳим кўрсаткичи сифатида баҳолашга мувофиқ келади.

**Коагулланиш зоналарининг алмашилиши.** Қўшилган кўп зарядли ионлар концентрациясини ошириб юборилса, улар коллоид заррачаларда кўп миқдорда адсорбиланиб гранула-лар электронейтралланибгина қолмасдан, балки қайтадан зарядланиб қолиши ҳам мумкин. Айни вақтда гранулалар қўшилган электролитнинг ортиқча адсорбиланган ионлари зарядга эга бўлади ва яна барқарор коллоид заррачалар бўлиб қолади. Масалан, платина золига кам миқдорларда темир (III)-хлорид  $FeCl_3$  қўшилса, платина коллоид заррачаларидаги манфий заряд пасайиши ва коагуляция кузатилади; бу электролитнинг миқдори кўпайтирилса, платина заррачалари қайтадан зарядланиб, энди мусбат зарядга эга бўлиб қолади. Ундан кўп миқдор  $FeCl_3$  қайтадан коагулловчи таъсир кўрсатади, кейинчалик заррачалар яна қайтадан зарядланади (манфий зарядга) ва ҳоказо. Заррачаларнинг электронейтраллик ва зарядланишининг шу тариқа алмашилиши коагулланиш зоналарининг алмашилиши ёки нотўғри қаторлар ҳодисаси деб аталади (35-жадвалга қаранг). Бу ҳодиса ҳамма зольларда ва ҳамма электролитларда кузатилмайди.

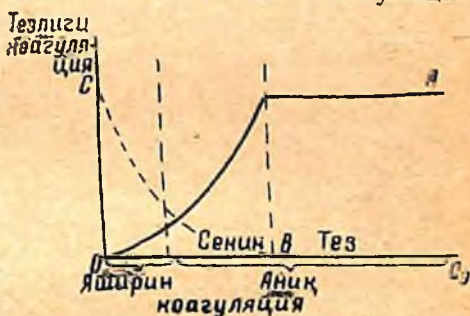
**Коагуляция кинетикаси.** 65-расмдан кўриниб турганидек,

## Платина золини темир (III)-хлорид билан коагуллаш зоналари

$c\text{FeCl}_3$ , м/моль/л	Коагуляция	Электрофорезда платина заррачаларининг ҳаракати
0,0208	—	Анодга
0,0577	—	Шунинг ўзи
0,0833	Тула	Бўлмайди
0,2222	Шунинг ўзи	Шунинг ўзи
0,3333	—	Катодга
6,667	—	Шунинг ўзи
16,33	Тула	Бўлмайди

электролитнинг дастлабки порциялари зольга таъсир кўрсатмайди. Электролит концентрацияси оширилганда қуйи (II, III ва ҳоказо) тартибдаги заррачалар ҳосил бўла бошлайди, бу кўзга кўринмайдиган даражада бўлади ва шунинг учун ҳам яширин коагуляция деб аталади (65-расмга қаранг). Электролит концентрацияси кейинчалик оширилганда коагуляция

прогрессив равишда ривожланади, унинг тезлиги ошадди ва бир қадар юқори тартибдаги заррачалар пайдо бўлиши билан давом этади. Зольлар кўзга кўринарли даражада ўзгаради: лойқаланади ёки ранги ўзгаради. Айна вақтда заррачаларнинг  $\zeta$ -потенциал қиймати камаяди. Процесснинг бу босқичи аниқ коагуляция дейилади. Яширин коагуляциянинг аниқ коагуляцияга ўтиши коагуляциянинг бўсағаси деб юритилади:



65-расм. Коагуляция тезлиги (OA) ва  $\zeta$ -потенциал (CB)нинг электролит концентрациясига боғлиқлиги.

унга электролитнинг бўсаға концентрацияси<sup>1</sup>, яъни аниқ коагуляцияни вужудга келтирадиган электролитнинг минимал концентрацияси (литр зольга миллимольлар ҳисобида) тўғри келади. Айна вақтда  $\zeta$ -потенциал ҳануз сақланиб туради, лекин одатда 30 мВ дан ошмайди ва критик  $\zeta$ -потенциал деб аталади. Бироқ,  $\zeta$ -потенциал қийматининг ўзгариши заррача-

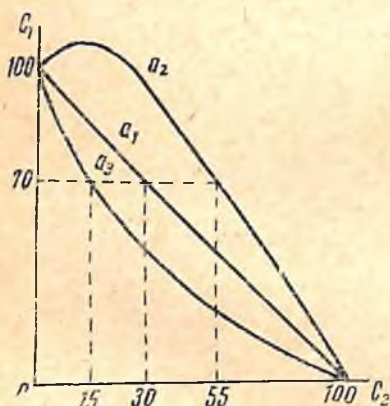
<sup>1</sup> Бўсаға концентрациясини секин коагуляция бўсағаси деб ҳам аталади.

нинг коагуляция процессига ҳамма вақт тўғри келавермайди. Кўпинча коагуляция  $\zeta$ -потенциалнинг катта қийматларида авж олади, баъзан эса бу потенциал пасайиши билан баъзи зольлар ўз барқарорлигини оширади. Бу коллоид заррачаларнинг барқарор бўлишига  $\zeta$ -потенциал муҳим, лекин ҳал қилувчи фактор эмаслигини исботлайди.

Аниқ коагуляция ўз навбатида икки даврга бўлинади (65-расмга қаранг): секин коагуляция, бунда электролит концентрациясининг ҳар қалай кўпайтирилиши коагуляция процессини тезлаштиради ва тез коагуляция, бунда электролит концентрациясининг кейинчалик кўпайиши энди унинг тезлигига таъсир кўрсатмайди, яъни коагуляция максимал тезлик билан ўтади.

Секин коагуляцияда зольлардаги коллоид заррачаларнинг ҳамма тўқнашиши ҳам эффектив бўлиб чиқмайди, яъни тўқнашишлар заррачаларнинг ёпишиши билан тугалланмайди. Тез коагуляцияда эса тўқнашишларнинг ҳаммаси уларнинг бирлашувига олиб келади.

Электролитнинг тез коагуляцияни келтириб чиқарадиган энг кичик концентрацияси (литрда миллимольлар ҳисобида) коагуляция концентрацияси ёки тез коагуляция бўсағаси дейилади.



66-расм. Электролитлар аралашмаси билан коагулланиш:

$a_1$  — аддитивлик;  $a_2$  — антагонизм;  
 $a_3$  — синергизм;  $c_1$   $c_2$  — иккала электролитнинг концентрацияси ( $o/o$ ).

Коагуляцияда заррачалар сонининг камайиши ва йириклашиши билан бирга эритманинг бир қатор хоссалари ҳам ўзгаради: диффузия тезлиги ва заррачалар филтрацияси пасаяди, седиментация тезлиги ошади, нур сочилиши, шу билан бирга эритмаларнинг ранги ҳам ўзгаради ва ҳоказо.

Электролит аралашмалари билан коагуллаш. Икки ёки бундан ортиқ электролитлар аралашмаси билан коллоид эритмага бирга таъсир эттиришнинг уч хил бўлиши мумкин (66-расм): 1) электролитларнинг жами коагулловчи таъсири (аддитивлик); 2) бир электролит иккинчисининг таъсири

сусайтиради (антагонизм); 3) бир электролит иккинчисининг таъсири кучайтиради (синергизм).

Графикнинг ҳар бир ўқида (66-расмга қаранг) электро-

литлардан бирининг коагуляция концентрацияси қўшилган, яъни иккинчи электролит бўлмаганда зольнинг тез коагуляциясини юзага келтирадиган миқдорини 100% деб қабул қилинган. Аддитивлик ҳолда концентрация 100% дан кам бўлган электролит билан коагуллашга ҳаракат қилинса, маълум миқдор иккинчи электролитдан қўшишга тўғри келади, масалан, биридан коагулловчи концентрацияси 70% олинса, иккинчисидан 30% қўшишга (жами 100%) тўғри келади ва ҳоказо. Электролитларнинг бундай аддитив таъсири  $a$  тўғри чизик тарзида тасвирланади.

Антагонизмда электролитлар таъсирида бир электролитнинг 70% концентрациясига иккинчисининг коагуллаш 30% концентрацияси эмас, балки кўпроқ, масалан 55% керак бўлиб чиқади. Шундай қилиб, улар жами концентрациялари 100% дан ортиқ бўлади. Бундай ўзаро боғланишни  $a_2$  эгри чизик кўрсатади.

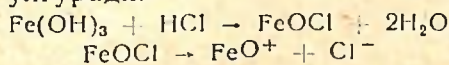
Ниҳоят синергизмда зольнинг тез коагуляцияси учун бир электролитнинг коагулловчи концентрациясининг 70% и, иккинчи электролитнинг коагулловчи концентрациясидан 15% ини қўшиш кифоя қилади (жами 100% дан кам). Бундай боғланишга  $a_3$  эгри чизик тўғри келади.

Зольларни электролитлар аралашмаси билан коагуллашда одатда синергизм ёки антагонизм кўрилади: аддитивлик эса кам учрайдиган ҳодисадир.

Синергизм ҳодисасига қўшилган электролитлардан ҳосил бўладиган кучли коагуллаш таъсирига эга бўлган кўп зарядли комплекс ионлар сабаб бўлиши мумкин (Шульце-Гарди қондаси).

Антагонизм, жумладан шу электролитлардан ёки комплекс бирикмалар-пептизаторлар, ё бўлмаса коллоидга таъсир этмайдиган кучсиз диссоциланган заррачалар ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. Пептизаторлар ҳосил бўладиган ҳолда электролитларнинг реакцияга киришмай қолган ионлари зольларга коагулловчи таъсир этади, реакцияга киришган ионлардан ҳосил бўлган пептизатор эса коагулланган заррачаларни қайтадан зольларга ўтказилади.

Баъзан коллоид заррачалар қўшилган электролит билан реакцияга киришиб пептизаторлар ҳосил қилади. Масалан,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  золига  $\text{HCl}$  тез қўшилганда у коагулланади.  $\text{HCl}$  секин қўшилганда эса коагулланиш бўлмайди. Маълум бўлишича, хлорид кислотани аста-секин қўшилганда пептизатор ҳосил бўлишга улгуради.



Бундай ҳодиса зольларнинг кўникиши дейилади.



**Ўзаро коагуляция.** Заррачалари манфий зарядланган зольларга заррачалари мусбат зарядланган зольлар қўшилса, уларнинг ўзаро коагуляцияси юз беради. Кўпгина сув тозаловчи станцияларда манфий зарядланган органик аралашмалари бўлган сувга мусбат зарядланган алюминий ёки темир гидроксид зольлари қўшилади. Ўзаро коагуляциядан кейин ҳосил бўлган ивиқ чўкма қум филтрларда осон филтрланади.

**§ 19. Коагуляциянинг биологик аҳамияти.** Коагуляция ва пептизация процесслари организмларнинг ҳаёт фаолияти учун катта аҳамиятга эга, чунки ҳужайра ва биологик суюқликлар коллоидлари ҳам коагулланади ва доимо электролитлар таъсирига учрайди. Шульце — Гарди қондасига биноан, организмда физик-химиявий шароитларни доимий бир тарзда сақлаш учун ва *in vitro* экспериментларида электролитларнинг концентрацияларинигина эмас, балки уларнинг сифат таркибининг ҳам доимий бўлишига эътибор бериш керак. Ҳақиқатан ҳам, изотоник эритмани  $\text{NaCl}$  дан эмас, балки тенг концентрациядаги бирорта бошқа кўп зарядли ионлардан, масалан  $\text{MgSO}_4$  дан тайёрланса икки зарядли ионлар коллоидларга  $\text{NaCl}$  га нисбатан анча кучли коагулловчи таъсир кўрсатади.

Электролитлардаги антагонизм ва синергизм ҳодисалари биологик объектларга ҳам таъсир кўрсатади. Маълумки,  $0,12 \text{ м}$   $\text{NaCl}$  ва  $\text{CaCl}_2$  эритмалари буғдой илдизларининг ўсишини тўхтатиб қўяди. Лекин бу эритмаларнинг маълум нисбатлари олинганда электролитлар аралашмасининг салбий таъсири бартараф этилади.

## IV БОБ

### ДАҒАЛ-ВА КОЛЛОИД ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР

§ 20. Дағал дисперс системалар. Дисперс фаза заррачаларининг катталиги 0,1 мк дан кичик бўлмаган системалар дағал дисперс системалар деб аталади. Буларга эмульсиялар, кўпик, суспензиялар, порошоклар киради. Аралашмайдиган суюқликлардан таркиб топган дағал дисперс системалар эмульсиялар деб юритилади. Масалан, икки суюқликдан ташкил топган бундай системаларининг бири (дисперс фаза) иккинчиси (дисперс муҳит) да томчилар кўринишида осилган бўлади. Турлича катталиқдаги томчилар 5000 мкм гача етиши ва бундан ҳам катта бўлиши мумкин, бу — коллоид заррачалар катталиги (100 мкм) дан ошади.

Бироқ, эмульсияларининг бир қатор хоссалари асл коллоидларга ўхшашдир: улар ҳам рўй-рост ифодаланган сатҳ чегарасига эга бўлиб, беқарор ва стабилизаторлар (эмульгаторлар) талаб қилади. Бир-бирида эрмайдиган суюқликларгина эмульсиялар ҳосил қилиши мумкин. Кўпинча эмульсиялар сув ва «мой» деб ифодаланадиган суюқликдан иборат. Мой молекулалари сув молекулаларига қараганда кам қутбланади. Эмульсияларининг икки типи бўлиши мумкин: сувдаги мой (с/м) ва мойдаги сув (м/с).

Сув ва мойдан иборат аралашмани яхшилаб чайқатилса, миқдори кам бўлган компонент майда-майда томчиларга парчаланиб, бутун ҳажм бўйлаб тарқалади, пировардида эмульсия ҳосил бўлиб, унда суюқлик томчилари (дисперс фаза) ўз хоссалари жиҳатидан гидрофоб коллоид заррачаларига жуда ўхшайди. Баъзи нонлар адсорбцияси ҳисобига ёки эритмадан олинган эмульсия томчилари билан адсорбиланган турли моддаларда бўладиган ионоген группалар диссоциацияси ҳисобига юзага келадиган заряд ҳам суюқлик томчилари барқарорлигининг асосий фактори ҳисобланади. Шундай қилиб, эмульсия томчиларида маълум  $\zeta$ -потенциал бўлади.

Одатда соф суюқликлар эмульсияларидаги дисперс фазанинг концентрацияси (стабилизаторларсиз) 2 об.% дан ошмайди. Бундай эмульсиялар унча турғун эмас, дисперс фаза томчиларининг ўз-ўзича қўшилиши (коалесценция ҳодисаси)

ва кейинчалик суюқликларнинг ажралиб чиқиши юз беради. Томчилар қанчалик кичик бўлса, эмульсиялар шунчалик барқарор бўлади.

**Эмульгаторлар.** Етарлича барқарор ва концентрланган эмульсияни стабилизатор (эмульгатор) қўшилгандагина тайёрлаш мумкин. Керакли эмульсия типига қараб бирорта дисперслик даражадаги гидрофиль ёки гидрофоб эмульгаторларни олиш керак (36-жадвал). Эмульгаторлар эмульсияланаётган суюқлик томчиларини зарядлабгина қолмасдан, балки асосан улар атрофида коалесценцияга тўсқинлик қиладиган ўзига хос парда яратиб беради.

Гидрофиль эмульгаторлар м/с типидagi эмульсияларни стабилизация қилиш учун зарурдир. Гидрофиль эмульгаторлар молекулаларининг кўп қисми сувда бўлади. Натижада мой томчисининг атрофида эмульгаторнинг сидирга пардаси ҳосил бўлади, бу томчида қисман гидрофиллик пайдо бўлади ва унинг турғунлигини оширади (67-расм, б). Худди шундай аралашмага гидрофоб эмульгатор қўшилса, унинг молекулаларининг кўп қисми мой томчисига тушади ва томчи усти «очик» қолиши, бошқа томчилар осонгина қўшилиб кетадиган бўлиб қолгани учун эмульсия турғунлигини таъминлай олмайди (67-расм, а).



67-расм. м/с типидagi эмульсия:  
а — гидрофоб эмульгатор; б — гидрофиль эмульгатор.

68-расм. с/м типидagi эмульсия:  
а — гидрофоб эмульгатор; б — гидрофиль эмульгатор.

Худди шунга ўхшаш гидрофоб эмульгаторлар с/м типидagi эмульсияларни стабилизация қилади: кўп қисми дисперсли муҳит (мой) да бўлган уларнинг молекулалари ўз гидрофиль группировкаси билан сув томчилари устида ушланади (68-расм, а). Натижада ҳар бир томчи сув атрофида эмульгатор молекулаларидан зич парда ҳосил бўлади, бу парда дисперс фаза (сув) нинг қўшилишига тўсқинлик қилади. Шу типидagi эмульсияни гидрофиль эмульгатор қўшиб олиш мумкин эмас, чунки эмульгатор молекулалари асосан сув томчиларинида жойлашган бўлади (68-расм, б га қараи). Томчилар атрофида зич парда ҳосил бўлиши ўрнига уларнинг устида

## Эмульгаторларнинг классификацияси

Эмульгаторларнинг дисперслиги	м/с типдаги эмульсиялар учун эмульгаторлар	с/м типдаги эмульсиялар учун эмульгаторлар
Дагаал	$\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{SiO}_2$ лой ва бошқалар	$\text{HgI}_2\text{PbO}$ , қурум ва бошқалар
Коллоид	Желатин, казеин, альбумин, крахмал, декстрин, гуммиарабик, лецитин, сафро кислоталари ва бошқалар	Смолалар, каучук, холестерин ва бошқалар
Молекуляр	Ишқорий металллар совунн, бўёқлар	Кун валентли маталлар совунн

томчилари коалесценцияга тўсқинлик қилмайдиган эмульгаторнинг айрим гидрофоб группалари чиқиб туради. Шундай қилиб, эмульгатор дисперсли муҳитга ўхшашликка эга бўлиши керак.

Эмульсия типн қўшилган стабилизатор билан белгиланади. Агар тенг ҳажмдаги сув ва бензол аралашмасига гидрофиль эмульгатор қўшилса м/с типдаги эмульсия ҳосил бўлади. Гидрофоб эмульгатор қўшилганда эса с/м типдаги эмульсия ҳосил бўлишига олиб келади. Тегишли эмульгаторлардан фойдаланиш дисперс фазанинг ҳажми дисперс муҳит ҳажмидан анча катта бўлган эмульсияларни ҳосил қилишга имкон беради. Масалан, Ньюмен стабилизатор сифатида ишқорий металл совунини ишлатиб 99 қисм бензол ва 1 қисм сувдан иборат эмульсияни олди. Кремнев худди шундай эмульсияни 150 қисм бензол ва 1 қисм сувдан тайёрлади ва ҳоказо.

Мойли доғларни совун билан ювилганда ҳам эмульсия ҳосил бўлади. Пептизацияланган, сўнгра алифатик кислотанинг тузлари билан стабилизация қилинган мой заррачалари сувда осон ювилиб кетади. Акад. П. А. Ребиндер ходимлари билан ишлаб чиққан назарияси ювиш таъсирини турли процессларнинг мураккаб комплекси деб қарайди. Бу назарияга мувофиқ, ювувчи воситалар юқори сатҳ актив гидрофиль эмульгаторлар бўлиши керак (ювувчи эритманинг сатҳ таранглиги сувникига нисбатан деярли икки марта кам бўлиши керак). Бу эритмаларнинг ювиш таъсири уларнинг концентрацияларининг ошиши ва қўлланиладиган эмульгатор молекуласидаги гидрофоб қисмининг кўпайиб бориши билан ортиб боради.

§ 21. Эмульсияларнинг биологик аҳамияти. Биологияда

эмульсиянинг мисоли сутдир. Сут— сувда ёғ заррачаларининг осилмаси бўлиб, эмульгатор оқсил (казеиноген) дир. Сут узок туриши билан концентрланган эмульсия қавати (қаймоқ) ҳосил бўлади. Қаймоқ кувланганда оқсил парда емирилиб, ёғ коалесцирланиб сариёғ ҳолда йиғилади. Сариёғ ҳам эмульсия. Лекин энди у с/м типидagi эмульсиядир. Маргарин (гидрогенизацияланган ўсимлик мойидан тайёрланган эмульсия), майонезлар, мороженый ва бошқалар ҳам шу типга ўхшаш эмульсиялардир. Улар ҳам оқсиллар билан стабиллашади.

Эмульсиялар кўпинча одам организмда учрайди. Қон ва лимфадаги ёғлар эмульсия ҳолатида бўлади (эмульгатор — қон оқсиллари), овқат ҳазм қилишда ичакда ҳам ёғли эмульсия ҳосил бўлади, лекин бу ерда стабилизатор сифатида ўт ва алифатик кислоталарнинг тузлари хизмат қилади. Тажрибалар шуни кўрсатдики, ўт кислоталари тузларининг эритмалари  $1 \text{ эрг/см}^2$  дан кам сатҳ таранглигига эга бўлиши мумкин, яъни шунчалик камки, ёғлар ўз-ўзидан (механик йўл билан майдаланмаса ҳам) парчаланиб кетиши мумкин. Шундай қилиб, ўт меъда-ичак йўлида ёғларнинг ҳазм ва сўрилиши учун муҳим аҳамиятга эга.

Қондаги эритроцитларни бир қатор хоссаларига кўра гидрофоб эмульсиянинг қисмлари деб қараш мумкин. Уларнинг сатҳида оқсиллар, аминокислоталарнинг молекулалари ва электролитларнинг ионлари адсорбиланади. Уларнинг ҳаммаси эритроцитларда маълум манфий заряд пайдо қилади. Қарши ионлар эса баъзи диффузион қаватни ҳосил қилади. Организмдаги турли хил патологик процессларда, қонда баъзи тур оқсиллар (ё-глобулинга тааллуқли бўлган махсус глюкопротеид, ё бўлмаса юқумли касалликларда  $\gamma$ -глобулинлар) миқдори кўпайганда ион алмашинуви адсорбциясига жуда ўхшаш процесс содир бўлади: эритроцитлар сатҳида электролитлар ионларининг ўрнини заряди ўрин алмашган ионлар зарядининг йиғиндисидан паст бўлган оқсиллар эгаллайди. Натижада эритроцитларнинг заряди пасайиб, улар тез бирлашади ва чўкади (эритроцитларнинг чўкиш реакцияси — РОЭ тезлашади). Бу процесс яна бир қатор омилларга: бошқа оқсил фракциялари ва мукополисахаридларнинг миқдорига, қондаги эритроцитларнинг концентрациясига, қонда микроблар борлигига, ниҳоят РОЭ кузатилаётган идишнинг турган ҳолига боғлиқ (жумладан унинг тезлиги қия ўрнатилган капиллярда юқори) бўлади. Эритроцитларнинг чўкиши гидрофоб коллоиднинг седиментация процессига ўхшаш кетади. Микрокинематография ёрдамида олиб борилган текширишларнинг кўрсатишича (Кнезген), қонда бўлган агрегатлар ва «танга» стунчаларга айрим эритроцитлар қўшилади; йирик-

лашган агрегатлар дастлаб тез, кейин эса секин-аста чўкади, чунки капиллярларнинг пастки қисмларида улар шунчалик кўп йиғиладикки, уларда қисман сақланиб қолган зарядлар заррачаларнинг яқинлашишига кўпроқ тўсқинлик қила бошлайди. Бу чўкманинг структураси булут (фовак) ни эслатади, уни зичлаш учун сувни сиқиб чиқариш керак, чўкма қанча зич бўлса, сувни сиқиб чиқариш шунча қийин бўлади. Шу сабабдан клиник текширишларда одатда эритроцитларнинг чўкиб бўлишини кутиб ўтирмасдан реакция бошлангач 1—2 соатдан кейин натижалари қайд қилинади. Турли босқичларда процесс тезлиги ўзгаришини ҳисобга олиб унинг динамикасини ўрганишда эритроцитларнинг чўкиш миқдорини ҳар 15—30 мин (фракцион РОЭ деб аталадиган) ўлчаш тавсия қилинган. Бу усул катта диққатга сазовор ва кенг қўлланилади.

**§ 22. Кўпиклар, суспензиялар, порошоклар.** Кўпик тузилиши жиҳатидан эмульсияларга яқинлашади. Суюқликдаги алоҳида газ пуфакчалари одатдаги эмульсиядан иборат. Лекин кўпик яхлит катакли тузилиши ва газли дисперс фаза бўлиши билан характерланади. Тургун кўпиклар сатҳ-актив моддалар (совун, оқсиллар ва ҳоказо) иштирокида ҳосил бўлади.

Кўпик ҳосил бўлишидан амалда фойдаланишга мисол қилиб ўт ўчиргичларни кўрсатиш мумкин. Бунда ҳосил бўладиган кўпикнинг дисперс фазаси  $\text{CO}_2$  бўлади. Кўпик ҳосил бўлишидан саноатнинг бошқа тармоқларида ҳам фойдаланилади. Масалан, флотация усули билан рудаларни бойитишда.

Дағал системаларга суспензия ва порошокларни ҳам киритиш мумкин.

Кўпгина моддалар қишлоқ хўжалигида ва саноатда порошок ҳолида ишлатилади. Масалан, минерал ўғитлар, кукуи ҳолидаги ёқилгилар, қуруқ бўёқлар, қурум, цемент, бўр, ун ва бошқалар.

Порошок заррачаларининг размери кенг доираларда (0,1 дан 200  $\mu\text{м}$  гача) ўзгариб туради.

Суспензиялар деб, дисперс муҳити суюқлик, дисперс фазаси эса қаттиқ модда бўлган дағал системаларга айтилади. Суспензиялар, одатда, седиментацион беқарор бўлади ва қаттиқ фаза заррачаларининг оғирлик кучи таъсирида чўкиб қолади. Минерал заррачаларининг сувдаги суспензияси, сувдаги қурум ва бошқалар суспензияга мисол бўла олади.

**§ 23. Коллоид дисперс системалар. Аэрозольлар.** Дисперс муҳити газдан иборат бўлган дисперс системалар аэрозольлар деб аталади. Аэрозольларда дисперсланган модда қаттиқ модда заррачалари (тутун ва бошқалар), шунингдек суюқлик

томчилари (туман ва бошқалар) бўлиши мумкин. Аэрозольлар турғунлигининг боиси шундаки, иккала фазанинг сатҳ чегарасида электр заряди пайдо бўлади, бундан ташқари қаттиқ ёки суюқ модданинг ҳар бир заррачаси ўз сатҳида газни адсорбилаши, бунинг натижасида ҳосил бўладиган парда уларнинг бирлашишига ва демак, тез чуқкишига тўққинлик қилади.

Аэрозольлар ҳарбий ишларда (тутунли девор ва бошқалар), қишлоқ хўжалигида ва халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида кенг қўлланилади.

Турли хил дезинфекцияловчи модалар: инсектицидлар, гербицидлар ва ҳоказоларни зараркунандалар (ҳашаротлар, замбуруғлар, бегона ўтлар, микроблар ва бошқалар) га қарши курашда чантлатиш катта аҳамиятга эга.

Боғларда гулхан ёқилганда ернинг маълум участкасини усти ёйиладиган тутун қавати билан қопланиб ернинг иссиқлик беришини сақлаб туради. Дарахтни ўраб олган аэрозоль заррачаларидан сув буглари интенсив равишда конденсивланади. Бунда буғ ҳосил бўлишининг яширин иссиқлиги ажралиб чиқиб ўсимликни совуқ уришдан сақлаб қолади.

Баъзи аэрозольлар одам саломатлиги учун зарарли бўлиши мумкин. Ишлаб чиқаришдан чиқаётган тутун иш жўйини ва ишлаб чиқаришнинг теварак-атрофини ифлослантиради, ўсимликларни қуритади ва аҳоли соғлиғига салбий таъсир кўрсатади. Саноат кўп бўлган шаҳарларда атмосферада аэрозольлар (тутун, чанг ва ҳоказо) миқдори ва ҳавонинг намлиги кўп бўлса туман ҳосил бўлади (масалан, Лондонда, вулқон отилиб чиққан жойларда ва ҳоказо).

Майдалайдиган машиналар ишлашидан ҳосил бўлган чанг, айниқса тегишли техника хавфсизлиги қондаларига ривож қилинмаганда, инсон меҳнати учун антисанитария шароитлари вужудга келади. Баъзи металллар (Pb, Zn ва бошқалар) оксидларининг, қумтупроқ ( $\text{SiO}_2$ ) нинг майда заррачаларини сақлайдиган аэрозольлар айниқса хавфлидир. Улар ўпкага тушиб, ўпка тўқималарини емиради, шунингдек организмнинг ўпка инфекцияларига қаршилигини пасайтиради. Упканинг бундай чанг фиброзини пневмокониоз деб аташ мумкин. Баъзан у ўлимга олиб келади.

Кўмир шахталарида, тегирмонларда, қанд заводларида аэрозольларнинг ҳосил бўлиши портлашга олиб келиши мумкин, чунки бу аэрозольларнинг дисперс фазаси жуда катта солиштирама сатҳга эга бўлади. Аэрозольларнинг ҳаво билан тўқнашадиган майдони жуда катта ва иссиқлик ўтказувчанлиги кам бўлиши натижасида аэрозоль заррачаларининг оксидланиш процесси жуда катта тезлик билан ўтади, система қизиб кетади ва портлаш юз беради. Юқорида айтиб ўтилган аэрозольларга бирорта индексферент чанг қўшиб портлашларнинг олдини олиш мумкин. Масалан, шахталарда оҳак чангини яшиқларга солиб осиб қўйилади. У маълум бир жойда портлаш юз берганда сочилади ва унинг бошқа жойларга тарқалиши чеklangи.

Шаҳарларда ҳаво атмосферасини аэрозольлардан тозалаш учун уларни

коагуллаш ёки чапг ва тутуни атмосферага чиқмасдан олдин юқори кучланишга эга бўлган электр майдони таъсирида бузиб юбориш мумкин.

Ҳозирги вақтда аэрозольлар медицинада кенг қўлланилади. Упканинг юқумли касалликларини даволашда, шунингдек нафас йўллари касалликларида турли антибиотиклар (пенициллин, стрептомицин, тетрацилин ва бошқалар) аэрозолларининг ингаляциясидан фойдаланилади. Аэрозоль антибиотиклар таъсирида микрофлора ўзгаради ва патогенли вирус-лент микроблар ўрнида сапрофитлар пайдо бўлади.

**§ 24. Ярим коллоидлар.** Ярим коллоидлар деб, аралаш характерли эритмаларга айтилади, яъни шундай системаларки, уларда дисперс фаза моддаси бир эритувчининг ўзида молекула ва ионлар шаклида ҳамда коллоид заррачалар ҳолида динамик мувозанатда бўлиши мумкин. Шундай қилиб, ярим коллоидларни

молекуляр эритма — коллоид система динамик мувозанати билан характерланган ярим дисперс системалар деб ҳисоблаш мумкин.

Ярим коллоидларга совунлар, детергентлар, таннидлар, буюқлар киради.

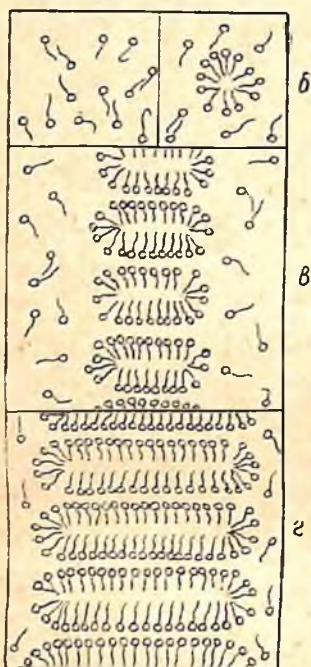
Совунлар ва детергентлар (октадециламмоний хлорид, диопанол, аэросол ва бошқалар) юқори сатҳ активликка эга. Улар бир учиди ионоген группалари бўлган узун углеводород занжирларидан иборат. Ионоген группаларнинг зарядларига қараб анионли ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$  ва бошқалар) ёки катионли ( $-\text{NH}_3^+$ ) детергентлар тафовут қилинади. Молекулаларaro тортилиш кучлари туфайли сувли эритмаларда углеводород занжирлари ассоциланган молекулаларга бирлашиб, молекуляр оғирлиги 12000—22000 бўлган сферик ва пластинкасимон мицеллалар ҳосил қилади.

Мицелла ҳосил бўлиши натижасида мицелланинг устида қутбли группалар жойлашади. Улар сувли муҳитда гидратланиб, коллоид системанинг турғунлигини таъминлайди. Дисперс муҳит суёқ углеводород бўлса мицелла ҳосил бўлиши тартиби тескари бўлади; Мицелланинг ядроси қутбли бўлиб, қобиғи углеводород молекулалари билан сольватлана бошлайди.

**Совунлар.** Совунлар юқори молекуляр алифатик кислота-ларнинг тузларидан иборат. Ишқорий металлларнинг совунлари сувда яхши эрийди ва 1% дан кам концентрацияда молекуляр эритмалар ҳосил қилади. Унда совун молекулалари қисман ионларга диссоциланади. 1% дан юқори концентрацияларда совун молекулалари мицеллаларга бирлашиб, уларнинг атрофида яхши гидратланган ( $-\text{COO}^- + \text{Na}^+$ ), қутбли



группалар жойлашадн. Совуннинг сувда яхши эрувчанлиги ҳам шу билан тушунтирилади.



69-расм. Совун молекулаларидан агрегатларнинг ҳосил бўлиши.

вун молекулаларининг ийонген группаларининг диссоцилланишидан иккинчи электр қават ҳосил бўлади. Юқорида концентрацияда совун молекулаларининг иккита қаватидан иборат пластинкасимон мицелла ҳосил бўлади. Концентриқ эритмаларда совун ҳам диссоцилланиган учун пластинкасимон мицелла сфера шаклидагига нисбатан кучсизроқ зарядланган. Шу сабабдан мицеллалар бир-бирига нисбатан параллел жойлашган (69-расм, в, г га қаранг).

7—8% дан юқори концентрацияларда совун эритмаси оқмайдиган бўлиб қолади ва гелъ ҳолида қолади. Совун молекулаларининг дифиллиги рўй-рост намоён бўлади, шу сабабдан улар сатҳ актив бўлиб, эмульгаторлар сифатида қўлланилади (165-бет), шу билан бирга дисперс фаза заррачаларини коалесценциядан ҳимоя қилади.

Электр ўтказувчанлик, рентгенография, осмотик босимни аниқлаш ва бошқа методлар билан совунларни эритмада диссоцилланимаган молекулалар, ионлар, гидролиз маҳсулотлари ҳолида бўлиши аниқланган, масалан, натрийли совун эритмада  $C_{17}H_{35}COONa$ ,  $C_{17}H_{35}COO^-$  ва  $Na^+$ ,  $C_{17}H_{35}COOH$  (гидролиз маҳсулоти), шунингдек агрегатлар ҳолида бўлиши мумкин.

Совунларнинг айрим молекулаларидан мицеллалар ҳосил бўлади (69-расм, а га қаранг). Улар сферик агрегатлардан иборат бўлиб, молекулалари ўзларининг углеводородли учлари билан бириккан. Кучли кутблн участкалари эса дисперс сувли муҳит томонига қараган (69-расм, б). Агрегатлар совуннинг 50 та молекуласидан ташкил топган бўлиб, диаметри молекула узунлигидан тахминан икки марта катта. Совун агрегатларининг бундай тузилиши коллоид мицеллаларининг тузилишига ўхшаш. Шу билан бирга совун молекулаларида тузилган ҳар бир агрегат коллоид мицелланинг ядросига тўғри келади. Со-

Совушлар ва баъзи синтетик детергентларнинг ювиш хоссалари билан боғлиқ бўлган, жумладан, яхши эмульгаторлар бўлиши қобилиятидан ташқари уларнинг сувдаги эритмалари баъзи бир углеводородларни эритиш қобилиятига ҳам эга. Шу муносабат билан улар резина, тери ошлаш ва саноатнинг бошқа тармоқларида қўлланилади. Масалан, сувда эримайдиган органик моддаларни совушнинг концентрик эритмасига солинса, бу моддалар коллоид ҳолида эриш қобилиятига эга бўлади ёки солюбилизация ва деярли тиниқ эритмалар ҳосил қилади.

**Танидлар.** Тери ошлайдиган моддаларнинг асосий қисми танидлардан иборат бўлиб, коллоид хоссаларига эга. Концентрациянинг ошиши билан танидлар заррачалар ассоциацияларига бирлашади, бу — ярим коллоидларга характерли бўлган хоссадир.

Ўсимликлардан олинadиган тери ошловчи моддалар кучсиз электролитлардан иборат бўлиб, фенолларнинг гидроксил группалари ва қисман карбоксил группалари ҳисобига манфий зарядга эгадир.

Танидлар тери саноатида терини ошлаш процессларида кенг қўлланилади.

**Бўёқ моддалари.** Баъзи бўёқ моддалари эритмаларининг коллоид ҳолати, бошқа ярим коллоидлар сингари температура ва концентрацияга боғлиқ. Эритмада бўёқ концентрациясининг ошиши унинг заррачаларининг мицеллаларга ассоциациялинишига ёрдам беради, температура ортиши эса аксинча, иссиқлик ҳаракати кўпайиб кетиши натижасида мицелла ҳосил бўлиш процессини секинлаштиради ва эндигина ҳосил бўлган мицеллаларни парчалайди.

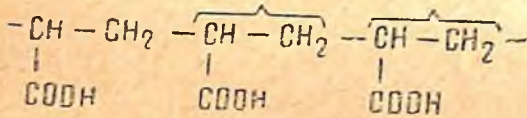
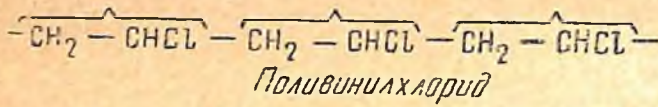
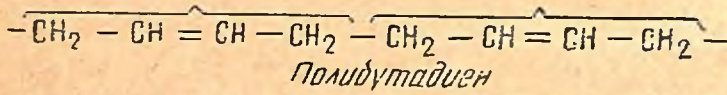
Бўёқларнинг физик-химиявий хоссалари кўп жиҳатдан дисперс муҳитнинг сифатига ҳам боғлиқ; масалан, баъзи бўёқ моддалари сувли муҳитда коллоид системалар, қутблан бўлмаган органик эритувчиларда эса молекуляр эритмалар ҳосил қилади.

Бўёқ моддаларининг коллоид хоссаларини характерлаш учун шу моддаларнинг химиявий таркиби ва структураси муҳим аҳамиятга эга; масалан, қизил конго, кўк анилин ва бошқа бўёқ моддалари унчалик барқарор эмас ва лиофоб зольлар хоссаларини намоён қилади; зангори толундин, қизил ализарин ва бошқа бўёқ моддалари эса, аксинча, барқарор ва хоссалари жиҳатидан юқори молекуляр моддаларга яқинлашади.

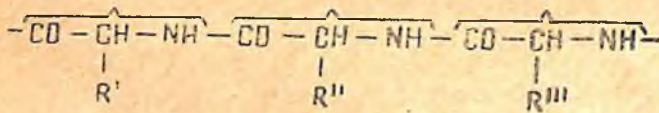
V БОБ

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

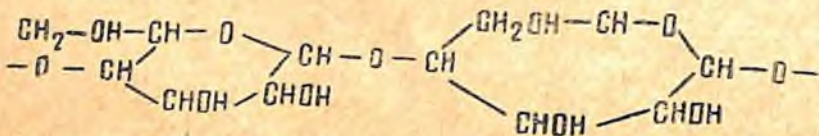
Юқори молекуляр эритмаларга молекуляр оғирлиги бир неча мингдан бир неча миллионгача бўлган моддалар киradi. Бу бирикмалар полимерлар деб аталади. Улар кичик молекула (мономер) лар — аминокислоталар, моносахаридлар, тўйинмаган углеводородлар, баъзи эфирлар, тўйинмаган кислоталар ва ҳоказо молекулаларнинг поликонденсацияланиши ёки полимерланиши натижасида ҳосил бўлади. Ана шу процеслар натижасида углерод атомларидан ёки углерод ва кислород атомларидан, углерод ва азот ҳамда бошқа атомлардан иборат узун занжирлар пайдо бўлади ва ҳоказо. Масалан:



*Полиакрил кислота*



*Полупептид*



*Полисахаридлар*

Кўпгина юқори молекуляр бирикмалар тегишли эритувчиларда коллоид эритмаларнинг хоссаларига эга бўлган эритмалар ҳосил қилади. Улар секин-аста диффузияланади, диализация мембраналардан ўтмайди, заррачаларнинг каттакичкилиги коллоидлардагига мос келади (1—100 мкм).

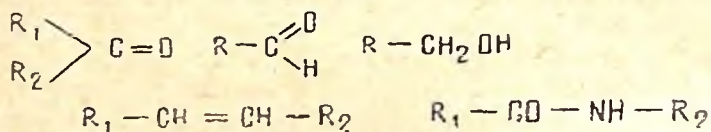
Бироқ коллоидлардан фарқли ўлароқ, юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмаларида сатҳ чегараси бўлмайди, бундан ташқари, улар маълум суюқлиқларда стабилизатор ёки ташқи энергия талаб қилмасдан, ўз-ўзидан эриб кетиш хусусиятига эга. Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмаларини ҳолатда турғун бўлади. Заррачаларнинг размери катта бўлишига қарамасдан, сатҳ чегараси бўлмаслигининг сабаби шундаки, юқори молекуляр моддаларнинг заррачалари одатда тўйинмаган углеводородлар ёки аминокислоталар, моносахаридлар ёки бошқа моддаларнинг молекулаларидан таркиб топган жуда узун занжирларнинг ўзига хос бўлган «туғуни» дан иборат. Бу занжирлар узун бўлишига қарамай қалинлиги бир молекуланинг қалинлигидан ортиқ бўлмаслиги сатҳ чегара бўлмаслигини кўрсатади ва эритмалари хоссалари жиҳатидан чин эритмаларга яқинлашади.

Юқори молекуляр бирикмалар ўзига хос бўкиш хусусиятига эга. Уларнинг эритмалари юқори ёпишқоқлик ва осонлик билан желатинага айланиш қобилиятига эга. Ҳозирги замон классификацияга кўра, юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг бир қатор коллоид хоссаларига, шунингдек специфик хусусиятларга эга бўлган гомоген эритмалар қаторига киритилади.

Юқори молекуляр моддаларнинг осон эриши ва уларнинг эритмаларининг турғун бўлиши уларнинг структурасида лиофиль группалар деб аталадиган группалар, яъни эритувчиларга ўхшашлиги бор группалар бўлиши билан боғлангандир. Бу хосса коллоид эритмаларни лиофиль ва лиофоб группаларга ажратиш учун асос бўлди.

Баъзи коллоид эритмаларнинг секин буглатиш йўли билан олинган қуруқ қолдиқлари тегишли эритувчи (дисперс муҳит) қўшилганда қайтадан золь ҳосил қилиш қобилиятига эга, яъни бу коллоид системалар қайтар системалардир. Дисперс муҳит қўшилганда золь ҳосил қилмайдиган коллоид эритмаларнинг қуруқ қолдиқлари қайтмас коллоид системалар деб аталади. Қайтар системаларда дисперс фаза суюқ дисперс муҳит билан ўзаро таъсир кўрсатиши ва унда эриши мумкинки, яъни шу муҳитга ўхшашлиги бўлганлиги учун Фрейндлих уларни лиофиль системалар деб аташни таклиф этди. Бу системаларга юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари: оқсиллар, нуклеин кислоталар ва бошқа эритмалар киради

ва ҳоказо. Қайтмас системаларда дисперс фаза дисперс муҳит билан ўзаро таъсир кўрсатмайди, демак унда эримайди. Уларни лиофоб системалар деб аталди. Бу системаларга типик коллоид эритмалар: темир гидроксид, барий сульфат зольлари кирди ва ҳоказо. Сув дисперс муҳит бўлиб хизмат қилса, системалар тегишлича гидрофиль ёки гидрофоб системалар деб аталади. Гидрофилликка молекулалардаги жуда кўп гидрофиль группалар сабаб бўлади. Улар ё диссоциланган (ионоген)  $R-COOH$ ,  $R-NH_3OH$ ,  $R-COONa$ ,  $R-NH_3Cl$ , ёки диссоциланмаган (қутбли) ва бошқа группалар бўлиши мумкин.



Қутбли группаларга коллоид заррачаси атрофида сидирга (ёки деярли сидирга) сув пардасини ҳосил қиладиган сув диполлари тортилади. Битта  $-OH$  группаси уч сув молекуласини,  $-COOH$  группаси тўрт молекуласини,  $C=O$  группаси икки молекуласини,  $NH$  — икки молекула,  $NH_2$  — уч сув молекуласини тортишини Спонслер аниқлаб берди.

Оқсиллар, полисахаридлар, фосфатидлар каби табиий бирикмаларнинг гидрофиллигига асосан пептид, эфир ва қўш боғлар, карбоксил, карбонил, спирт ва амин группалари сабаб бўлади. Кўпгина суъий полимерларда эса бу қўш боғ, амин ва спирт группаларига боғлиқ бўлади.

Оқсил гидратацияси учун пептид боғлари энг катта аҳамиятга эга, ҳамма гидратацион сувнинг тахминан  $\frac{2}{3}$  қисми уларнинг ҳисобига тортилади. Умуман гидрофиль коллоид заррачалари анча миқдор сувни боғлайди: масалан, 1 г қуруқ крахмал эритилганда 0,18 г сувни 1 г тухум (оқсил) альбумини — 0,35 г, 1 г карбоксигемоглобин — 0,353 г миқдордаги сувни боғлайди. Қутбли группалар билан боғланган сув уни қаттиқ моддага яқинлаштирадиган янги сифатларни касб этди: унинг молекулалари зичроқ жойлашади, сувнинг эриувчилик каби хоссаси пасаяди, у паст температураларда музламайди ва ҳоказо. Уз навбатида гидратланган модда ҳам бошқача хоссаларга эга бўлади; унинг эритмадаги барқарорлиги ошади, диффузия тезлиги камаёди ва бошқалар. Бу эритмалардаги ёпишқоқлик ва ички структураларнинг ҳосил бўлиш тезлиги коллоид эритмалардагига қараганда анча юқоридир.

Гидратланган юқори молекуляр моддаларнинг коагулланишига сув пардаси ва ионоген группаларининг диссоцилани-

шига, бир қанча ҳолларда эса эритмадаги электролит ионларининг заррачалар сатҳида асдорбиланиши натижасида пайдо бўладиган электр заряди тўсқинлик қилади. Кўпгина гидрофиль коллоидлардаги барқарорликнинг асосий фактори, ҳатто изоэлектрик (электронейтрал) ҳолатда ҳам заррачаларининг коагулланишига тўсқинлик қиладиган уларнинг сув пардаси ҳисобланади.

Гуё оралиқ хоссаларга эга бўлган эритмалар, жумладан шундай юқори молекуляр бирикмалар эритмалари борки, уларнинг барқарорлиги учун заряд катта аҳамиятга эга, бу борада улар коллоидларга яқинлашади.

Юқори молекуляр бирикмаларининг эритмалари коллоид эритмаларга қараганда анча барқарор бўлиб, бир қадар кўпроқ концентрланган ҳам бўлиши мумкин. Масалан, оқсил эритмаларининг концентрацияси 10—12% га етиши, баъзи полисахаридлар эритмаларининг концентрацияси эса бундан ҳам кўпроқ бўлади.

Юқори молекуляр бирикмаларининг эритмалари билан коллоид эритмаларнинг баъзи хоссаларини таққослаш 37-жадвалда келтирилган.

Одам организмнинг юқори молекуляр бирикмалари медикларни айниқса қизиқтиради. Буларга, аввало, нуклеин кислоталар, оқсиллар ва уларнинг ҳосилалари: нуклеопротендлар, глюкопротендлар, липопротендлар ва бошқалар шунингдек, гликоген киради. Бу бирикмалар протоплазма ва ҳужайранинг ядро моддалари қурилиши учун асосий материал ҳисобланади. Бундан ташқари, улар талайгина биологик суюқликларда кўп миқдорда бўлади. Бу бирикмаларнинг организмларнинг ҳаёт фаолияти процеслари учун тутган аҳамияти жуда ҳам катта бўлиб, у биохимия курсида батафсил кўриб чиқилади.

**§ 25. Оқсилнинг тузилиши.** Оддий ва мураккаб оқсиллар тафовут этилади. Ҳозирги вақтда оқсил тузилишини ўрганиш соҳасида катта муваффақиятлар қўлга киритилди. Оддий оқсил—аминокислоталарнинг поликонденсацияси маҳсулоти, яъни специфик табий полимер деб кўрилади. Мураккаб оқсиллар оддий оқсиллар ва уларнинг оқсилмас компонентлари — углеводлар, нуклеин кислоталар, липидлар ёки бошқа бирикмалардан иборатдир. Оқсил тузилишида микроструктура, яъни аминокислоталардан вужудга келган полимерлардан иборат бўлган бир қадар кичик фрагментлар ва бир талай микроструктураларнинг қўшилиши ҳисобига ҳосил бўлган макроструктура тафовут қилинади.

**Оқсилнинг микроструктураси.** Пептид боғлари билан бириккан аминокислоталар полипептид занжирини ҳосил қилади.

**Юқори молекуляр бирикмалар эритмалари ва коллоидларнинг баъзи хоссаларининг характеристикаси**

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари	Коллоид эритмалар
<p>Системалар термодинамик жиҳатдан барқарор эритувчи билан ажралиш юзаси йўқ.</p> <p>Эритмаларнинг барқарорлиги кўп жиҳатдан сольват пардаси борлиги билан боғланган.</p> <p>Эритмаларнинг концентрацияси 12—15% ва бундан кўпроқ бўлади.</p> <p>Заррачалар лиофиль.</p> <p>Заррачалар 100 мкм дан каттароқ.</p> <p>Сув пардасининг талайгина қисми кутбли (ионоген бўлмаган) группалар ҳисобига ушланади ва шунинг учун изоэлектрик нуқтада сақланади.</p> <p>Қуруқ модда букади ва эриган ҳолатга ўтиши мумкин (моддалар чексиз букадиган ҳолда).</p> <p>Эритмаларнинг ёпишқоқлиги анча ва концентрация кўнайиши билан ортади.</p> <p>Ён томондан ёритилган хира Тиндаль конусини беради.</p>	<p>Термодинамик жиҳатдан беқарор.</p> <p>Эритувчи билан катта солиштирма ажралиш юзасига эга. Барқарорлик кўп жиҳатдан қўш электр қавати борлиги билан боғланган.</p> <p>Эритмаларнинг концентрацияси катта эмас—1% гача.</p> <p>Заррачалар лиофоб.</p> <p>Заррачалар 1—100 мкм га етади.</p> <p>Сув пардаси диффузия қаватининг қарма-қарши ионлари ҳисобига ҳосил бўлади ва шунинг учун изоэлектрик нуқтада йўқ.</p> <p>Қуруқ модда бўкмайди, эритиш учун пептизатор керак.</p> <p>Эритмаларнинг ёпишқоқлиги камроқ бўлиб, концентрация ошиши билан кам ўзгаради.</p> <p>Тиниқ Тиндаль конусини беради.</p>

Бу занжирдаги аминокислоталарнинг галланиши оқсилнинг биологик функциясини ва унинг бирорта ҳайвон тури (спецификлигини) белгилаб берадиган муҳим фактордир. Бундай занжирларнинг узунлиги ва, бинобарин, улар таркибига кирадиган аминокислоталарнинг сони турли оқсиллар учун бир хил бўлади.



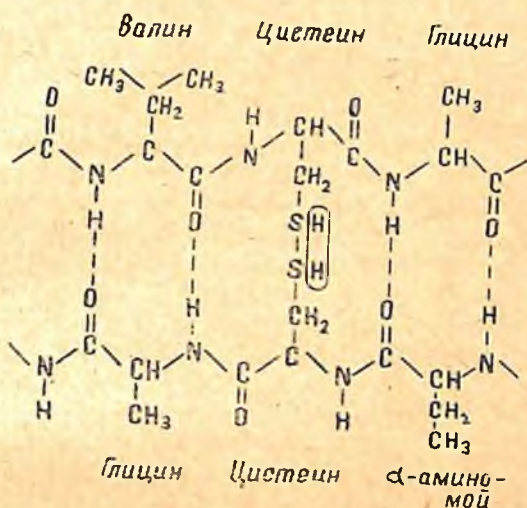
70-расм. Оқсил микроструктураси  $\alpha$ -спиралининг схемаси.

Масалан, инсулин таркибига 30 ва 21 аминокислотадан ташкил топган иккита занжир, рибонуклеазага 124 аминокислотадан иборат битта занжир киради ва ҳоказо.

Полипептид занжири оқсил молекуласининг бирламчи структурасидир.

Бир қанча оқсилларда, масалан, сочнинг баъзи кератин-

лари, миозин, мускулларнинг актомиозинида, қон фиброногенида ва бошқаларда параллел жойлашган (ёки микро-структуранинг айрим участкаларидагина параллел жойлашган) бир неча полипептид занжирлари спираль шаклида ўралган бўлиб, гўё эшилган ип ҳосил қилади (70-расм). Занжирлар бир-бири билан водород ва дисульфид боғлари билан боғланади. Масалан,



Бундай оқсиллар микроструктура типни жиҳатидан α-спираллар қаторига киради. Рибонуклеаза, шунингдек чамаси гемоглобиннинг α-спирали ҳам битта полипептид занжиридан ташкил топган; инсулиннинг α-спирали иккита полипептид занжиридан иборат ва ҳоказо. Соат стрелкаси бўйлаб ўралган полипептид спиралининг бир бурамининг узунлиги 5,4 Å (рентгеноструктура анализинг маълумотларига кўра). Уни ўралган ҳолда асосан (75—80%) пептид боғлари ўртасида юзага келадиган водород боғлари ушлаб туради (71-расм). Баъзи оқсилларда (масалан, миоглобинда) полипептид занжирларининг спиралсимон участкалари катта бўлмаган буралмаган участкалари билан галланиб туради. Баъзи бир бошқа оқсилларда (соч жунининг β-кератини, ипак фибронинда) полипептид занжирлари спираллар ҳосил қилмасдан, параллель тасмалар кўринишида жойлашган бўлиб, бу тасмалар бурмаланиши мумкин (72-расм). Бундай микроструктурага эга бўлган оқсиллар β-типига киритилади.

Полипептид занжирлар спираль бўлиб буралиши ёки бури-лишлар ҳосил бўлиши натижасида оқсил молекуласининг





71-расм.  $\alpha$ -спираль  
фрагменти (Полинг  
ва Коридан);

— спираль; — — — спи-  
ралини буралган ҳолатда  
ушлаб турувчи водород  
боғлар.

иккиламчи структураси деб аталади-  
ган структура ҳосил қилиб, учламчи  
ўлчовни касб этади.

Баъзи оқсилларда бир нечта  $\alpha$ -спи-  
раллар қўшилиб, бирмунча қалин по-  
липептид занжирлар тутамини ҳосил  
қилади, деб фараз қиладилар. Бундай  
тутамларнинг бир нечтаси кўп симли  
кабелни эслатадиган, бундан ҳам қа-  
лин занжир ҳосил қилиши мумкин  
(73-расм). Бошқа оқсилларда (гемо-  
глобин, миоглобинда) битта  $\alpha$ -спираль  
мураккаб тугун бўлиб ўралган  
(74-расм).

$\beta$ -кератин тасмалари, афтидан ик-  
киламчи спираль бўлиб қўшилмасдан,  
тутамда қават-қават бўлиб жойлаша-  
ди ёки турли тугунлар ҳосил қилади,  
 $\alpha$ -спираллар ёки  $\beta$ -типидаги занжир-  
ларнинг бу бир қадар мураккаб комп-  
лекслари оқсилнинг учламчи структу-  
расидан иборат.

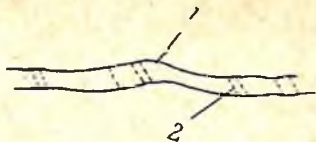
Оқсилнинг микроструктураси турли  
хил (асосан водород ва дисульфид)  
боғлар, шунингдек Ван-дер-Ваальс  
кучлари билан бирга ушланиб туради-  
ган полипептид занжирларининг бир-  
лашиши туфайли ҳосил бўлади. Бун-  
дай бирлашишлар микромолекулалар,  
микроструктуралар ёки оқсилнинг  
субъединицалари деб аталади. Субъ-  
единицаларнинг бирлашуви натижа-  
сида оқсилнинг тўртламчи структура-  
си юзага келади.

Д. Бернал бўйича тўртламчи струк-  
тура диссоциланишга қодир бўлган  
субъединицалар комплексидан иборат.  
Қон зардоби альбуминининг макро-  
структураси ҳар бирининг молекуляр  
оғирлиги 3200 бўлган иккита субъеди-  
ницадан иборат эканлигини тасдиқ-  
лаб берадиган далиллар олинган. Та-  
маки мозанкаси вирусининг оқсили  
(унинг молекуляр оғирлиги 50 000 000

га яқин) молекуляр оғирлиги 10 000—20 000 бўлган тахминан 3000 субъекдиницадан иборат.

Субъединицаларнинг «учма-уч» конденсацияси оқсилнинг узун фибрилляр макроструктуралари — миофибрилла, коллаген ва эластик толалар, нейрофибрилла, қоплама тўқималар ва жун кератини, ипак фибронинининг пайдо бўлишига олиб келади ва ҳоказо.

**Глобуляр оқсилнинг макроструктураси.** Бундан бир неча йил бурун оқсилнинг иккиламчи структурасининг  $\alpha$ -спираллари бир-бири билан «ёнма-ён» бирикади, деб ҳисоблаганлар. Бу ерда оқсилнинг субъекдиницаси «кабель» ёки тутам эмас, балки полипептид спиралларининг қатлампидан иборат. Қатламлар бир-бирининг устида жойлашиб, асосан водород боғлари билан бирикади ва сферик макроструктурани ҳосил



72-расм.  $\beta$ -кератин структураси:

1 — полипептид занжирлари; 2 — улар ўртасидаги турли хил боғлар.



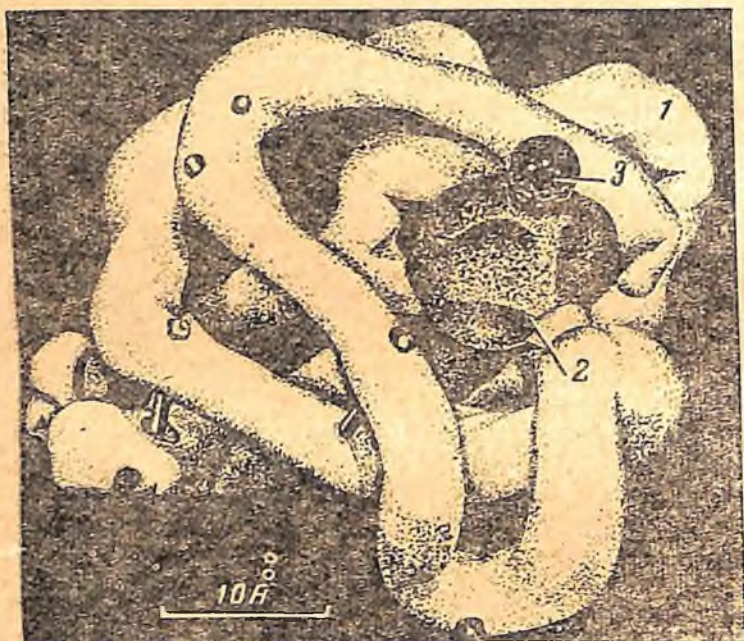
73-расм. Оқсилнинг етти спиралдан ташкил топган мураккаб спирали.

қилади (уни кўпинча глобула ёки макроглобула деб аталади). Масалан, Пальмер бўйича тухум альбумини тўрт қават субъекдиницадан иборат бўлиб, ҳар бирида саккизта полипептид занжирида 12 тадан аминокислота жойлашган 96 тадан аминокислота қолдиги бор (75-расм). Қатламлар ўзларининг гидрофоб ёки гидрофиль қисмлари билан бир-бирига қараган бўлади.

Сўнгги йилларда М. Перутц, Д. Кендрью ва бошқа тадқиқотчилар глобуляр оқсилларнинг бир қисми учун тўртламчи структура бир неча қават субъекдиница ҳосил бўлишидан

эмас, балки уларнинг фазада ўзига хос жойлашшини ҳисобига яратилишини аниқладилар. Масалан, гемоглобиннинг тўртламчи структураси жуда жўн ва симметрикдир: тўртта субъединица гўё тетраэдра учларида жойлашган бўлади.

Шуни ҳам қайд қилиш керакки, турли оқсиллар полипептид занжирларида бир-биридан аминокислоталарнинг галланиши билан ҳам, иккиламчи ва учламчи структурасининг хусусиятлари билан ҳам фарқ қилади.



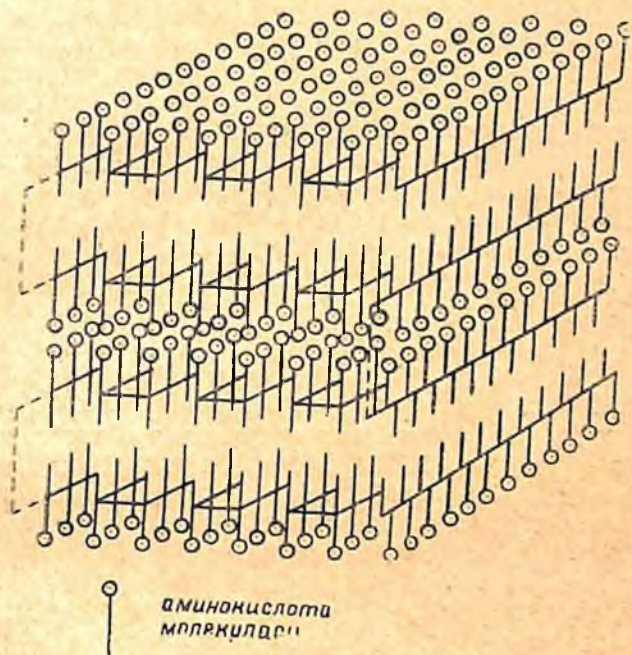
74-расм. Многобџин тузилишининг модели:

1 — полипептид занжири; 2 — гем; 3 — структурани аниқлашда молекулага киритилган оғир металл атоми.

Оқсил глобулларининг молекуляр оғирлиги 30 000 дан 1 000 000 гача ва ундан юқори бўлади, бу юзлаб ёки минглаб аминокислоталардан тузилган пептид занжирларига тўғри келади. Бундай полипептид занжирининг узунлиги 800 ммк ва бундан ҳам кўпроқ бўлиши керак эди. Бироқ, оқсил глобулларининг узунлиги 3—10 ммк ни ташкил қилади. Оқсил субъединицалари бир ёки бир нечта кўп ўралган полипептид спиралларидан ҳосил бўлган. Сувдаги эритмаларда оқсиллар тез микроглобулаларга дезагрегатланади (парчаланади).

**Оқсил молекуласи.** Оқсил молекуласи деб, ё умуман поли-

мер заррачасини, яъни оқсил макроструктураси (макроглобуласи)ни, ёки Д. Берналнинг маълумотларига мувофиқ ҳолда, макроглобуланнинг қайтар диссоциланадиган энг кичик қисмини, яъни субъединицани ҳисоблаш мумкин. Кўпчилик тадқиқотчилар биринчи таъриф тарафдорларидир.



75-расм. Турли қатлам микроструктурадан иборат тухум альбумини тузилишининг схемаси. О— гидрофиль қисми; — — гидрофоб қисми.

Фибрилляр ва глобуляр оқсиллардаги боғларнинг характери бир хил. Оқсилдаги иккала асосий структура хилининг молекуляр оғирлиги ҳам тахминан бир хил (30 000 дан 1 000 000 гача ва бундан ортиқ), лекин уларнинг шакли жуда кам фарқ қилади. Фибрилляр оқсилларда макроглобулаларнинг узунлиги уларнинг қалинлигидан юз ва минг марта ортиқ бўлади; масалан, молекуляр оғирлиги 680 000 бўлган проколлаген макроглобуласининг узунлиги 3000 Å (бир неча ангстрем қалинликда). Глобуляр оқсиллар кўпинча шар шаклида эмас, балки турли оқсилларда ўзгариб турадиган дугсимон шаклда бўлади. Глобула узунлиги одатда 3000 Å дан ошмайди, ўртача ҳажми эса 44 000 Å ни ташкил қилади.

Фибрилляр ва глобуляр оқсилларнинг сатҳида кўпгина гидрофиль группалари бўлади, бу группалар макроструктура-

лар атрофида деярли сидирға сув пардасини яратади. Полипептид занжирларини ҳосил қиладиган гидрофоб аминокислота радикаллари, чамаси, асосан структура ичига қараган бўлади. Шунга қарамасдан маълум миқдор сув уларнинг ичида, бириккан (иммобилизация бўлган): 1) сув диполлари водород боғларига уларнинг мустаҳкамлигини бузмасдан суқилиб кириши мумкин; 2) гидрофилъ группалари оқсил макроструктураларининг ички бўлимларида ҳам бўлади ва маълум миқдор сувни боғлайди; 3) маълум миқдор сув оқсил молекулалари ичидаги гидратланган полипептид занжирларидан ҳосил бўлган ўзига хос «ин» ларда туташгандир. Шунга кўра оқсил глобуллари ичида бўладиган *интермицелляр* ва улар орасида эркин ҳолатда бўладиган *интермицелляр* сув тафовут қилинади. Қоллоид заррачаларнинг барқарор бўлиши учун ташқи сув пардасини (у заррачаларнинг тўқнашуви ва бирлашишига тўсқинлик қилади) ҳосил қиладиган сувгина аҳамиятга эга.

Мураккаб оқсиллар оддий оқсил макроглобуласидан ташкил топган бўлиб, уларга бошқа компонентлар: углеводлар ёки липидлар, фосфат кислота ва бошқалар бириккан. Сўнгги вақтларда тузилиши интенсив ўрганилаётган нуклеотендлар — оқсил ва нуклеин кислотадан иборат. Нуклеин кислота оддий оқсил билан бириккан, айни вақтда уларнинг боғланиш характери ҳанузгача аниқланган эмас.

Нуклеин кислота ёки полинуклеотид ҳам, мономерлари (мононуклеотидлар) бир-бирига мураккаб эфир боғлари билан боғланган полимердир. Мономерларнинг ҳар бири пурин (аденин ёки гуанин) ёки пиримидин (тимин, цитозин ёки урацил) асосларидан бири бўлиб, рибоза ёки дезоксирибоза орқали фосфат кислота билан боғланган.

Бу ерда мононуклеотидлардан тузилган занжирлар бирламчи структурани ҳосил қилади. Бу занжирлар  $\alpha$ -спираль шаклида ўралган (иккиламчи структура). Маълум бўлишича, дезоксирибоза (дезоксирибонуклеин кислота — ДНК) тутадиган нуклеин кислоталарда спираль аниқ параллель иккита полинуклеотидлар занжиридан иборат, айни вақтда спиралнинг узунлиги 20 Å қалинликда 30 000 Å гача етиши мумкин. 76-расмда ДНК нинг  $\alpha$ -спирали модели келтирилган. Рибозаларнинг беш аъзоли ҳалқалари ва пурин ҳамда пиримидин асосларининг қорайтирилган ҳалқалари кўриниб турибди. Асосларнинг спираль ўқига яқин жойлашганлиги моделнинг кўндаланг кесимида кўриниб турибди.

Рибонуклеин кислоталар (РНК, яъни рибоза сақлайдиган) битта полинуклеотид занжиридан ҳосил бўлиб, шундай буралганки, бунда маълум миқдорда калта спираль участкалари

ҳосил бўлади (77-расм) — бу РНК нинг иккиламчи структурасидир.

Учламчи структуралар ДНК  $\alpha$ -спиралларининг ёки РНК спираллари участкаларининг фазода маълум тартибда жойлашиши ҳисобига ҳосил бўлади. Бу структурадарининг конфигурацияси турли факторларга қараб ўзгаради; масалан, нон кучи юқори бўлмаган эритмаларда РНК спиралларининг участкалари РНК заррачасининг таёқчасимон шаклига эга бўлган узун ўқига перпендикуляр ҳолда жойлашади (77-расм, б). Бирмунча юқори концентратланган эритмаларда спираллар бир қадар бетартиб жойлашади, РНК заррачалари тугунсимон шаклга киради. РНК қиздирилса ёки уни тузсиз муҳитга киритилса иккиламчи ва учламчи структурани сақлаб турадиган водород боғлари узилиб, РНК занжири узун ип шаклида чўзилади (77-расм, а).

Оқсиллар ва нуклеин кислоталарининг тузилишини ўрганганда, шунингдек ана шу моддаларнинг тузилиши билан уларнинг биологик функциялари ўртасидаги ўзаро боғланишни текширишда сўнгги йилларда мисли кўрилмаган муваффақиятларга эришилди.

**§ 26. Полисахаридлар.** Полисахаридларнинг тузилиши оқсиллар тузилишидан сезиларли даражада фарқ қилади: целлюлоза олти аъзоли  $\beta$ -глюкозпираноз циклларида чўзилган занжирдан иборат (78-расм). Занжирларнинг узунлиги арзимас қалинликда 1 мкм га етади.

Крахмал тармоқланган структура ҳосил қиладиган  $\alpha$ -глюкозпираноз молекулаларидан иборат полимердир. Крахмалда полисахарид занжирлари оқсилларнинг  $\alpha$ -спиралларига ўхшаш ўралган бўлади деган тахминлар бор. Крахмал молекуласига 2000 гача глюкоза қолдиғи киради ва унинг молекуляр оғирлиғи 1 млн дан ошади. Бу полимер-молекуланинг шакли ромба шаклига яқин бўлиб, размери  $10 \times 7 \times 8$  А.

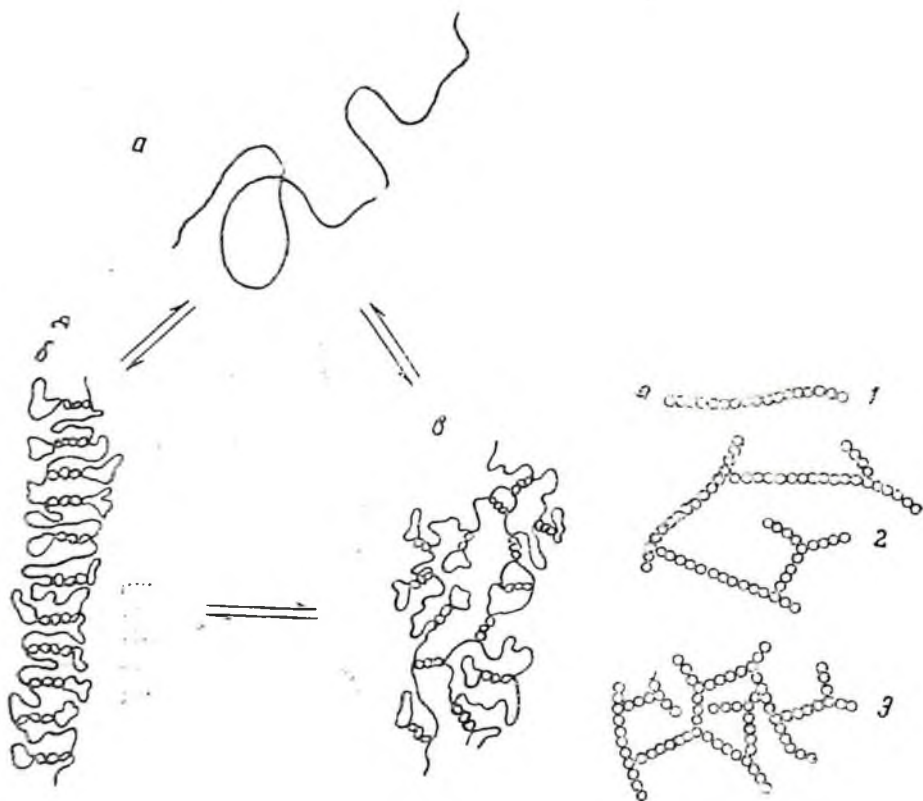


76-расм. Нуклеин кислотанинг модели (Ф. Крикдан):

а — би томондан кўриниши;  
б — қўндалиг қисми.

Гликоген крахмалдан полисахарид занжирларининг кўпроқ тармоқланганлиги ва молекулалари размерининг катталиги билангина фарқ қилади. Унинг молекуляр оғирлиги 1—4 млн ни ташкил қилади (78-расм).

Полисахаридлар молекуласида кўп миқдор қутбли спирт группалари ва глюкозид боғлари (оддий эфир типида ҳосил бўлган) бўлади. Бу группаларининг юқори даражада гидратланиши молекулаларининг эритмада ниҳоятда барқарор бўлишини таъминлайди.



77-расм. РНК нинг турли эритмалардаги конфигурацияси (Спириндан).

78-расм. Полисахаридлар тузилиши схемаси:

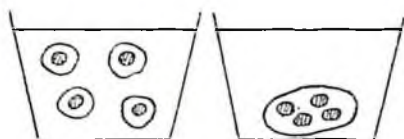
1—целлюлоза; 2—крахмал; 3—гликоген.

**§ 27. Юқори молекуляр бирикмаларни эритмалардан чўктириш.** Юқори молекуляр бирикмаларининг эритмаси барқарор бўлиб, ўз-ўзича чўкмайди. Центрифугалашда улар турли тенг шароитда молекуляр оғирлигига пропорционал тезлик

билан чўкади. Ультрацентрифугалашда кўпгина оқсил аралашмалари, масалан, қоннинг зардобини оқсиллари жуда кўпгина фракцияларга ажралади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмаларида коацервация кузатилиши, яъни бир неча заррачаларнинг ўзлари эмас, балки улар сув пардаларининг қўшилиши рўй бериши мумкин (79-расм).

Акад. А. И. Опаринининг Ерда ҳаётнинг келиб чиқиши назариясида оқсил молекулаларидан оқсил коацерватларининг пайдо бўлишига катта аҳамият берилади.



79-расм. Коацервация схемаси.

Юқори молекуляр заррачаларнинг турғунлигини йўқотиш учун уларнинг сув пардаларини олиб ташлаш керак. Ана шу заррачалардан электр зарядини йўқотиш процессини янада тезлаштиради, баъзи коллоидлар учун бу дегидратация каби зарур шартдир.

Заррачанинг гидрофиллик хоссаларини йўқотиб дегидратлаш мумкин, бунинг учун макроглобула структурасини шундай ўзгартириш керакки, гидрофил группалар заррачаларга қарайдиган бўлсин. Шунда улар билан бириккан сув озод бўлади ва оқсил заррачаси ташқи сув пардасидан маҳрум бўлиб қолади, шу туфайли коагуляция бўлиши мумкин.

Оқсил молекуласининг шу тариқа қайта группаланиши гидрофилликни йўқотишгагина эмас, балки бошқа бир қанча хоссалари: эрувчанлик, реакцияга қобилияти ва ҳоказоларнинг ўзгаришига ҳам олиб келади. Оқсилнинг денатурланиши, яъни оқсил структурасининг ўзгариши юз беради, бу оқсилнинг биологик хоссаларини ўзгартиради. Денатурланиш, одатда, оқсил структураларида баъзи боғларнинг, масалан сульфгидриль боғларнинг узилиши билан бирга давом этади.

Енгил таъсиротлар структурани унчалик ўзгартирмайди. Таъсиротни бартараф қилиб, структурани ўз ҳолига қайтартиш мумкин. Бу — қайтадиган денатурациядир. Бир қадар кучли ва узоқ муддатли таъсиротлар қайтмайдиган денатурация билан тугалланади. Денатурацияловчи агентлар сифатида концентрланган кислоталар, ишқорлар, оғир металл тузлари, алкалоидлар ва бошқа моддалар, шунингдек бир қанча физик факторлар: температура, музлатиш билан эритишни такрор-такрор алмаштириши ёки 60°C дан ортиқ қиздириш, ультратовуш, ультрабинафша нурлар, ионлаштирувчи радиация таъсири ва ҳоказолар бўлиши мумкин.



Заррачаларнинг гидрофиллик хоссагининг йўқолишига сабаб бўладиган денатурациядан кейин заррачалар коагулланиб янги тубига чўкади. Масалан, тухум оқсилни қайнатилганда у қайтмайди денатурацион ўзгаришларга учрайди, сув пардасидан маҳрум бўлади. Унинг бошқа хоссалари ҳам ўзгаради. Денатурацияланган оқсил одамнинг меъда-ичак трактида ферментлар билан ўзгармаган (пассив) оқсилга инсбатан яхшироқ ҳазм бўлади.

Юқори молекуляр заррачалар дегидратациясининг иккинчи йўли уларни гидрофиллик хоссасидан маҳрум қилмасдан гидратация сувини олиб ташлашдан иборат. Бунинг учун, масалан, оқсил эритмасига сув тортиб олувчи модда қўшилади. Бундан сув тортиб олувчи воситалар молекулаларининг қутблги рўй-рост ифодаланган моддалар, масалан, спирт, ацетон, шунингдек кўпчилик кучли электролитлар:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ва ҳоказоларнинг актив гидратланадиган ионларидир. Ана шу моддалар, айниқса спирт билан ацетон маълум даражада денатурловчи таъсирга ҳам эга бўлади. Энг «юмшоқ» денатурловчи моддалардан бири аммоний сульфатдир.

Оқсил эритмаларига тузларнинг таъсири унинг коагулланиши (майда заррачаларни бирлашиб йириклаштириши ва ҳоказо) дан иборат эмас, балки сувнинг асосий массаси гидрофиль ионлар билан боғланган туз эритмаларидаги оқсиллар эрувчанлигининг камайишидандир.

Турли концентрациядаги туз эритмаларидан фойдаланиб, оқсилларнинг турли фракцияларини ажратиб олиш мумкин: тузларнинг кичик концентрацияли эритмаларидан энг йирик, оғир ва жуда кам зарядли заррачалар, юқори концентрацияли туз эритмаларидан эса майда ва барқарор бўлган оқсил фракциялари чўкмага тушади. Масалан, 33% ли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  эритмасидан қон зардобининг молекуляр оғирлиги энг катта бўлган оқсил — эйглобулинлар, 50% ли концентрацияда — псевдоглобулинлар, 100% ли концентрацияда эса энг «майда» — альбуминлар чўкмага тушади. Тузларнинг оралиқ концентрацияли эритмаларидан фойдаланган ҳолда турли биологик аҳамиятга эга бўлган бир қатор кўп оқсил фракцияларини ажратиб олиш мумкин.

Аммоний сульфат ёрдамида чўктириб олинган оқсиллар деярли денатурацияланмайди; оқсил чўкмасидан туз олиб ташлангандан сўнг (целлофан мембранаси орқали диализ қилиб) уни эритиб, турли мақсадлар учун ишлатилади. Концентранган шифобахш зардобларнинг баъзи турларини ва қизамиқ касаллигига қарши ишлатиладиган  $\gamma$ -глобулинни тайёрлаш мана шу принципга асосланган.

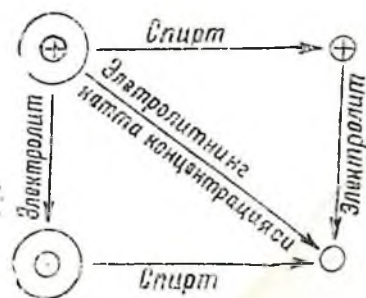
Қон усули билан ҳам оқсиллар (кескин денатурацияланмасдан) яшн чўкади. Бу усул турли концентрациядаги спирт ва тузларни паст температура ҳамда маълум рН қийматларида қўлланишга асосланган.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига кучли электролитлар қўшилганда эритмада аралашма ҳолида бўлган ионларнинг коллоид заррачалар сатҳида адсорбланиши натижасида пайдо бўлиши мумкин бўлган  $\zeta$ -потенциалининг ҳам пасайишига олиб боради. Реакция муҳитини ўзгартирадиган электролитлар қўшилса, рН ни ўзгариши ионоген группаларнинг диссоциланишини қисман ёки тўла бартараф қилиши мумкин. Бунда коллоид заррачалари изоэлектрик ҳолатга ўтади. Масалан  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  эритмаларнинг рН ини кислотали томонга суради, бунинг натижасида оқсил заррачаларининг заряди камаяди.

**Кройт схемаси.** Электролитлар ва бошқа сув тортиб олувчи воситаларнинг чўктириш таъсири механизмини ҳисобга олиб Кройт гидрофил заррачаларни чўктиришнинг умумий схемасини тавсия қилди (80-расм). Схемадан кўринадикки, чўктириш учун сув пардасини (спирт билан) олиб ташлаш ва заррача зарядини йўқотиш зарур, айна вақтда бу таъсирлар кетма-кет келишининг аҳамияти йўқ. Кўпгина юқори молекуляр моддаларни чўктириш учун концентрацияси заррачанинг зарядини йўқотиши ва дегидратлантириши таъминлайдиган биттагина электролит қўшиш kifоя қилади.

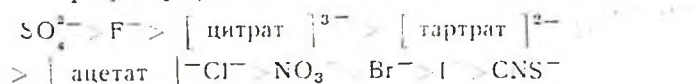
Кройт схемаси қўлланиладиган электролитнинг специфлигини ёки дегидратландиган воситани ҳисобга олмасдан, фақат уларнинг таъсири — заряд ва сув пардасини йўқотиши эътиборга олади, холос. Спирт ўрнига ацетон, тузлар ўрнига коллоиднинг изоэлектрик нуқтасига тўғри келадиган рН ли кислота ёки асос эритмасидан фойдаланса бўлади.

Кўпгина юқори молекуляр бирикмаларни (масалан, полисахаридлар, оқсиллар) чўктириш учун зарядини йўқотиш шарт эмас, чунки улар турғунлигининг асосий фактори қутбли, лекин диссоциланмаган группалар (спирт группаси, эфир ва пептид боғлари) ушлаб турган сув пардасидир.



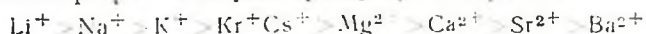
80-расм. Коагулланиш схемаси (Кройтдан).

**Гофмейстер қаторлари.** Электролитлар билан тузлаб юқори молекуляр бирикмаларни эритмадан чўктириб олиш процесси Шульце—Гарди қондасига бўйсунмайди. Электролитларнинг тузлаш таъсири шу электролитлар ионларининг гидратланишига боғлиқ. Гофмейстер анионларнинг тузлаш таъсирини қуйидаги тартибда эканлигини аниқлади (лиотроп қатори ёки Гофмейстер қатори);



$\text{Cl}^-$  ионларидан чапроқ турган ионлар коллоидлар барқарорлигини пасайтиради,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  ионлари эса аксинча, уларнинг барқарорлигини оширади. Бу фарқнинг сабаби шундаки, чанда турадиган ионлар коллоид заррачалардан сув тартиб олиб яхши гидратланади, ўнг томонда турганлар эса ўзлари адсорбланиб уларнинг зарядини оширади. Улар гидратланган бўлгани учун коллоид заррачаларнинг сув пардасини қўпайтиради.

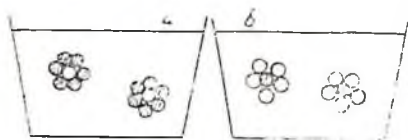
Катионлар ҳам лиотроп қатор ҳосил қилади:



**§ 28. Коллоид «ҳимоя».** Юқори молекуляр бирикмалар билан коллоидлар аралашмаси кўпинча ўзига хос хоссаларни намоён қилади. Аралашмада полимер (оқсил) кўл бўлса, у коллоид заррача сатҳида адсорбланиб гидрофиль хоссаларга эга бўлган йирик агрегат ҳосил қилади (81-расм. а). Унинг барқарорлиги иккала ўзаро таъсирланувчи заррачаларнинг ўртачаси бўлади. Бу ҳодиса зольни юқори молекуляр бирикмалар билан ҳимоя қилиш (коллоид ҳимоя) дейилади.

Юқори молекуляр моддаларнинг олтин золинни электролитлар таъсирида коагулланишдан ҳимоя қилиш қобилиятини олтин сони, яъни олтиннинг қизил<sup>1</sup> гидрозолини 10 мл ини 1 мл 10%  $\text{NaCl}$  эртмаси билан коагулланишдан ҳимоя қилишга сарфланадиган миллиграмм миқдордаги қуруқ полимер (масалан, желатин) билан ҳисобланади. Темир гидроксиди золи темир сони, кумуш золи кумуш сони билан ҳисобланади ва ҳоказо (38-жадвал).

38-жадвалдан кўриниб турибдики, желатин ва натрий казеннат кучли, крахмал кучсиз ҳимоя қилиш таъсирига эга.



81-расм. Коллоидларнинг ҳимоя (а) ва астабиллавиши (б) ҳодисаси.

<sup>1</sup> Коагуляцияда олтин золиннинг қизил ранги кўк ранга айланади.

Турли коллондларга нисбатан ҳимоя қилиш таъсири турличадир.

38-жадвал

Ҳимоя таъсири

Юқори молекуляр модда	Сон				
	олтин	кумуш	қизил оқут	темир	берлин лазури золи учун
Желатин	0,01	0,35	2,5	5,0	0,05
Натрий казеннат	0,01	—	0,4	—	—
Тухум альбумини	2,5	1,5	2,0	15,0	25,0
Гуммиарабик	0,5	1,25	—	20,0	250,0
Крахмал	20,0	—	20,0	—	—

Коллонднинг бир хил зарядли юқори молекуляр бирикмасида ҳаммадан кўп ҳимоя қилиш таъсири кўрилади, чунки аке ҳолда улар зарядни ўзаро нейтраллаб, бирлашган катта комплекснинг барқарорлиги табиий равишда пасаяди. Аралашмада коллонд заррачалар кўп бўлса, улар юқори молекуляр моддаларда адсорбиланади, айни вақтда унча барқарор бўлмаган йирик комплекс пайдо бўлади (81-расм, б). Унинг барқарорлиги аралашмадаги компонентларнинг ҳар биридан кам бўлади. Бу ҳодиса коллонд эритманинг аста-биланзацияси дейилади.

Ҳар хил зарядланган заррачалар эритмасини аралаштирилганда ўзаро коагуляция юз бериб, заррачалар тезлик билан идиш тубига чўкади.

§ 29. Коллонд ҳимоянинг биологик аҳамияти. Коллонд ҳимоя ҳодисаси катта физиологик аҳамиятга эга: биологик суюқликларда кўпгина гидрофоб коллондлар ва қондаги заррачалар коагуляциядан оқсиллар билан ҳимояланган. Масалан, қон оқсиллари ёғ томчиларини, холестерини ва бошқа бир қанча гидрофоб моддаларни ҳимоя қилади. Бу ҳимоя даражасининг камайиши, масалан, томир деворларида холестерини ва кальцийнинг тўпланишига олиб келади (атеросклероз ва кальциноз).

Одам қонидаги оқсилларнинг гидрофиллиги ва уларнинг холестеринда адсорбиланиши ёшга қараб камайиб боради ва шунга яраша холестеринни ҳимоя қилиш таъсири ҳам пасаяди деган назария тавсия этилган. Холестерин томир деворларида йиғилиб ёш улғайишига, шу муносабат билан тўқималарда ҳам тегишли ўзгаришларга сабаб бўлади. Бу процесс, аффи-

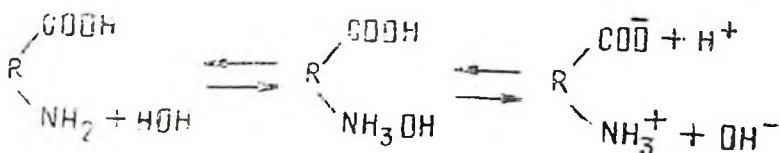
дан, организм қарнишининг муҳим факторларидан бири бўлса керак.

Қондаги оқсиллар ва бошқа гидрофиль бирикмалар ҳимоя қилиш қобилиятининг пасайиши сийдик кислота тузларининг чўкишига (подагра касаллигида), буйракда, овқатда ҳазм қилиш безлари йўлларида ва ҳоказоларда тош ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин.

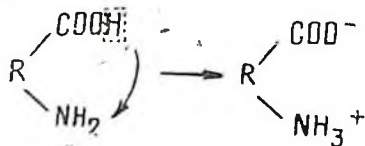
Коллоид ҳимоя ҳодисасидан бир қатор фармакологик препаратлар тайёрлашда фойдаланилади; масалан, оқсиллар билан ҳимоя қилинган металл зольлари (колларгол ва бошқалар) тавсия қилинган.

**§ 30. Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси.** Оқсил молекуласи фақат деярли —  $\text{COOH}$  ва  $-\text{NH}_2$  ноноген группаларининг диссоцилланиши сабабли электр зарядига эга бўлади. Бу группалар охири аминокислоталар, яъни полипептид занжирларининг учида, шунингдек занжир ўртасидан жой олган дикарбон ва диамишли аминокислоталарга тегишли бўлади.

Оқсилнинг бу группалари диссоцилланишини аминокислоталар гидратациясини ҳисобга олган ҳолда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

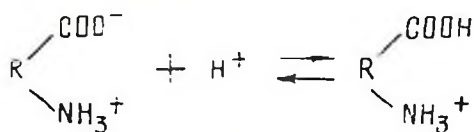


Дипольяр оқсил ионининг, яъни ҳам мусбат, ҳам манфий зарядларга эга бўлган ион (амфион) нинг ҳосил бўлиши протоннинг карбоксил группасидан аминокислотга ўтиши билан содир бўлади деб ҳисобланади.

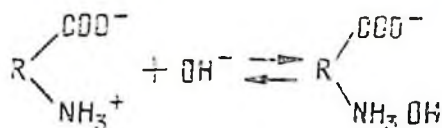


Нейтрал муҳитда оқсил молекуласининг заряди озод  $-\text{COOH}$  ва  $-\text{NH}_2$  группалар миқдорини уларнинг диссоциация даражасига бўлган нисбати билан аниқланади. Карбоксил  $-\text{COOH}$  группалар қанча кўп бўлса, манфий заряд шунча юқори бўлади ва оқсил кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади. Аминогруппа  $-\text{NH}_2$  лар кўп бўлса, оқсил мусбат зарядли бўлади ва асос хоссаси кўпроқ бўлади.

Кислотали муҳитда оқсил мусбат зарядланади:



Ишқорий муҳитда оқсил манфий зарядланади:



Шундай қилиб, оқсилнинг заряди муҳит реакциясига, шунингдек карбоксил ва аминогруппалар миқдорининг нисбати-га ва уларнинг диссоциланиш даражасига боғлиқ бўлади.

Оқсилнинг изоэлектрик ҳолатидаги, яъни оқсил заррачаси-нинг мусбат ва манфий зарядлар сони бир хил ва унинг умумий заряди нолга тенг бўлган ҳолатидаги рН шу оқсилнинг *изоэлектрик* нуқтаси дейилади.

Табиий оқсилларнинг аксариятида дикарбонли аминокис-лоталар (глутамин ва аспарагин кислоталар) кўп миқдорда (25—30%) бўлади ва, демак, улар кислотали оқсиллар қато-рига киради. Диамин кислоталар (лизин, аргинин, орнитин, цитруллин) кўп миқдорда бўлиши ҳисобига озод амино —NH<sub>2</sub> группалари кўп бўлган (80% гача) асосли оқсилларнинг унча катта бўлмаган гунаси ҳам бор. Кислотали оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси кучсиз кислота муҳитида, асос хоссалик-лариники эса кучсиз ишқорий муҳитда ётади. 39-жадвалда баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқталари келтирилган.

Оқсилларни тузлар таъсирида чўктириш ёки желатинлаш учун уларни изоэлектрик ҳолатга олиб келиш мақсадга му-вофиқдир. Бунга оқсилларни изоэлектрик нуқтасига тенг бўл-ган рН ли буфер эритмага солиб эришилади. Бошқа ҳоллар-да, масалан, оқсилларни электрофорез усули билан ажратиб олишда, аксинча, улар етарлича зарядга эга бўлиши зарур. Бунинг учун оқсил аралашмасини изоэлектрик нуқтасидан фарқ қиладиган рН ли буфер эритмаларга солинади.

**Изоэлектрик нуқтани аниқлаш усуллари.** Изоэлектрик нуқта оқсилларнинг муҳим характеристикаси ҳисобланади. Уни аниқлашнинг бир қанча усуллари бор.

*Электрофоретик ҳаракатчанликка қараб аниқлаш.* Текши-

рилайётган оқсил турли рН қимматга эга бўлган буфер аралашмаларда электрофорез қилинади. рН и оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тенг бўлган буферда у (оқсил) электронейтрал бўлади ва электр майдонида кўчиб юрмайди.

39-жадвал

Баъзи оқсилларнинг изоэлектрик нуқталари

Оқсиллар	Изоэлектрик нуқта
Меъда шираси пепсини	2,0
Сут казеини	4,5
Тухум альбумини	4,71
Қон зардобининг альбумини	4,64
Қон $\alpha$ -глобулини	4,8
Қон $\beta$ -глобулини	5,2
Қон $\gamma$ -глобулини	6,4
Қон фибриногени	5,4
Мускул мнозини	5,0
Карбоксигемоглобин	6,87
Хужайра ядроси гистони	8,5
Меъда ости бези ширасининг химотрипсини	8,5
$\beta$ -Меланоцит — чучка гипофизини стимулловчи гормон (поллипептид)	10,5—11,0

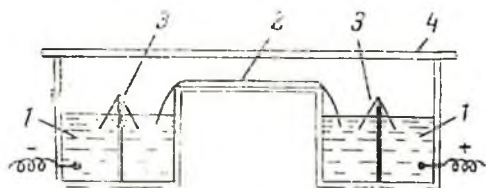
*Коагулланиш даражасига қараб аниқлаш.* Пробиркаларга турли рН қийматига эга бўлган буфер эритмалар қуйилади, сўнгра уларга тенг миқдорда текширилайётган оқсил солинади ва спирт қўшилади. Оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тўғри келган рН ли буфер солинган пробирка ҳаммадан кўп лойқаланлади.

*Желатинланиш тезлигига қараб аниқлаш.* Пробиркаларга турли рН қийматига эга бўлган буфер аралашмалар қуйилади ва текширилайётган оқсилнинг концентрланган эритмаси қўшилади. рН и оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига яқин бўлган буферли пробиркада желатинланиш ҳаммадан тез ўтади.

*Бўкиш даражасига қараб аниқлаш.* Бир хил миқдордаги қуруқ оқсилни қатор пробиркага солинади, шу пробиркаларга яна тенг ҳажмда рН лари турли бўлган буфер эритмалари қўшилади. Муҳитининг рН и оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига яқин бўлган пробиркада бўкиш энг кам бўлади.

**§ 31. Оқсил электрофорези.** Коллоид эритмаларда бўлган индекс оқсил эритмаларида ҳам электрофорез ва электроосмос

содир бўлиши мумкин. Оқсиллар электрофорези электр билан зарядланган оқсил заррачаларининг электр майдонида ҳаракат қилишида ифода қилинади. Оқсиллар электрофорези препаратив ва аналитик ишларда катта аҳамият касб этди. Ҳозирги вақтда қон зардоби оқсилларини (баъзан сийдик, орқамия суюқлигининг ҳам ва ҳоказо) электрофоретик текшириши кенг қўлланиладиган клиник анализлардан биридир.



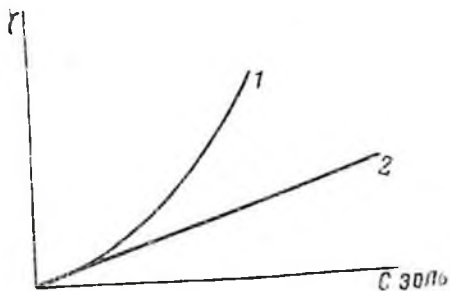
82-расм. Электрофорез аппаратининг схемаси:

1 — буфер эритма қуйилган электродли идишлар; 2 — хроматографик қоғоз; 3 — фильтр қоғоздан қилинган қўриқчалар; 4 — қонқоғи.

силлар аралашмаси ажрalliшининг натижаларини қайд қилиш учун фотооптик система бор. Электрофорезнинг иккинчи тури сақлаб турувчи муҳитлар (махсус хроматографик қоғоз, ацетат целлюлоза, агар ёки крахмал гели ва ҳоказолар) дан фойдаланишни кўзда тутлади. Уларга аввал буфер эритма шимдирилади, кейин текшириладиган оқсил аралашмаси жойланади.

Қоғоз тасмаси, агарли ёки крахмалли ва ҳоказо блокларнинг учлари одатда ўзгармас электр токига уланган электродлар туширилган буфер эритма билан контакт қилади (82-расм).

Қон зардоби оқсилларини, одам ҳамда ҳайвонларнинг бошқа кўпгина биологик суюқлиқларини фракцияларга ажратиш учун кўпинча веронал-мединалли буфер (барбитур кислота ва унинг натрий тузи) дан фойдаланилади. Унинг рН и 8,6, ион кучи 0,05. Бундай рН да оқсиллар манфий зарядланади ва анодга томон йўналади. Электродит



83-расм. Епишқоқликнинг коллоид концентратиясига боғлиқлиги:

1 — полимер эритмаси; 2 — золя.



концентрацияси унча юқори эмас. у оқсилга коагуляловчи таъсир кўрсатмайди ва унинг ҳаракатини секинлаштирадиган зич ионли атмосфера ҳосил қилмайди. Шу билан бир вақтда бу концентрация керакли буфер сифимини ҳосил қилишга етарли даражада катта.

Глобулалар размерлари ва заряднинг катта-кичиклиги билан фарқ қилиши муносабати билан қон оқсилларининг ҳаракат тезлиги бир хил бўлмайди. Энг кичик ва энг катта зарядга эга бўлган альбумин заррачалари ҳаммадан тез ҳаракат қилади, кейин  $\alpha$ -,  $\beta$ -ва  $\gamma$ -глобулин заррачалари ҳаракат қилади (83-расм). Маълум шароитларга роя қилинса кўп фракциялар олиш мумкин бўлади.

Сақлаб турувчи муҳитлардаги электрофорезда, айниқса электрофорез қоғозда эмас, балки агар ёки крахмал гелида олиб борилганда, оқсил фракцияларининг ажралишига таъсир этадиган электроосмос ҳам кузатилади.

Масалан, агар гелида олиб борилладиган электрофорезда эндосмос интенсивлиги электрофорездан устун келади ва кўпгина йирик оқсиллар ( $\beta_2$ -ва  $\gamma$ -глобулинлар) нинг заррачалари манфий зарядга эга бўлишига қарамай, катод томон ҳаракат қилади.

Мураккаб оқсиллар — нуклеопротеидлар, глюко- ва липо-протеидлар, шунингдек заррачалари етарли электр зарядига эга бўлган бошқа моддалар аралашмасини ҳам электрофоретик усулда ажратиб олиш мумкин.

**§ 32. Юқори молекуляр бирикмаларнинг ёпишқоқлиги.** Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари суюқлик молекулалари орасидаги тортилиш кучларига сабаб бўладиган ёпишқоқлиги (ёки ички ишқаланиши) билан фарқ қилади.

Суюқлик найчадан оқаётганда, найча девори билан унинг ўртасида концентрик жойлашган турли қаватлари ҳар хил тезлик билан ҳаракат қилади. Девор ёнидаги молекулалар қавати ҳаракатсиз, ундан кейинги қаватларда тезлик борган сари ортиб боради ва ҳар бир қаватнинг тезлиги донмий бўлади. Бундай оқим ламинар оқим деб аталади. Тезлик кўпайиб кетса қаватлар гирдоб бўлиб айланиб аралашиб кетади. Ламинар оқим турбулент оқимга айланади. Ламинар оқим иккита асосий қонун билан характерланади. Булардан бири (Ньютон постулати) суюқликнинг ёпишқоқ кучи қаршилиги  $F$  ни қуйидаги тенглама билан аниқлаб беради:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S. \quad (V, 1)$$

бу ерда:  $\eta$  - ёпишқоқлик;  $\frac{dv}{dx}$  — оқим тезлиги градиенти;  $dv$  —

икки қўшни қават тезлигининг айирмаси,  $dx$  — қаватлар ўртасидаги масофа,  $S$  — қаватларнинг контакт майдони. (V, 1) тенгламадан ёпишқоқликнинг ўлчовини аниқлаш мумкин:

$$v = \frac{s}{cm \text{ сек}} = l \text{ пуаз.}$$

Пуазельнинг иккинчи қонунини найчадан оқиб ўтадиган суюқлик миқдорини аниқлайди:

$$Q = -\frac{\pi r^3}{8\eta l} P \tau, \quad (V, 2)$$

бу ерда  $r$  — найча радиуси;  $l$  — найча узунлиги;  $P$  — оқаётган суюқликка найчанинг икки учида таъсир қиладиган ташқи босим айирмаси;  $\tau$  — вақт.

Бу қонунлар турбуленг оқимда ўз кучини йўқотади. Иккала қонун тоза суюқликлар, чин эритмалар ва баъзи коллоидлар учун қўлланилади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмаларида аномаль ёпишқоқлик кўрилади: у жуда юқори бўлиб, биринчи группа суюқликлардагидан фарқли ўлароқ оқаётган суюқликка босим ортиши билан камаяди. Бу эритмаларда ёпишқоқликнинг катталиги молекулалар ўртасидаги ўхшашликка боғлиқ; оқсил ва полисахаридларнинг гидрофиль молекулаларининг сув молекулалари билан тортилиш кучи жуда юқори, шунинг учун уларнинг ёпишқоқлиги ҳатто жуда суюлтирилган эритмаларда ҳам юқори бўлади. Бундан ташқари, заррачаларнинг шакли ҳам катта аҳамиятга эга. Чўзиқ заррачалар оқимга нисбатан кўндаланг жойлашганда ҳаммадан кўн қаршилик кўрсатади. Суюқликка ташқи босим кўпайтирилганда у заррачалар оқим бўйлаб йўналади, бунинг натижасида эритманинг ёпишқоқлиги камаяди.

Концентрация кўпайиши билан юқори молекуляр моддалар эритмаларининг ёпишқоқлиги кескин ортади. Чунки бунда эриган заррачалар структуралар ҳосил қилади. Озод эритувчининг ҳажми камайиб кетади, чунки унинг бир қисми структуранинг ҳалқаларида иммобилизация бўлади. Ташқи босим ортганда структуралар парчаланаяди, эритувчи озод бўлади, ёпишқоқлик камаяди. Структуранинг ҳаммаси парчалангандан кейин юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари Ньютон постулати ва Пуазель қонунига бўйсунаяди. Шунинг учун бундай эритмаларнинг аномаль ёпишқоқлигини структура ёпишқоқлиги ҳам дейилади.

Шунга ўхшаш структурали тўрлар анизометрик (яъни узунлиги ва кенлиги ҳар хил бўлган) заррачаларга эга бўлган баъзи коллоид эритмаларда ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Чўзиқ таёқча шаклидаги заррачалар энг катта ёпишқоқликка сабаб бўлади.

§ 33. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида осмотик босим. Асл коллоид ва полимерлар эритмаларида осмотик босим чин эритмалардагидек уларнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$P = icRT$$

Лекин коллоид эритмаларда оғирлик концентрация кам (1,0% дан кам) ва коллоид заррачаларнинг молекула оғирлиги катта бўлгани учун эритмада уларнинг миқдори кам бўлади. Шунинг учун ҳам осмотик босим кам бўлади. Концентрация 10—12% ва ундан ортиқ бўлган оқсиллар ва бошқа юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида осмотик босим анчагина кўп ва организмдаги бир қатор процессларга сезиларли даражада таъсир қилади. Юқори молекуляр бирикмалар, асосан оқсиллар туфайли ҳосил бўладиган қондаги осмотик босимнинг бир қисми онкотик босим дейилади. У унча кўп эмас, нормада ҳаммаси бўлиб қарийб 0,04 атм. ни ташкил қилса ҳам биологик процессларда муайян роль ўйнайди. Қоннинг умумий осмотик босими 7,7 атм. гача етади. Юқори молекуляр моддалар эритмаларидаги осмотик босим кўп жиҳатдан температура ва рН га боғлиқ.

Температура кўтарилиши билан юқори полимерларнинг осмотик босимини ортиши назарий ҳисобланганидан ҳам кўпроқ бўлади. Бу оқсиллардаги ионоген группаларнинг диссоцилланиш даражасига ва оқсилларнинг микроглобулярга дезагрегатлланишига боғлиқ. Микроглобуллаларнинг қўшимча гидратлланиши озод эритувчи миқдорини камайтиради, бу — эритмадаги заррачалар концентрациясининг кўпайишига тўғри келади.

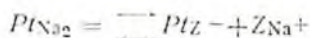
Михаэлиснинг кўрсатишича, гидрофиль коллоидлар (амфолитлар) нинг ионоген группаларининг диссоцилланиш даражаси изоэлектрик нуқтада жуда кам, яъни берилган рН да заррачалар (ионлар + молекулалар) сонн жуда кам бўлади. Демак, изоэлектрик нуқтада коллоидларнинг осмотик босими энг паст бўлади ва рН икки томонга суриллиши билан осмотик босим кўпаяди.

**Онкотик босимнинг биологик аҳамияти.** Қонда оқсил миқдорининг камайиши, яъни гипопротеннемияда, оч қолиш, овқат ҳазм қилиш тракти фаолияти бузилганда ёки буйрак касаллигида оқсилни сийдик билан чиқиб кетишдан тўқима суюқликлари билан қондаги онкотик босимда айирма пайдо бўлади. Сув босими кўпроқ бўлган томонга — тўқималарга қараб интилади; тери ости клетчаткасида онкотик шишлар

(«Оч» шишлар ва «буйрак» шишлари) пайдо бўлади. Терм осети клетчаткасида жойланадиган, шунингдек осмотик актив бўлган NaCl ни кўп миқдорда киритилганда ҳам касалнинг аҳволи ёмонлашиши мумкин. Бундай касалларнинг аҳволини белгилаганда ва даволаганда осмо-онкотик ҳодисаларни ҳисобга олиш катта аҳамиятга эга.

§ 34. Доннанинг мембрана мувозанати. Организмларда ҳужайра мембраналарини электролитлар эритмаларидан ажратган оқсил тузларининг бўлиши электролитларни қайта тақсимланишига ва шунга яраша мембрананинг икки томондаги осмотик босимга таъсир қилади. Электролитларнинг қайта тақсимланиши Доннанинг мембрана мувозанати тенгламасига бўйсунди.

Электролит эритмаси, масалан, NaCl ичидаги ҳужайрани тасаввур қилайлик. Ҳужайранинг ичида оқсил тузи бор, унинг оқсил ионлари мембранадан ўтмайди:



(Z—оқсил молекуласининг валентлиги). Ҳужайра эритма билан контакт қилганда диффузия натижасида унинг ичида бўлмаган  $x$  билан ифодаланган  $Cl^-$  ионларининг маълум миқдори ичига ўтади.  $Cl^-$  ионларидан сўнг шу миқдордаги  $Na^+$  ионлари ўтади, чунки аке ҳолда турли зарядланган ионларнинг барабар тақсимланмаслиги натижасида  $Cl^-$  ионларининг диффузиясига тўсқинлик қиладиган электр майдони юзата қолади. Ҳужайрадаги ва эритмадаги ионларнинг қайта тақсимланишдан олдинги ва ундан кейинги концентрациясини қуйидагича ифодалаш мумкин.

$$\left. \begin{array}{l} [Na^+]_t - [Cl^-]_t = c_t \\ [Na^+]_u = c_u \end{array} \right\} \text{қайта тақсимланишига} \\ \left. \begin{array}{l} [Na^+]_t - [Cl^-]_t = c_t - x \\ [Na^+]_u = c_u - x \\ [Cl^-]_u = x \end{array} \right\} \text{қайта тақсимланган сан сўнг}$$

бу ерда  $u$  — ҳужайра ичидаги электролит;  $t$ —ҳужайра ташқарисидagi электролит.

Системада мувозанат қарор топади, бунда мембранадан ҳар икки томонга ўтадиган ионлар сони тенг бўлиб қолади. Бундай ҳол ҳужайра мембранасининг икки томонида улар

концентрацияларининг кўпайтмаси тенг бўлганда бўлиши мумкин.

$$[\text{Na}^+]_{\text{и}} [\text{Cl}^-]_{\text{и}} = [\text{Na}^+]_{\text{т}} [\text{Cl}^-]_{\text{т}}$$

ёки  $(c_{\text{и}} - x) \cdot x = (c_{\text{т}} - x) (c_{\text{т}} + x)$

Тенгламани ечамиз:

$$c_{\text{и}} x - x^2 = c_{\text{т}}^2 - 2c_{\text{т}} x + x^2$$

$$c_{\text{и}} x = c_{\text{т}}^2 - 2c_{\text{т}} x$$

$$c_{\text{и}} x + 2c_{\text{т}} x = c_{\text{т}}^2$$

$$x(c_{\text{и}} + 2c_{\text{т}}) = c_{\text{т}}^2$$

$$x = \frac{c_{\text{т}}^2}{c_{\text{и}} + 2c_{\text{т}}} \quad (\text{Допшия тенгламаси})$$

Мембрананинг икки томонида ионларнинг бошланғич тақсимланишининг уч варианты бўлиши мумкин:

1. Агар қайта тақсимланиш бошлангунча  $\text{Na}^+$  нинг концентрацияси ҳужайра ичидан анча катта бўлса, яъни

$$c_{\text{т}} \gg c_{\text{и}} \text{ бўлса,}$$

$$x = \frac{c_{\text{т}}^2}{c_{\text{и}} + 2c_{\text{т}}}$$

тенгламадаги қўшилган кичик сон  $c_{\text{и}}$  ни ҳисобга олмасам ҳам бўлади: Бунда

$$x = \frac{c_{\text{т}}^2}{2c_{\text{т}}} = \frac{c_{\text{т}}}{2}$$

яъни ташқи муҳитдаги электролит ионларининг ярми ҳужайра ичига ўтади. Электролит кўрилатган системанинг ички ва ташқи муҳит ўртасида баб-баравар тақсимланади.

2. Агар  $\text{Na}^+$  концентрацияси қайта тақсимланишдан олдин ичкарида ташқаридагига нисбатан юқори бўлса, яъни  $c_{\text{т}} \ll c_{\text{и}}$  бўлса

$$x = \frac{c_{\text{т}}^2}{c_{\text{и}} + 2c_{\text{т}}}$$

тенгламасининг суратидаги сон кичик сон бўлади. Тақсимланганда бўлишма яна кичик сон бўлади. Шундай қилиб, бу ҳолда ҳужайранинг ичига электролит ионларининг жуда оз қисми киради (бу миқдор бошланғич  $c_{\text{т}}$  ва  $c_{\text{и}}$  ларнинг нисбатига боғлиқ).

3. Агар  $c_{\text{т}} = c_{\text{и}}$  бўлса

$$x = \frac{c_{\text{т}}^2}{c_{\text{и}} + 2c_{\text{т}}}$$

тенгамасини бирмунча қайта тузиш мумкин:

$$\alpha = \frac{c_T^2}{c_T + 2c_T} = \frac{c_T^2}{3c_T} = \frac{c_T}{3}$$

яъни бу ҳолда ташқаридаги электролит ионларининг учдан бир қисми ҳужайра ичига ўтади.

Доннан тенгамаси ташқарида туз, ҳужайра ичиде унинг ионларидан бири бўлган ҳолдагина кўриб чиқилган<sup>1</sup>. Бироқ оқсилда ва электролитда ҳужайрадан ташқаридаги умумий ион бўлмаганда масалан,  $\text{Pt}$   $\text{K}_2$  ва  $\text{NaCl}$  дан тузилган системада вазиет ўзгармайди.

Тўқималардаги осмотик босимни баҳолашда электролитларнинг қайта тақсимланишини ҳисобга олиш керак. Ҳужайраларда оқсил тузларининг бўлиши бу тақсимланишга анчанча таъсир қилади.

Шундай қилиб, ҳужайра электролит эритмасига тегизилганда ҳамма ҳолларда электролитнинг маълум қисми ҳужайрага ўтади, шунинг учун электролит ионларининг концентрацияси плус оқсил концентрациясига боғлиқ бўлган осмотик босим ҳамма вақт атрофдаги эритмадагидан юқори бўлади. Бу ҳол ҳужайра тургорини ҳатто изотоник эритмаларда сақлаб туришга имкон беради. Шу билан бир вақтда осмос процеслари ҳақидаги тасаввуримиз кенгайди: гипертоник эритмаларда ҳужайра сувни йўқотибгина қолмай, балки унинг ичига маълум миқдор туз ҳам ўтади.

Мембрананинг икки томонида турли зарядланган ионлар концентрациялари кўпайтмасининг тенглиги фақат ҳужайрада оқсил бўлмаганда (яъни  $c_{ii} = 0$  бўлганда) концентрациялар йиғиндисининг тенглигига (яъни жаъми ионлар сони йиғиндисига) тўғри келади. Ҳужайрада оқсил бўлганда, мембрананинг икки томонидаги ионлар концентрациясининг йиғиндиси тенг бўлмайди. Бу — потенциаллар айирмаси (мембрана потенциали)нинг юзага келишига сабаб бўлади.

Доннан эффекти (яъни ҳужайралар билан уларни ўраб олган суюқлиқ ўртасида электролитларнинг тенг тақсим бўлмаслиги) ҳужайраларнинг ҳаёт фаолиятига, биопотенциалларнинг миқдорига катта таъсир қилади ва ҳоказо. Бироқ бутун организмда ионларнинг тақсимланишига бир қатор физиологик регулятор механизмлар, модда алмашинуви процеслари ва бошқалар таъсир кўрсатади. Шу сабабли тирик организмда Доннан эффекти осмотик босим, электрик ҳодисалар, электролитлар тақсимланиши ва шунга ўхшаш мураккаб процесларнинг вужудга келиши сабабларидан биридир.

<sup>1</sup> Кўп зарядли ионлари бўлган электролит, масалан  $\text{CaSO}_4$  бўлганда тенглема қуйидаги кўринишда бўлади:

$$[\text{Ca}^{2+}]_u \cdot [\text{Cl}^-]_u^2 = [\text{Ca}^{2+}]_i [\text{Cl}^-]_i^2$$

## VI БОБ

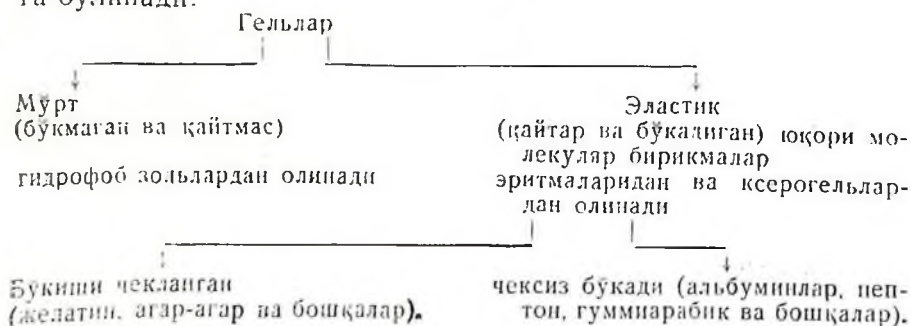
### ГЕЛЬЛАР ЕКИ ИВИҚЛАР

Юқори молекуляр моддаларнинг эритмалари ва баъзи гидрофоб коллоидларнинг зольлари маълум шароитларда ўзгаришларга учраб, оқини хоссасини йўқотади — эритмалар ивиб қолади. Бунда ивиқ ёки геллар ҳосил бўлади (лотинча *gelatus* — музлаган демакдир).

Геллар ёки ивиқлар деб, ички структуралар пайдо бўлиши натижасида оқувчанлигини йўқотган коллоид системаларга айтилади.

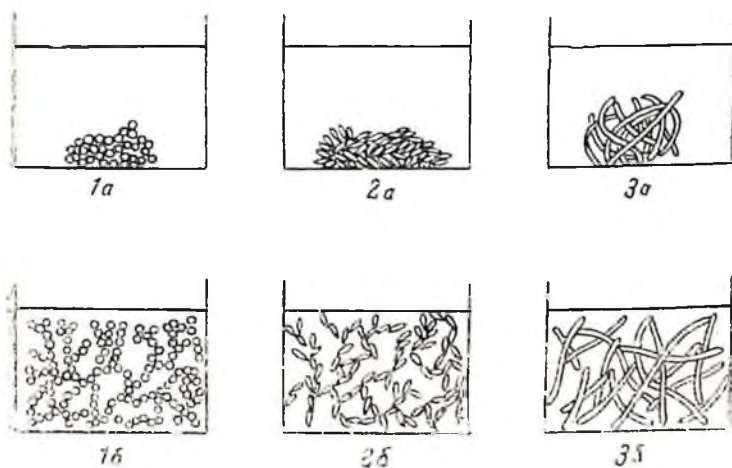
Полимер эритмалари ва зольларини желатинлаб ёки ксерогельларни (грекча *xeros* — қуруқ демакдир) масалан, ёғоч елими пластинкасини, қуруқ желатин, крахмал ва бошқаларни бўктириб геллар олиш мумкин. Бундан ташқари, улар полимеризация ва конденсация реакцияси, масалан, пластмасса, каучук ва ҳоказоларни олиш натижасида ҳосил бўлиши мумкин. Қатиқ, кефир, пишлоқ ва бошқа овқат маҳсулотлари геллар бўлиб, уларни ферментатив процесслар таъсирида олиш мумкин.

Гелларнинг қуриб қолиши турлича. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларидан олинган геллар қуририлса ҳажми аста-секин камаяди, шу билан бирга зичлиги ортади ва эластиклигини йўқотмайди. Гидрофоб зольлардан олинган геллар (ивиқлар) аввал худди шундай ўзгаришларга учрайди, кейин эса мўрт бўлиб қолади ва порошок ҳолида сочилиб кетиши мумкин. Бўкиш хоссасига қараб геллар икки гурппага бўлинади:



Лекин бундай классификация камчиликлардан холи эмас, чунки гелларнинг хоссалари кўп жиҳатдан олиш усулларига ва бир қанча турли хил шароитларга боғлиқ, масалан, эластик гелларга мансуб бўлган каучук паст температураларда осонлик билан парчаланadi ва порошок ҳолида майдаланadi. Силикат кислотадан ҳосил қилинган, лекин аралашмалардан анализ усулида яхшилаб ювилган типик мўрт гел эластик хоссаларга эга бўлади.

§ 35. Гелларда структура ҳосил бўлиши. Зольларнинг гелларга айланиши учун бошқа тенг шароитларда модда-



34-расм. Коагулланиш ва желатинланишда турли шаклдаги заррачаларнинг бирлашиш схемаси:

1а, 2а, 3а — коагулланиш; 1б, 2б, 3б — ички структураларнинг ҳосил бўлиши.

нинг табиати муҳим аҳамиятга эга; масалан, желатин эритмаси 16—18° С да ва қуруқ модданинг 0,5% ли минимал концентрациясида ивиқ ҳолда қотади, агар-агар 0,2% ли концентрацияда, ванадий (V)-оксиди эса 0,02% ли концентрацияда худди шу шароитларда қотади.

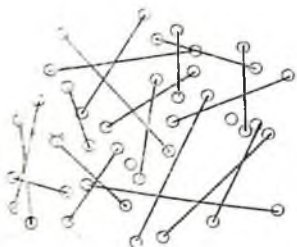
Ивиш ёпишқоқликнинг ошиши ва Броун ҳаракатининг секинлашиши билан боғлангандир. Ультрамикроскопда коллоид заррачаларнинг аста-секин парча-парча ҳолда қўшилиши кузатиш мумкин, улар деярли тўхтаб қолади ва гел скелети, яъни ички структура ҳосил бўла бошлайди.



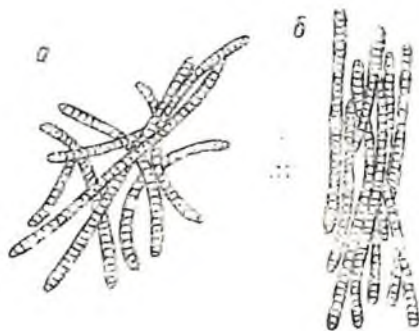
Ивиш процесси билан коллоидларнинг коагуляцияси орасида жуда кўп ўхшашлик бор, чунки иккала ҳолда ҳам электролит қўшилганлиги учун  $\delta$ -потенциал пасайиши содир бўлади, паст температура ва бошқалар характерлидир, иккала процесда ҳам заррачалар бирлашади. Лекин шу билан бирга заррачаларнинг бирлашиш характери турлича. Коагуляцияда мицеллалар ўзаро зич контактланади, бу — интермицелляр суюқлигини кам миқдорда сақлайдиган чўкмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ички структуралар пайдо бўлишида эса заррачалар кўпикка ўхшаш тўр ёки катакчалар шаклида бирлашади. Мицелляр тўрнинг бўшлиқлари кўп миқдор суюқлик билан тўлган бўлади.

Коагуляцияда коллоид системаларнинг агрегат турғулини бузилиб, заррачалар йириклашади ва золь иккита алоҳида фазага (суюқ ва қаттиқ) бўлинади. Ивишда эса фазаларга ажралиш юз бермайди, чунки эритувчи дисперс фаза билан бирга бир бутун бўлиб, гели ёки ивиқни ташкил этади (84-расм).

Гельларда ички структура ҳосил бўлиш механизми ҳақидаги масала ҳали кам ўрганилган. Шундай бўлса ҳам кўпчилик полимерлар эритмалари учун С. М. Липатов (1933) тавсия қилган назариядан фойдаланиш мумкин.



85-расм. Ивиқда ички структураларнинг ҳосил бўлиши (Липатовдан).

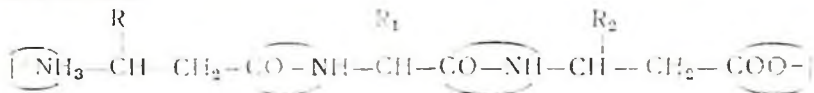


86-расм. Желатина гели структурасининг схемаси:

а — одатдаги ҳолатда; б — тортилганда.

Бу назарияга биноан, коллоидлар мицеллаларнинг узун занжирларидан тузилган бўлиб, уларда гидрофилъ участкалар ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $-\text{SH}$  ва бошқа-

лар) гидрофоб участкалар билан галаниши мумкин. Масалан, трипентидда:



Мицеллаларнинг гидратланган участкалари уларни агрегатланишдан сақлайди, гидрофоб участкалар эса тегишли парралларда ўзаро таъсирланиб, заррачаларни боғлайди. айни вақтда коллоид системанинг катак-катак тузилишини ҳосил қилади (85, 86-расмлар).

Мицеллалар агрегатланиши натижасида ҳосил бўладиган мўрт геллар қаттиқ ва етарлича мустаҳкам скелетга эга. Асосан анорганик моддалар — гидрофоб коллоид заррачалар —  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ва бошқалардан ҳосил бўлган бундай геллар қуриганда эластиклигини йўқотиб, қаттиқ ва мўрт бўлиб қолади, порошок ҳолида осон майдаланади.

Мўрт геллар эластик геллардан фарқ қилиб бўкмайди, ультраговак (тешикларнинг диаметри 20 дан 50 А гача) бўлганлиги учун улар суюқликларни осонлик билан шимади, бироқ бу ксерогель ҳажмининг кўзга кўринарли даражада кўнаниши билан давом этмайди. Улар ҳам қайтмас геллардир, чунки ксерогельдан гельга ёки зольга ўтishi хосасига эга эмас.

#### 40-жа д в а л

$\text{SiO}_2$  нинг миқдорига қараб силикат кислота гелининг хоссалари

$\text{SiO}_2$ миқдори, % ҳисобида	Гелининг хоссалари
3,0	Желе кўришида булади
8,0	Эич, пичоқ билан кесса булади
14	Қаттиқ
22,0	Порошок ҳолида майдалани мумкин

Гелининг таркибига кирадиган моддалар миқдорига қараб, уларнинг хоссалари ҳам ўзгаради. Буни типик мўрт гел бўлган силикат кислота гели мисолида кўриши мумкин (40-жадвал).

Ҳосил бўлган қолипда (каркасида) заррачаларнинг тортишиш кучлари етарли бўлса, масалан, силикат кислота гелида механик таъсир системанинг қайтмас парчаланишига олиб келади. Аксинчэ, тортишиш кучлари кам бўлса ( $\text{V}_2\text{O}_5$  ёки

алюминий гидроксидининг 10% ли суспензиясида) гелларнинг ички структураси ҳатто чайқатганда ёки аралаштирилганда ҳам парчаланadi. лекин кейин бу зольда ички структура дарҳол қайтадан тикланади.

Кўпгина гелларнинг механик таъсирлардан суюқлашиб, зольларга ўтиши ва кейин тинчликда яна қайтадан ивиб қолиш қобилияти *тиксотропия* деб аталди (грекча *tixis* — чайқатиш, *теро* — ўзгариш демакдир).

Тиксотроп ўзгаришлар доимий температурада ўтади ва уни кўп марта такрорлаш мумкин.

Тиксотропия ҳодисасини бентонит лойларда, темир ва алюминий гидроксиди, желатин, агар-агар ва бошқаларнинг ивиқларида, шунингдек мой эмульсияларида кузатиш мумкин.

Эластик геллар турли хил полимерлар: желатин, агар-агар, гуммиарабик, каучук ва ҳоказоларнинг занжирсимон молекулаларидан тузилгандир. Занжирлар эгиловчан бўлганлиги учун улардан ҳосил бўлган каркас эластиклигини сақлаб қолади, ташқи куч таъсирида ўз шаклини осон ва қайтар ўзгартиради, шунинг учун бундай геллар эластик геллар дейилади. Эластик гелларнинг ички структураси катаклилари йирик тўрдан иборат бўлиб, шу туфайли қуриганда, шунингдек бўкканда гелнинг умумий ҳажми ўзгаради.

Эластик геллар қайтар, яъни шаронт ўзгартирилганда осонгина эритмаларга ўтади ва аксинча, эритмалардан гелларга тушиши мумкин. Геллар ксерогелларга ўтганда эластиклигини сақлаб қолади, бу группа геллар масалан, елим, желатин, агар-агар пластинкалари ва бошқаларнинг ўзига хос хоссаларидан биридир.

Эластик гелларнинг хоссаларидан бири эритувчини танлаб ютишидир, яъни бўқиш процесси фақат гел эрийдиган эритувчи муҳитида бўлиб ўтади. Бўқиш тўлиқ эриш билан борадиган геллар, масалан, каучук, (бензолда) пептон, альбумин, гуммиарабик (суда) ва ҳоказо чексиз бўкадиган геллар дейилади. Бунга қарама-қарши ўлароқ эритувчи шимадиган, лекин бўкканда зольларга айланмайдиган геллар (ксерогеллар) чекланган бўкадиган геллар дейилади: масалан, желатин, агар-агар ва бошқалар. Маълум шаронтлар яратилганда (температуранинг кўтарилиши, муҳит реакциясининг ўзгариши ва бошқалар) чекланган бўкадиган геллар зольларга ўтиши мумкин.

**§ 36. Желатинлаш.** Полимер зоти ёки эритмасининг ивиққа ўтиш процесси желатинлаш ёки ивиш дейилади. Бу процессга модданинг табнати, концентрацияси, температура, процесс вақти, заррачаларнинг шакли, электролитлар, муҳит реакцияси таъсир қилади.

Коллоид эритманинг концентрацияси оширилганда Броун ҳаракатида заррачаларнинг тўқнашиши сонини кўпайтади. Концентрациянинг кўпайиши структура ҳосил бўлишига ёрдам беради, бу — желатинлаш процессини тезлаштиради.

Желатинлашга гидрофоб зольлар ҳам, полимерлар эритмаларидаги моддаларнинг табияти ҳам муҳим аҳамиятга эга. Ҳамма гидрофоб зольлар ҳам гелларга ўтавермайди; масалан, қимматбаҳо металллар: олтин, платина, қумушнинг зольлари ивиш қобилиятига эга эмас, бу — ана шу коллоид заррачаларнинг ўзига хос тузилиши ва уларнинг зольлардаги концентрациясининг камлиги билан тушунирилади.

Юқори молекуляр моддалар эритмаларида молекула занжирларидаги гидратланган ва гидратланмаган гуруҳлар миқдори ва сифати уларнинг коваксимон структурага бирикшиш қобилиятига таъсир этади. Бу, афтидан, бирмунча кам концентрланган эритмаларнинг ёмонроқ желатинланиши билан тушунирилади. Масалан, желатина учун ивиш ҳосил қиладиган энг минимал концентрация 0,5% га, агар-агар учун 0,2%, глютин учун эса 3—5% га тенг.

Желатинланишга температура катта таъсир кўрсатади. 6% ли яхши қотган желатин гели иссиқ сувда (45—50°C) қиздирилганда осонлик билан суюқланиб, эритмага айланади. Паст температуралар ивишга ёрдам беради. Температуранинг пасайиши заррачаларнинг агрегациясини тезлаштиради ва модданинг эрувчанлигини пасайтиради ва аксинча, температуранинг кўтарилиши заррачалар ҳаракатчанлигининг ошишига ва юқори молекуляр комплексларнинг дезагрегациясига ёрдам беради бу — осон эрийдиган паст молекуляр бирикмалар миқдорининг кўпайиши билан бирга давом этади.

Ивиш процесси ҳатто паст температурада ҳажмли катак тўр шаклланиши учун анча вақт (минутлардан ҳафталаргача) талаб қиладди. Унинг ҳосил бўлиши учун керак бўлган вақт етилиш даври дейилади. Етилиш давомлиги модданинг концентрацияси, табияти, шунингдек желатинланиш шароитларига қараб турличадир. Гельларда катакли структура яратиш учун коллоид заррачаларнинг шакли ҳам аҳамиятга эга. Таёқчасимон ёки лентасимон заррачалардан таркиб топган зольлардаги желатинланиш процесси айниқса яхши ўтади. Бундай шакллар нищирокида йирик катакли структуралар осонгина пайдо бўлади ва жуда кўп миқдор суюқлик ютилиши мумкин. Лентасимон заррачалари билан характерланган ҳатто ванадий (V)-оксид  $V_2O_5$  дан ҳосил қилинган гидрофоб коллоиддан 99,9% сув сақлайдиган гел тайёрлаш мумкин.

Коагуляцияга ҳам, желатинланишга ҳам электролитларнинг қўшилиши таъсир қиладди. Бунда  $\zeta$ -потенциал камаяди,

диффузия қаватининг ва мицеллалар гидрат пардасининг камайиши юз беради, бу — уларнинг бирлашишига ва ички структураларнинг ҳосил бўлишига ёрдам беради.

Бирок, электролитлар желатинланиш тезлигига турлича таъсир қилади: баъзилари тезлаштиради, бошқалари уни секинлаштиради. Баъзилари бу процессни ҳатто тўхтатиб қўяди ҳам. Желатинланишига асосан анионлар таъсир этади (41-жадвал).

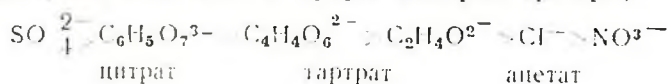
41-жадвалда келтирилган далиллардан кўришиб турганидек, сульфат ва ацетат кислота тузлари ивниши тезлаштиради, хлоридлар ва йодидлар секинлаштиради, роданидлар эса бу процессни тўхтатиб қўяди. Катсионлар бунда айтарли роль ўйнамайди.

41-жадвал

15°C да 5% ли желатин эритмасининг ивнишига анион ва катионларнинг таъсири (рН 4,7)

Электролитлар	Желатинланиш вақти, мин
Калий сульфат	25
Натрий сульфат	30
Калий ацетат	45
5% ли желатин эритмаси (электролитсиз)	50
Натрий хлорид	90
Калий хлорид	85
Аммоний хлорид	90
Натрий йодид	200
Калий йодид	195
Натрий роданид	Желатинланмайди
Калий роданид	

Желатинланишига анионлар қуйидаги тартибда таъсир кўрсатади (Гофмейстернинг тўғри энтроп қатори):



Электролитларнинг кўрсатиб ўтилган хоссаларидаги тафовутлар уларнинг гидратланиш даражаси билан (масалан, сульфат ва цитрат кислоталарининг анионларида аниқ ифодаланмаган), шунингдек анионларнинг ҳар хил адсорбланиши билан тушунтирилади; бу хосса  $\text{CNS}^-$  ва  $\text{I}^-$  анионларида яхши ифодаланган. Бу анионлар сув пардалари билан бирга адсорбланади ва шу билан желатинланиш процессини қийинлаштиради.

Юқори молекуляр бирикмалар, масалан, оқсиллар эритмаларининг концентрациялари тенг бўлса ҳам оқсил молекула-ларининг заряди бўлмаса ва кам гидратланган бўлса, яъни изоэлектрик ҳолатда бўлса тезроқ желатинланади. Шунинг учун желатинланиш оқсилнинг изоэлектрик нуқтасига тўғри келадиган рН ли эритмалардан яхши ўтади.

Желатинланиш тезлигининг рН га боғлиқлиги 87-расмда келтирилган.

Ивиш ва коагуляция механизмида умумийлик кўп бўлганини ҳисобга олиб кейинги йилларда «ивиш» термини-ни коагуляцион структура ҳо-сил бўлиши деган биринчи умумий ном билан алмашти-риш тавсия қилинган.

§ 37. Бўкиш. Полимернинг кичик молекуляр эритувчи та-лаб шимиши натижасида ҳаж-мининг кўпайишига бўкиш де-йилади.

Бу процесс бўкиш даража-си билан таърифланади. Бў-киш даражаси бўккан гелъ-нинг қўшилган ҳажмининг дастлабки ҳажмига нисбати билан ифодаланади. Бироқ, кўпинча полимер ҳажмининг кўпайиши эмас, балки 1 г бўкаётган моддага шимилаётган суюқликнинг массасига қараб бўкиш даражаси белгиланади. Бу ҳолда гелънинг бўкиш даражасини қуйидаги тенглама билан аниқ-лаш мумкин:

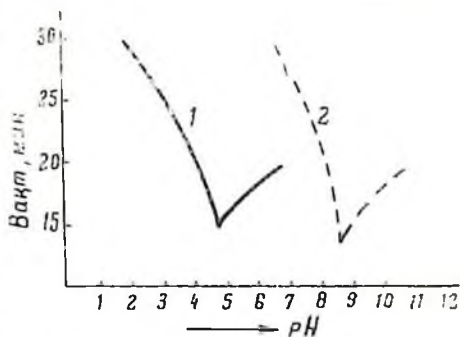
$$i = \frac{m - m_0}{m_0}$$

бу ерда  $m_0$  — полимернинг бўкишдан олдинги массаси;  $m$  — полимернинг бўкишдан кейинги массаси.

Бир модда бир неча суюқликларда (эритувчиларда) турли даражада чўкиши мумкин. Масалан, каучук эфир ёки нитробензолдаги қараганда углерод сульфид ва хлороформ-да яхшироқ бўкади (42-жалвал).

Бўкаётган ксерогель массасининг кўпайишидан ташқари, унинг ҳажми ҳам кескин ошади. Буни каучук, желатин, қуруқ агар-агар ва бошқаларнинг бўкишида яққол кўриш мумкин.

Каучукдан Л ҳарфи шаклида пластинка кесиб олиб, унинг бир қисмини эритувчи (хлороформ ёки толуол) га ботирилса, қисқа вақт (15—20 мин) ичида каучук пластинкасининг суюқ-



87-расм. Реакция муҳитининг полимер эритмаларининг желатинланишига таъсири:

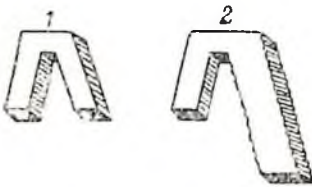
1 — желатин; 2 — глобин.

Каучукнинг турли суюқликларда  
буқиши (16°С да)

Суюқлик	24 соат ичида 1 г каучукка суюқлик- нинг шимиланиши, м.моль
Углерод сульфид	135
Хлороформ	121
Этил спирт	33,3
Нитробензол	13,1

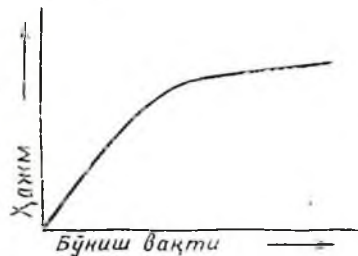
лиққа ботирилган қисми ҳажмининг кескин катталашганини кузатиш мумкин (88-расм).

Бўқиш бошланишида аста-секин ўсиб боради. Кейин эса маълум даражага етганда секинлашади (89-расм). Бўқиш экзотермик процесс бўлиб, бунда энг кўп миқдор иссиқлик процесснинг бошланишида ажралиб чиқади. Масалан, 1 г гуммиарабик ўрта ҳисобда 9,0 кал, 1 г крахмал — 6,6 кал, 1 г желатин — 5,7 кал иссиқлик ажратиши аниқланган.



88-расм. Бўқишда каучук ҳажмининг катталашини:

1 — каучук пластинкаси бўқишдан олдин; 2 — пластинканинг бир қисмини толуолга туширилгандан сўнг.

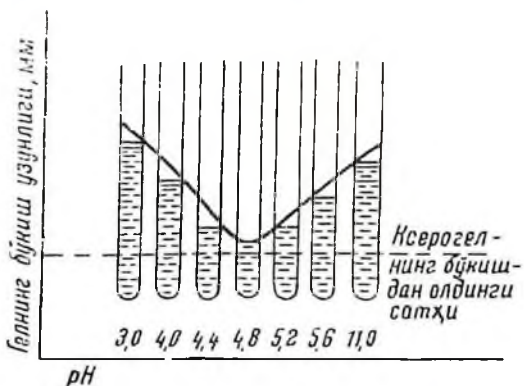


89-расм. Маълум даражага бўқадиган ксерогель ҳажмининг ўзгариши.

Бўқишга шунингдек физик-химиявий факторлар: температура, муҳитнинг рН и, электролитлар ва бошқалар таъсир қилади.

Кўрсатиб ўтилган факторлар таъсирида бўқишда юз берадиган ўзгаришлар уларнинг желатинланиш тезлигига бўлган

таъсирга диаметрал қарама-қаршидир: масалан, температуранинг ошиши гелларнинг ивишига салбий таъсир қилса, бўкиш, акенича, бу шароитларда тезроқ ўтади, чунки температуранинг кўтарилиши заррачаларнинг ҳаракатини кучайтиради ва ички структураларнинг бўшашиб қолишига ёрдам беради. Ҳар бир юқори молекуляр модда ва эрувчи учун



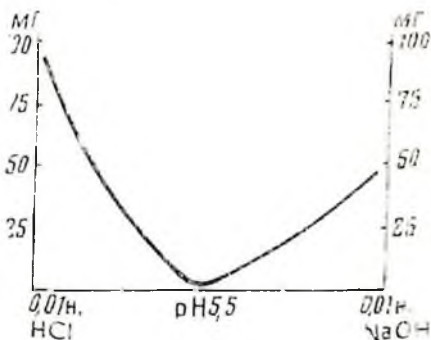
90-расм. Турли рН ли муҳитларда желатинанинг бўкиш даражаси.

демак, гидратация даражасининг ошиши билан тушунтирилади (90, 91-расмлар).

Гидратациянинг кўпайиши юқори молекуляр заррачаларни ажратади ва уларнинг орасидаги бўшлиқларга сув кира бошлайди; заррачалардаги заряд қийматининг ошиши улар ўртасидаги электростатик итарилиш кучларини оширади, шунингдек гел структурасининг бир бутунлигини бузади.

Гофмейстер қаторининг аннонлари бўкишга ва желатинланишга қарама-қарши таъсир кўрсатади.

Агар аннонлар ивишга уларнинг Гофмейстер қаторида жойлашиши тартибда таъсир кўрсатса (тўғри қатор), бўкишга тескари тартибда таъсир этади (Гофмейстернинг тескари қатори) яъни  $CNS^-$ , кейин  $I_1 > NO_3 > Cl$  ва ҳоказо.

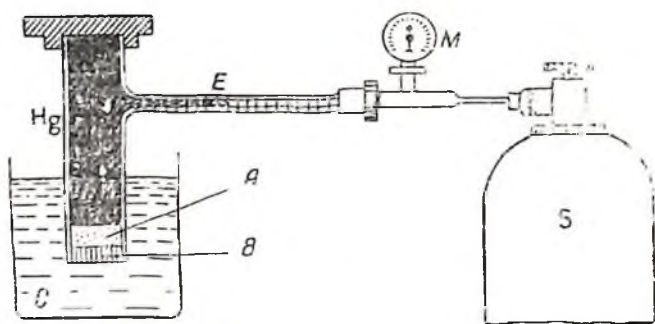


91-расм. Одамда 30 минут ичда юрак мускули бўкишининг муҳитининг рН га боғлиқлиги.



Бўкиш механизми ҳақидаги масала мураккабдир ва шу билан бир вақтда ҳали етарлича аниқланган эмас. Кўпгина турли хил назариялар бор. Бўкишнинг осмотик назарияси энг кенг тарқалган назарияларидан биридир (Н. П. Песков, С. М. Липатов, А. Г. Кульман ва бошқалар). Бу назарияга мувофиқ, бўкиш процесси икки босқич (этап)да боради. Биринчи босқич ксерогельнинг оз миқдор эритувчи шимиши билан боғлангандир. Бунда гель ҳажми жиҳатидан деярли ўзгармайди. Суюқликнинг бирикishi юқори молекуляр бирикмаларнинг юзасидагина (яъни интермолекуляр) содир бўлади. Иккинчи босқич молекулалараро бўшлиқлар ичига суюқликнинг асосий миқдорларининг шимилиши (яъни интрамолекуляр) билан таърифланади. Бу босқич эритувчининг осмотик шимилиши натижасида гель ҳажмининг зўр кўпайishi билан давом этади.

§ 38. Бўкиш босими. Бўкишда юзага келадиган босим унга дуч келадиган катта қаршиликларни енгиши мумкин. Масалан, идишдаги сувга солинган қуруқ нўхат бўкиб, идишни ёриб юбориши мумкин. Нўхатнинг бундай босим кучидан



92-расм. Поздняк прибори схемаси.

анатомик музейларда бош суякларини ажратишда фойдаланилади. Ловия ёки нўхат ортилган пароходлар тешилиб, трюкларга сув кирганда улар бўкиб кеманинг бортларини ажратиб юбориб кемалар ҳалок бўлган ҳодисалар маълум. Қуруқ ёғочдан ясалган понани тош ёки тўнка ёришга қўйиб сув билан ҳўллангандан сўнг бўкишидан пайдо бўлган босим кучининг қанчали катта эканини кузатиш мумкин.

Бўкиш босимини ўлчаш учун Поздняк (1912) асбоб яратди (92-расм).

Ксерогель *A* идишнинг ғовак туби *B* орқали *C* идишдан эритувчининг шимиб бўкади ва симоб стунини ўзгартиради.

Баллондан чиқариладиган сиқилган газ ёрдамида *E* симоб.

мениски бир хил даражада сақлаб турилади, бунда, босимни манометр  $M$  нинг кўрсатишлари бўйича ўлчанади.

Бу усулнинг асосий камчилиги асбоб (говаксимон туби) нинг унча мустаҳкам бўлмаслигидир, у тахминан 6—7 атм босимни аниқлашга имкон беради, айни вақтда ксерогельлар 1000 ва ундан кўп атмосфера босими ҳосил қилиш мумкин. Бўкинч жуда кўп миқдорларда сув шимиллиши билан ўтади. Айни вақтда сувнинг бир қисми юқори молекуляр бирикмаларининг қутбли группалари билан маҳкам боғланади, иккинчиси эса диффузия қаватини ҳосил қилади. Биринчиси оддий сувдан хоссалари билан фарқ қилиб, боғланган сув дейилади (Думанский, 1937). У эритувчи бўлиб хизмат қилмасдан, бир қатор паст температураларда музлайди, зичлиги жуда катта, унинг молекулалари эса қутбли группаларга ориентирланган бўлади. Боғланган сувдан кейин сувнинг диффузия қавати жойлашади, у бирмунча кам боғланган бўлиб, турли хил факторлар таъсирида осонлик билан парчаланаяди: бу сув қатламидан нудан паст температурада музлайди (температура қанча паст бўлса, боғланган сувнинг кўпроқ миқдори диффузия суви билан бирга музлайди).

Турли рН ларда юқори молекуляр моддалар эритмаларида бўладиган боғланган сувнинг миқдори 43-жадвалда келтирилган.

43-жа д в а л

Турли рН ларда боғланган сувнинг миқдори (Тенэсдан)

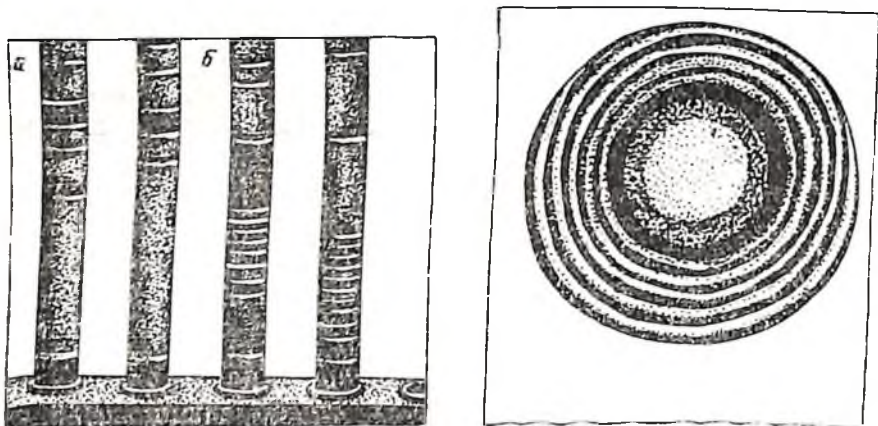
Коллоид	рН	Моддадаги сув миқдори, % ҳисобида	Боғланган сув миқдори	
			1 г ксерогельда, г ҳисобида	умумий сувга нисбатан, % ҳисобида
Желатин	5,3	87,0	1,85	21,2
Желатин	3,0	87,1	2,14	27,2
Агар-агар	5,5	34,1	4,15	24,5

43-жадвалда кўришиб турганидек, гельдаги ҳамма сув миқдорининг тахминан тўртдан бир қисми алоҳида хоссаларга эга бўлган боғланган сувга тўғри келади.

§ 39. Гельларнинг физик-химиявий хоссалари. Гельларга фазаларининг ажралиш сатҳларида ўтадиган процесслар, жумладан адсорбция ҳосилдир. Гельлар (айниқса ксерогельлар) техникада газлар, турли хил бўёқларнинг адсорбентлари сифатида кенг қўлланилади ва ҳоказо.

Гельлар ёки ивиқлар шу хоссаси билан фарқ қиладики, уларда электролитлар ва бошқа кичик молекуляр моддаларнинг диффузияланиши осонлик билан ўтади. Гельларда боғланган сув унинг умумий миқдорининг 25% қисминини (ўртача ташкил қилишини) 75% и имобилизация қилинган эритувчига тўғри келишини ҳисобга олиб, сув ёки бошқа дисперс муҳитда диффузия қандай тезликда ўтса, гельларда ҳам тахминан шундай ўтади. Ивиқ концентрациясининг ошиши билан диффузия коэффициентини камайтирилади. Диффузия тезлиги заррачаларнинг катталигига қараб худди шундай ўзгаради.

Электролитлар тутадиган гельлар электр тоқини яхши ўтказишади. Гельларнинг бу хоссасидан, масалан, гальваник занжирларни тузишда электрофорезда керак бўладиган (КСI билан тўлдирилган) агар-агарли сифонлар тайёрлашда фойдаланилади ва ҳоказо.



93-расм. Геллардаги даврий чўкмалар:

а —  $Mg(OH)_2$ , б —  $AlqCr_2O_7$ ; а — шунинг ўзи Петри косачасида.

Ивиқларда бўлиб ўтадиган химиявий реакциялар бир қанча ўзига хос хусусиятларга эга. Реакцияга киришаётган моддалар ўртасида ўзаро тез ва тўлиқ таъсирининг бўлмаслиги реакцияларни секинлаштиради. Бундан ташқари, гельларда химиявий реакцияларда шу реакциялар маҳсулотларидан ташкил топган чўкмалар тўпланишининг даврийлигини кузатиш мумкин. Чўкмаларнинг даврий чўкиш ҳодисаси билан минералларнинг (яшма, агат ва бошқалар) қават-қават бўлиб пайдо бўлиши тушунтирилади. Афтидан, бу ўт пуфа-

гида, буйракда ва ҳоказоларда баъзи тошларнинг қават-қават бўлиб ҳосил бўлишида ҳам аҳамиятга эга.

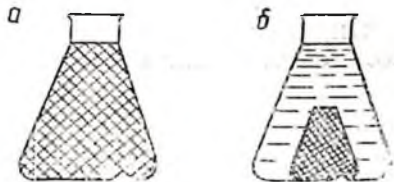
Бирорта туз билан алмашиниш реакциясига киришиб чўкма ҳосил қиладиган туз эритмасида гелъ тайёрланса, гелъларда даврий чўкмалар ҳосил қилини осон. Масалан, 0,12 г  $K_2Cr_2O_7$  тутадиган эритмада 3,5% ли желатин гелини тайёрлаб, у ивигандан сўнг пробирка ёки Петри косачасига бир томчи 8,5% ли кумуш нитрат эритмаси томизилса,  $Ag_2Cr_2O_7$  нинг бир қатор диск ёки ҳалқалари ҳосил бўлади (93-расм). Бу ҳодисаларнинг моҳияти шундан иборатки, томизилган туз ( $AgNO_3$ ) эритмаси ивиқда диффузияланиб,  $K_2Cr_2O_7$  билан реакцияга киришишида қуйидаги тенглама бўйича чўкма ҳосил қилади:



Чўкма чўкиш зонасига пастки қаватдан  $K_2Cr_2O_7$  диффузияланади, шунинг учун  $AgNO_3$  кейинчалик ҳаракат қилганда  $K_2Cr_2O_7$  нинг концентрацияси етарли бўлмаган зонага тушади ва чўкма ҳосил бўлмайди. Ундан пастда  $K_2Cr_2O_7$  етарли миқдорда бўлади ва у ерда иккинчи қават чўкма пайдо бўлади ва ҳоказо. Косача четига ёки пробирка тўбига нечоғлик яқин бўлса, диффузияланаётган  $AgNO_3$  нинг концентрацияси аста-секин камайиб бориши туфайли диск ёки ҳалқаларнинг галланиши бир қадар камайиб боради. Бундай реакциялар пернодик ёки ритмик чўкма деб аталади.

§ 40. Гелъларнинг эскириши. Гелълар вақт ўтиши билан ўз хоссаларини ўзгартириб боради, яъни эскиради. Гелълар эскирганда ивиқ юзасида суюқлиқ томчилари пайдо бўла бошлайди, сўнг бу томчилар қўшилади ва суюқ фаза ҳосил бўлади. Ивиқ икки фаза зичланган гелъ ва суюлтирилган зольга ажралади. Бу процесс *синерезис* деб юритилади (грекча *sineresis* — тортаман демакдир).

Гелънинг қаттиқ қисми бирмунча кам тиниқ бўлиб, суюқ қисмида оз миқдорда дисперс фаза бўлади. Синерезисда дисперс фаза заррачаларининг тўқнашиш сони кўпайгани натижасида гелънинг мустақамлиги, шу билан бирга эластиклик ва таранглик хоссалари ортиб боради. Гелънинг структур тўри тортилади ва ўзидан имобилизацияланган эритувчининг кўпгина қисмини сиқиб чиқаради (94-расм).



94-расм. Синерезис ҳодисаси:  
а — гелъ синерезисгаача; б — гелънинг  
икки фазага ажрალიши.

Синерезис тезлиги турличадир. Лекин, одатда, температуранинг кўтарилиши ва концентрациянинг кўпайиши билан ортиб боради. Оқсилли ивиқларда синерезис рН га ҳам боғлиқдир; масалан, желатин учун у изоэлектрик нуқтада биринчи актив намоён бўлади.

Юқори молекуляр моддаларнинг ивиқларида синерезис процесслари тегишли шароитларда қайтар бўлиши мумкин.

**§ 41. Бўкиш ва геллар эскириш процессларининг биологик аҳамияти.** Бўкиш ўсимлик ва ҳайвон организмларининг ҳаёт фаолияти процессларида катта аҳамиятга эга. Уруқ униб чиқишдан олдин ҳамма вақт бўкади. Ўсимлик ва ҳайвон тўқималари кўп миқдор сувни боғлаб (бириктирувчи тўқима), таркибда эритмалар кўринишидаги коллоидларгина эмас, балки ивиқсимон ҳолатда ҳам бўлади (ҳужайралар протоплазмаси, кўз гавҳари ва бошқалар). Муҳит рН и ва электролитлар концентрациясига қараб бўкиш ва бириктирувчи тўқиманинг сувсизланиш процессларининг галланиши сув, шунингдек бириктирувчи тўқима ва ҳужайралар ўртасидаги ионлар тақсимланишига таъсир қилади.

Бириктирувчи тўқимадаги асосий модда билан коллагенининг бўкиши ва сувсизланишига муҳит рН ва тузлар концентрациясининг ўзгаришлари турлича таъсир кўрсатади. Масалан, бириктирувчи тўқималардаги водород ионларининг концентрацияси кўпайса, унинг асосий моддаси кам бўкади. Коллаген эса бунда жуда кўп бўкади. Худди шу факторлар бир томондан бириктирувчи тўқиманинг бўкишига ва сувсизланишига тескари таъсир қилса, иккинчидан, ҳужайраларнинг бўкишига ва сувсизланишига таъсир қилади. Масалан, ҳужайралар бўкишини юзага чиқарадиган муҳит рН нда уларга «сув депоси» — бириктирувчи тўқимадан келади, бириктирувчи тўқима бунда сувсизланади.

Коллоидларнинг бўкиши ва сувсизланиши ҳам жуда хилма-хил процессларда: тўқималар регенерациясида, яллиғланишида, шишлар ҳосил бўлишида, ачитқи суюқликларнинг тўқималарга ўтишида, терининг қичитқи ўтдан куйишида, ҳашаротлар чақишида кузатилади ва ҳоказо. Кўрсатиб ўтилган ҳодисаларнинг ҳаммасида бўкиш, асосан, тўқималардаги рН ўзгаришига боғлиқ.

Ивиқлар эскиришининг биологик аҳамияти жуда муҳимдир, чунки бунда уларнинг зичланиши юз беради, бу — ҳужайра мембраналари ва цитоплазманинг ўтказувчанлигига муқаррар таъсир этади. Ўтказувчанликнинг пасайиши ҳужайра билан теварак-атрофдаги муҳит ўртасидаги модда алмашинувиши бузиши мумкин.

Чех олими Ружичка организмда ёш ўтиши билан бўлади.

ган ўзгаришларда коллоидларнинг эскириш процессларини текширар экан, айни вақтда коллоид заррачалар зарядлари ва гидратация даражасининг камайишини ва бунинг натижасида тўқима ва органлар коллоидларининг сув бириктириш қобилияти камайишини кўрсатди.

Кейинги вақтларда (1948—1955) эскириш процессларининг ўзгаришларини текшириш электрон микроскопдан фойдаланган ҳолда олиб борилган бир қанча тадқиқотларда (В. А. Қаргин, З. А. Берестнева ва Т. А. Қорецкая) аввал коллоид мицелаларнинг ғовак, тугалланмаган структураси ҳосил бўлиши ва кейин аста-секин спонтан равишда бирмунча компакт структуралар ҳосил бўлиши билан ўзгариб бориши тасдиқланди.

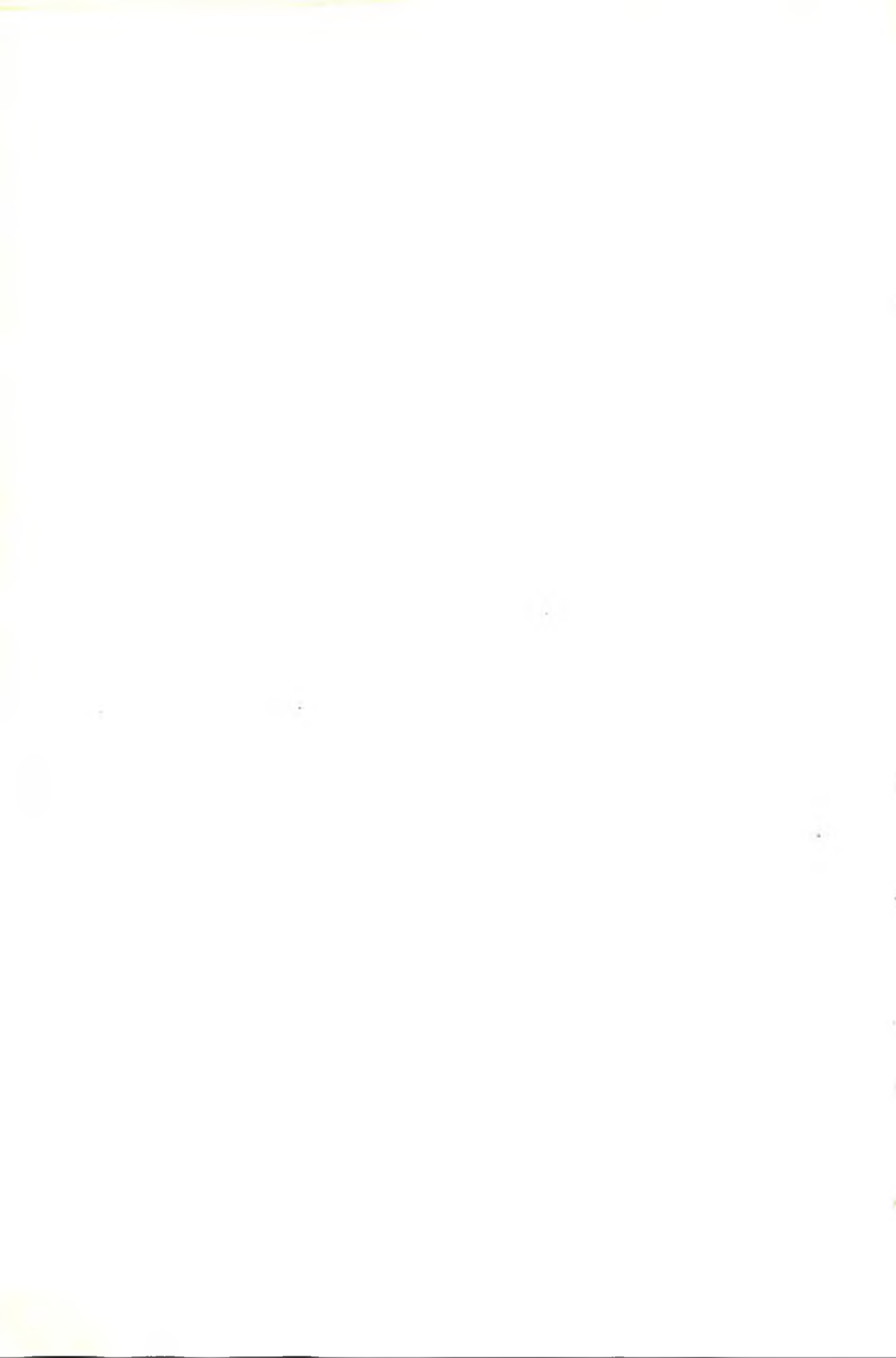
Оқсилларнинг эскириш процесслари, афтидан, полимер эритмаларида структура ҳосил бўлиши билан боғланмасдан, балки аста-секин ўтадиган денатурация билан боғлангандир (И. Н. Буланкин, 1957). Айни вақтда полипептид занжирларининг жойланишида ўзгариш юз бериб, оқсил молекулаларининг ташқи қисмида кўп миқдордаги гидратланмайдиган гидрофоб группировкаларнинг пайдо бўлишига олиб келади. Кўрсатиб ўтилган группировкалар бир-бири билан контакт қилганда молекулаларнинг агрегатланиши учун қулай шароитлар вужудга келиб, кейин ички структураларнинг аста-секин зичлашиши ва тортилиши юзага келади. Ҳайвон организмнинг қариши унинг коллоидларининг эскириши билан боғлангандир. Бироқ, бу сабаб биттаю-битта бўлмасдан, шу билан бирга бошқа бир қанча биологик факторларга ҳам боғлиқдир. Организмнинг ўсиши билан тўқималарда қаттиқлик ва эластикликнинг камайиши каби янги сифатларнинг пайдо бўлиши синерезис ва дегидратация процесслари билан тушунтирилади.

Синерезис ҳодисалари целлюлоза ва вискозанинг эфирланишида, совуқ, елим ва бошқалар тайёрлашда ҳам бўлиб ўтади. Нон қотиши, бир қанча кондитер маҳсулотлари: мармелад, желе, карамель ва бошқаларни сақлашда сифатининг ёмонлашиши («нам бўлиб қолиши») синерезис билан боғлангандир.



**ФИЗИК ВА КОЛЛОИД  
ХИМИЯДАН ПРАКТИКУМ**





**1-машғулот. ЭРИТМАНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОҒИРЛИГИ, МОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИЯСИ ВА ОСМОТИК БОСИМИНИ КРИОСКОПИК АНИҚЛАШ.**

Эритманинг музлаш температурасини аниқлаш криоскопия деб аталади. Тоза эритувчи билан эритманинг музлаш температураси ўртасидаги фарқ  $\Delta t$  депрессияси деб юритилади.

Эритмадаги музлаш температурасининг пасайиши унинг концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$\Delta t = E c, \quad (1)$$

бу ерда:  $E$  — эритувчининг табиати билан характерланидиган криоскопик донмийлик; масалан, тоза сув учун  $E = 1,86$ ; бензол учун —  $5,08$ ; тўрт хлорли углерод учун —  $29,8$  бўлади;  $c$  —  $1\ 000$  г эритувчида эриган модданинг мольларда ифодаланган эритманинг концентрацияси.

Биологик суюқликлар (қон, сийдик) ва электролитларнинг депрессиясини аниқлашда қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$\Delta t = E c_{\text{осм}}. \quad (2)$$

бу ерда:  $c$  — ҳамма заррачаларнинг, яъни ионлар, молекулалар ва коллоид заррачаларнинг жами концентрацияси.

Осмотик концентрацияси  $C_{\text{осм}}$  ва осмотик босим  $p_{\text{осм}}$  ўрта-сидаги боғланиш қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$p_{\text{осм}} = R T C_{\text{осм}}. \quad (3)$$

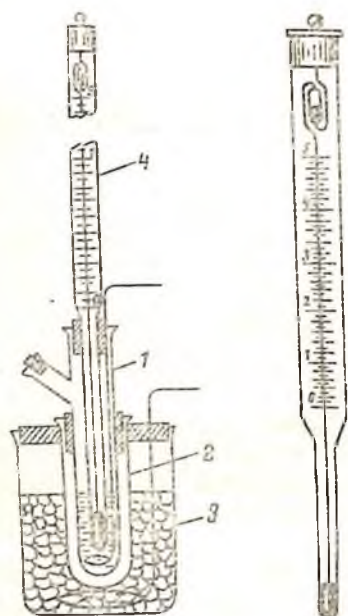
Модданинг молекуляр оғирлигини аниқлашда (1) тенгламадаги  $c$  қийматини  $\frac{m}{M}$  нисбатда ифодалаш мумкин, бу ерда:  $m$  — эритманинг моль концентрацияси;  $M$  — модданинг молекуляр оғирлиги. Бунда (1) тенглама қуйидагича бўлади:

$$\begin{aligned} \Delta t &= E_m, \\ \text{бундан} \quad M &= \frac{E_m}{\Delta t}. \end{aligned}$$

Шундай қилиб, депрессия қийматини билган ҳолда модда-

нинг молекуляр оғирлигини, эритманинг осмотик босими ва моль концентрациясини аниқлаш мумкин.

Музлаш температурасини Бекман термометри *б* ва тегишли асбоб *а* ёрдамида аниқланади (95-рasm).



95-рasm. Бекман прибори (а) ва термометри (б):

1 — ички пробирка текширилган эритма билан; 2 — ташқи пробирка; 3 — совуtuvчи аралашма қуйилган стакан; 4 — Бекман термометри.

Бекман термометри пробирка *1* га пробка ёрдамида маҳкамланади ва пробиркага текширилдиган эритма қуйилади. Пробирка *1* ни термометр билан бирга бошқа кенгроқ пробирка *2* га ўрнатилади ва мосламани узун стакан *3* га ёки сув ва муздан таркиб топган совуtuvчи аралашма (унга керакли пайтда ош тузи қўшилади) қуйилган ҳаммомга ботирилади. Совуtuvчи аралашманинг температураси текширилган суyoқликнинг музлаш температурасидан 2—3° паст бўлиши керак.

Бекман термометрида иккита симобли резервуар бўлиб, уларнинг орасида 0,01° ларга даражаланган 5° ли шкала жойлашган. Градуснинг мингдан бир улуши лупа ёрдамида ҳисоблаб борилади. Термометр 0,002° гача аниқликда ишлайди.

Термометрни ишлатишдан олдин шундай соzлаш керакки, тажриба бажаришда термометр капилляри ичидаги симобнинг паст-баландлиги унинг чегараси-

да ўзгариши керак. Эритманинг музлаш температураси ҳаммиша бирмунча паст бўлади. Термометрни соzлашда унинг юқоридаги қўшимча резервуарга пастки асосий резервуардан симобнинг бир қисмини чиқарилади. Бунинг учун термометрнинг пастки резервуарини илиқ сувда иситилади, бунинг натижасида капиллярдаги симоб юқори резервуардаги симоб билан қўшилади (термометрни энгаштирганда); кейин қўл билан термометрнинг юқори қисмига аста-секин уриб ортиқча симобни капилляр ичидаги симоб устунидан ажратилади. Юқори резервуарга чиқарилиши керак бўлган симобнинг миқдори тажриба йўли билан топилади.

**А. Эритувчининг музлаш температурасини аниқлаш.** Пробирка (*1*) га термометрнинг пастки резервуари тўлиқ ботади-

ган қилиб эритувчи (дистилланган сув) қуйилади. Текширилаётган суюқлиқни (95-расмга қаралсин), шунингдек ташқи идишдаги совитувчи аралашмани (сув, муз ва NaCl аралашмаси) ички аралаштиргич билан аралаштирилади. Капиллярдаги симобнинг пасайиши кузатиб борилади; бунда дастлаб эритувчи қаттиқ совиб кетгани натижасида симоб музлаш нуқтасидан пастга тушиб кетади, кейин эса музлаш иссиқлиги ажралиш ҳисобига тез юқорига кўтарилиб, маълум баландликда тўхтайдди. Икки-уч марта аниқлашдан олинган натижанинг ўртача қийматини тоза эритувчининг музлаш температураси деб қабул қилинади (аниқлашлар ўртасидаги фарқ 0,005° дан ошмаслиги керак).

**Б. Модданинг молекуляр оғирлигини аниқлаш.** Мочевина ёки глюкозанинг молекуляр оғирлигини аниқлаш учун 0,6 г мочевина ёки 1,8 г глюкоза 100 мл сувда эритилади. Тайёрланган эритма билан пробирка 1 ни, термометрнинг пастки қисмини ва аралаштиргични икки-уч марта чайилади, сўнгра бўш пробиркага текширилаётган эритмани қуйиб, музлаш температураси аниқланади. Эритманинг  $\Delta t$  сини аниқлаб, модданинг молекуляр оғирлигини (4) тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади ( $E_{\text{сув}}=1,86$ ). Олинган натижаларни қуйидаги намуна бўйича жадвалга киритилади:

Текширилаётган суюқлик	Музлаш темпера- тураси, °C да			$\Delta t$	Молекуляр оғир- лик		Аниқлаш ха- толари, % ҳисобида
	аниқлаш				тажри- бада	назарий	
	1	2	3				
Сув							
Мочевина эритмаси							
Глюкоза эритмаси							

**В. Сийдик ёки қон зардобининг осмотик концентрацияси ва осмотик босимини аниқлаш.** Сийдик ёки қон зардобининг

Текширилаётган суюқлик	Музлаш темпера- тураси аниқлаш			$\Delta t$	Сосм	Росм
	аниқлаш					
	1	2	3			
Сув						
Сийдик						
Қон зардоби						

депрессияси аниқланади. Олинган натижалардан текширилаётган суюқликларнинг осмотик концентрацияси (2) тенглама бўйича, осмотик босим (3) тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади ( $E_{\text{суб}} = 1,86$ ). Текшириш натижаларини қуйидаги намуна бўйича жадвалга киритилади: (247-бетда)

#### 2-м а ш ғ у л о т. ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ МЕМБРАНАДАН УТҚАЗУВЧАНЛИГИНИ АНИҚЛАШ.

А. Коллодидан ясалган халтачага крахмал эритмасидан қуйиб, 5% ли сульфат кислота эритмасига ботирилади. 30 минут ўтгандан сўнг йод билан синаб, крахмалнинг коллодий мембранадан ўтмаганлигини,  $\text{SO}_4^{2-}$  ионига мембранадан ўтганлигини  $\text{S}_4^{2-}$  ионига  $\text{BaCl}_2$  таъсир эттириб аниқланади.

Б. Коллодидан ясалган халтачадаги крахмал эритмасини калий йодиддаги йод эритмасига ботирилади, бир оз вақт ўтгандан сўнг ичкаридаги ва ташқаридаги суюқлик рангининг ўзгариши солиштирилади.

#### 3-м а ш ғ у л о т. ГЕМОЛИЗ ВА ПЛАЗМОЛИЗ

Учта пробирка олиб, биринчисига 5 мл дистилланган сув, иккинчисига 5 мл  $\text{NaCl}$  нинг 0,9% ли эритмаси, учинчисига 5 мл  $\text{NaCl}$  нинг 10% ли эритмаси қўйилади; ҳар бир пробиркага икки-беш томчидан қон томизилиб аралаштирилади, кейин бир оз қуйиб турилади. Суюқликнинг ранги ва тиниқлиги кузатиб борилади.

#### 4-м а ш ғ у л о т. ЭРИТМАНИНГ рН ИНИ МИХАЭЛИС УСУЛИДА КОЛОРИМЕТРИК АНИҚЛАШ

Чинни палеткага 2—3 мл текширилаётган тиниқ эритма томизилади ва унга 1—2 томчи универсал индикатор қўшилади. Қидирилаётган рН қийматини 0,5 гача аниқлик билан палеткадаги эритма рангини универсал индикаторлар учун берилган рангли жадвалга солиштириб аниқланади.

рН қийматини тахминан аниқлангач, рН и бирмунча яқин келадиган нитрофеноллар қатори топилади. Бундан кейин пробиркага текширилаётган эритмадан 3 мл қуйиб, унга 0,5 мл топилган индикатордан қўшиб аралаштирилади. Сарғимтир ранг пайдо бўлади.

Пробиркадаги рангли эритмани худди шундай индикатори бўлган эталонлар билан солиштирилади, яъни ранг *n*-нитрофенол эритмасидан пайдо бўлган бўлса, *n*-нитрофенол қаторининг эталонлари ранги билан солиштирилади. Бунинг учун текширилаётган суюқлик қўйилган пробирка компараторнинг ўрта тешигига қўйилади, ёнидаги тешикларга рН ла-

ри текширилаётган эритманинг тахминий рН идан 0,2 рН га фарқ қиладиган ва ундан яқин бўлган эталонлар қўйилади (96-расм).

Бунда икки ҳол бўлиши мумкин: 1) текширилаётган эритманинг ранги эталон рангига мос келади, бунда эритманинг рН қиймати эталон рН н қандай бўлса худди шундай бўлади. 2) Эритманинг ранги биридан очроқ,

аммо иккинчисидан тўқроқ, унда эритманинг рН қиймати эталонлар рН қийматларининг ўртача арифметик қийматига тўғри келади.

**Оч рангга бўялган суюқлиқнинг рН нни аниқлаш.** Текширилаётган эритма рангли бўлганлигини ҳисобга олиб, эталонлар ранги (Михаэлис асбоби) билан солиштирилганда суюқлиқ рангининг таъсирини бартараф этиш керак. Бунга компаратордаги пробиркаларни тегишлича жойлаштирилганда эришилади: 1) биринчи қаторда компараторнинг ўрта тешигига 3 мл текширилаётган суюқлиқ билан 0,5 мл тегишли индикатор қўйилган пробирка, ёнидаги тешикларига эса эталонлар қўйилади; 2) иккинчи қаторда эталонлар орқасида 3 мл дан текширилаётган суюқлиқ билан 0,5 мл дан сув қўйилган пробиркалар, иккинчи қатордаги ўрта тешикка сув солинган пробирка қўйилади. Пробиркалар шундай жойлаштирилганда ёруғлик ҳар бир жуфт пробиркалардаги тенг қаватли суюқлиқдан ўтади.

Рангли суюқлиқларни рН нни аниқлашдаги қолган ишлар рангсиз суюқлиқларнинг рН нни аниқлашдаги каби бўлади.

**Индикаторлар рангининг ўзгаришини муҳитнинг рН нга қараб аниқлаш.** Қолбаларга 3 мл дан 0,1 н. НСl ва 1—2 томчидан лакмус индикатори қўйилади. Биринчи колбани рангларни солиштириш учун қолдирилади, иккинчиси 0,1 н. ишқор билан дастлабки ранг ўзгаргунча титрланади, учинчи колбадаги ҳам олдин иккинчидагидек сўнг индикаторнинг ранги олдинги, иккала рангдан фарқ қиладиган янги рангга киргунча титрланади.



96-расм. Компаратор:

а — олд томондан кўриниши; б — орқа томондан кўриниши.

Учта колбада ҳосил қилинган рангларни тегишли индикатордаги ранглар билан жадвал бўйича солиштирилади.

Биринчи ва иккинчи титрлашдаги рН қийматлари индикатор рангидаги ўзгариш зонасининг чегарасидир (индикаторнинг рН зонасини жадвалдан қараи).

Биринчи колбадаги ранг индикаторнинг кислотали форма-сидаги рангига, учинчидаги ишқор формасининг рангига, иккинчи колбадаги ранг эса индикаторнинг ранг ўзгариш зонасидаги рангига мос келади.

Метилли бинафша, метилли қизил ва бошқа индикаторларда худди шунга ўхшаш ўтиш зоналарининг кузатишлари олиб борилади.

### **5-машғулот. ЭРИТМАНИНГ рН ИНИ БУФЕР УСУЛДА АНИҚЛАШ**

Универсал индикатор ёрдамида текшириладиган суюқликнинг тахминий рН қиймати аниқланади (Михаэлис усулида аниқлашга қаралсин). Кейин 18-жадвалдан (73-бет) ўтиш зонасининг ранги текшириладиган эритманинг тахминий топилган рН ида бўлган индикатор танлаб олинади. Масалан, рН нинг тахминий қиймати 5,5 бўлса, метилли қизил индикаторидан фойдаланиш керак, чунки унинг ўтиш зонаси рН 4,2 билан 6,3 орасида ётади.

Диаметрлари бир хилда бўлган олти ёки саккизта пробиркаларда танлаб олинган индикатор зонасига тўғри келадиган турли рН лардаги буфер эритмалардан, масалан, рН лари 4,0; 4,2; 4,4; 4,6; 4,8; 5,0 бўлган ацетатли буфердан, 2 мл дан ва битта пробиркада 2 мл текшириладиган эритма олинади. Сўнг ҳамма пробиркаларга 2—3 томчидан метилли қизил индикатори (ҳамма пробиркаларда бир меъёردа) томизилади ва чайқатилади. Буфер эритмалар солинган пробиркалар орасидан ранги текшириладиган суюқлик қуйилган пробирка рангига тўғри келганини аниқланади: шу буфер эритманинг рН и текшириладиган эритманинг рН и билан бир хил бўлади.

### **6-машғулот. рН ҚИЙМАТЛАРИНИ ВОДОРОД ИОНЛАРИНИНГ МАЪЛУМ БЎЛГАН КОНЦЕНТРАЦИЯСИДАН ҲИСОБЛАБ ЧИҚИШ**

Кўпинча водород ионларининг концентрацияларидан унга тўғри келадиган рН ни ҳисоблашга ва, аксинча, рН дан  $[H^+]$  ни аниқлашга тўғри келади. Ҳисоблашнинг иккита мисолини кўриб чиқамиз (жадвал).

Логарифмалар жадвали (мантиссалар уч хонали)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	531	544	556	563	580	591
4	602	612	623	633	643	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	886	891	898
8	903	908	914	919	924	929	935	940	944	949
9	954	959	964	968	973	975	982	987	991	996

1-мисол. Бир литрда  $[H^+] = 0,000048$  г/экв ёки  $4,8 \cdot 10^{-5}$  бўлса,  
 $\lg 4,8 \cdot 10^{-5} = 0,68 + (-5) = -4,32$ ;  $pH = 4,32$

1.1 да  $[H^+] = 1,80 \cdot 10^{-3}$  г/экв бўлса,

$\lg 1,80 \cdot 10^{-3} = 0,25 + (-3) = -2,75$ ,  $pH = 2,75$

2-мисол.  $pH = 5,6$ ,  $\lg[H^+] = -5,6$  бўлганда, водород ионлари концентрациясини ҳисоблаб чиқиш. Бу сонни манфий белгили бутун сон билан мусбат белгили унли каср сонларни йиғиндиси деб тасаввур этиш керак. Бунинг учун биринчисига  $-1$ , иккинчисига эса  $+1$  қўшилади (айни вақтда сон қиймати ўзгармайди). Шундай қилиб,  $-5,6 = (-5) + (-0,6)$ ;  $(-1)$  ва  $(+1)$  қўшилганда қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$[(-5) + (-1)] + [(-0,6) + 1] = (-6) + 0,4,$$

бундан  $\lg[H^+] = 0,4 - 6$ , бу ерда  $-6 = \lg 10^{-6}$ ;  $0,4 = \lg 2,5$ , демак  $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ .

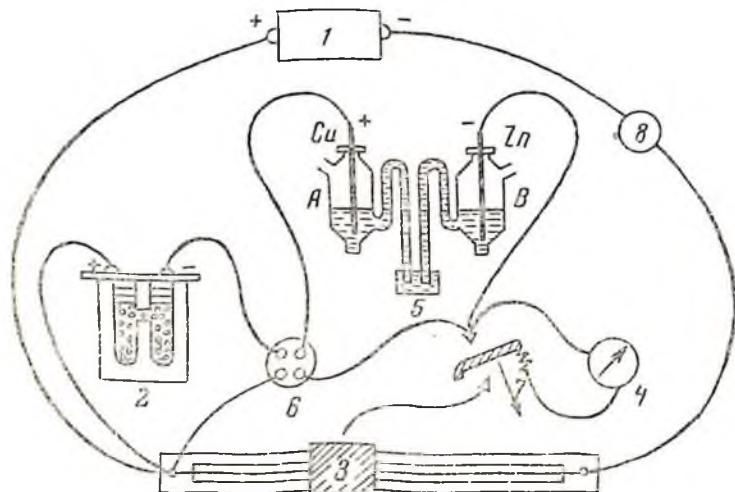


Амалий ишлар бажарилганда шунга ўхшаш мисолларни ечиш тавсия қилинади.

### 7-машғулот. рН НИ ЭЛЕКТРОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

рН ни электрометрик ўлчаш усули лаборатория практикасида биологик суюқликларни, ичиладиган ва оқар сувларни, шунингдек турли овқат маҳсулотларини ва бошқаларни текширишда кенг қўлланилади.

Бу метод электр юритувчи куч (э. ю. к.)лар ни ўлчашга асосланган (97-расм).



97-расм. Электр юритувчи кучни ўлчайдиган установаканинг схемаси.

э. ю. к. ни ўлчаш. Элементларнинг электр юритувчи кучини компенсацион мослама ёрдамида ўлчаш мумкин. Мослама ўзгармас электр токи манбаи бўлиши — 1,8—2,0 в кучланишли аккумулятор 1 дан ва Н-симон шиша идишдан иборат нормал Вестон элементи 2 дан ташкил топган.

Идишнинг бир тирсагига симоб қуйилган бўлиб, унинг устига металл симоб, симоб (I) сульфат ва кадмий сульфатнинг тўйинган эритмасидан иборат паста жойлашган. Бу электрод элементнинг мусбат қутбидир. Элементнинг иккинчи тирсагида 12,5% ли кадмий амальгамаси бор. Бу электрод манфий қутб бўлиб хизмат қилади. Идиш деярли тепасигача кадмий сульфатнинг тўйинган эритмаси ва унинг кристаллари билан тўлдирилган. Вестон элементи схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Вестон элементи фақат ташқи температура ўзгарганда бир мунча ўзгарадиган, доимий электр юритувчи кучга эга; масалан, 10°C да Вестоннинг электр юритувчи кучи 1,01860 в га, 15°C да — 1,01848 в га, 20°C да — 1,01830 в га тўғри келади ва ҳоказо.

Асосий занжирни тузиш учун реохорд клеммалари аккумуляторнинг қутбларига уланади. Вестон элементи 2 ёки текшириладиган элемент 5 дан ён занжир ҳосил бўлади. Улардан ҳар қайсисини переключатель 6 ёрдамида занжирга улаш мумкин, шунингдек телеграф калити 7 билан кетма-кет гальванометрга уланади. Гальванометрнинг клеммаларидан бири реохорд 3 движокига уланган. Ён занжир элементининг мусбат қутби аккумуляторнинг мусбат қутби уланган реохорд клеммасига уланади.

Элементнинг электр юритувчи кучини ўлчашда асосий занжир калит 8 ёрдамида, кейин эса нормал элементли ён занжир переключатель 6 орқали уланади. Телеграф калитига босилганда (бир босиш 1 сек дан ошмаслиги керак) гальванометр стрелкаси бирор томонга ҳаракат қилади. Движокни у ёки бу томонга суриб, реохорддан гальванометр стрелкаси ўзгармайдиган нуқта топилади. Бу ҳолда нормал элементнинг электр юритувчи кучи реохорд симининг клемма олдидаги нуль қийматидан то движокнинг тўғри босиб турган нуқта оралиғида аккумулятор ҳосил қилган потенциал фарқ билан компенсацияланган бўлади. Масалан, бу оралиқнинг узунлиги  $A$  мм га тенг бўлса, симнинг 1 мм да потенциалнинг пасайиши  $\frac{E}{A}$  ни ташкил қилади, бу ерда:  $E$  — Вестон элементининг электр юритувчи кучи.

Кейин ён занжирга текшириладиган элемент уланади ва яна движокни гальванометр стрелкаси ўзгармайдиган нуқтага суриб олиб келинади, масалан, симнинг бу оралиқдаги масофаси  $B$  мм га тенг бўлса, текшириладиган элементнинг электр юритувчи кучи

$$E_x = \frac{EB}{A} \text{ ни ташкил қилади.}$$

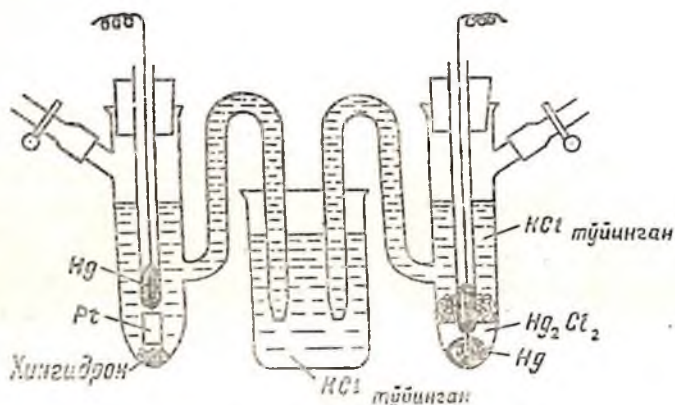
**Эритманинг рН ини хингидрон-каломель занжири ёрдамида ўлчаш<sup>1</sup>.**

Хингидрон-каломель занжири текшириладиган суюқликқа туширилган хингидрон электроди билан бир-бирига калий хлориднинг тўйинган эритмаси воситасида бирлаштирилган тўйинган каломель электродидан иборат (98-расм).

<sup>1</sup> Хингидронли электрод кислотали ёки кучсиз ишқорли эритмаларнинг рН ини ўлчаш учун қўлланилади.



Текширилайётган эритма солинган стаканга бир оз хингидрон ташланади, кейин унга платина электроди туширилади. Қаломель электродида КСІ эритмаси билан тўлдирилган жой бор. Шу жой орқали (ёки агар-агар ва КСІ дан ясалган кўприк орқали) КСІ нинг тўйинган эритмаси солинган идиш каломель электроди билан туташади.



98-расм. Хингидрон-каломель элементи.

Хингидрон-каломель электродини электр юритувчи кучини ўлчашда Вестон нормаль электроди учун компенсация нуқтасини топилади, сўнгра нормал элементни хингидрон-каломель элементи билан кетма-кет улаб, ана шу занжир учун компенсация нуқтасини топилади. Занжирнинг электр юритувчи кучини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади:

$$E_x - E_c - E_n$$

бу ерда:  $E_x$ —хингидрон-каломель занжирининг электр юритувчи кучи;  $E_c$ —хингидрон-каломель ва нормал элемент занжирининг электр юритувчи кучи;  $E_n$ —Вестон нормал элементининг электр эритувчи кучи (1,0183 в). Бунда

$$E_x - \frac{1,0183 \text{ в}}{a} - 1,0183 = \frac{1,0183 (b - a)}{a}$$

бу ерда:  $b - E^c$  га мос келадиган компенсация нуқтаси, *мм*

ҳисобида;  $a$  —  $E_n$  га тўғри келадиган компенсация нуқтаси,  $m$  ҳисобида. Шундай қилиб,

$$E_x = 0,7044 + 0,058 \lg[H^+] - 0,2503 = 0,4511 + 0,058 \lg[H^+]$$

бу ерда:  $0,7044$  в — хингидрон электроднинг нормал потенциали;  $0,2503$  в — тўйинган каломель электроднинг потенциали. Текширилаётган суюқликнинг рН ини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади:

$$pH = \frac{0,4511 - E_x}{0,058}$$

#### 8-машғулот. БУФЕР СИСТЕМАЛАР

Маълум рН ли буфер аралашма тайёрлаш. 10 мл дан ацетат ёки фосфат буфер аралашмаси тайёрланади. Бунинг учун 7 та пробирка олиниб, ҳар бирига жадвалда кўрсатилган миқдордаги қуйидаги эритмаларни бюретка ёки даражаланган пипетка ёрдамида ўлчаб қуйилади: 0,1 М  $CH_3COOH$  ва  $CH_3COONa$  эритмалари ацетатли буфер олиш учун 0,1 М  $NaH_2PO_4$  ва 0,06М  $Na_2HPO_4$  эритмалари фосфатли буфер ҳосил қилиш учун ёки 0,2М  $Na_2HPO_4$  ва 01М лимон кислота эритмалари фосфат-цитрат (аралаш) буфер олиш учун.

Пробиркалар номери	1	2	3	4	5	6	7
Кислота миқдори, <i>мл</i> ҳисобида	9	8	6	5	4	3	2
Туз миқдори, <i>мл</i> ҳисобида	1	2	4	5	6	7	8
Ҳисоблаб чиқилган рН қиймати							

Тайёрланган аралашмалар рН ини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади:

$$c_H = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]} \text{ ёки } K \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}$$

$$0,58 - \frac{RT}{nF} \text{ нисбатининг сон қиймати.}$$

Сирка кислотанинг диссоциланиш константаси  $K=1,8 \cdot 10^{-5}$ .  
Фосфат тузининг биринчи поғона диссоциланиш константаси  $K=1,54 \cdot 10^{-7}$ .

Ҳисоблашлар тўғрилигини рН ни Михаэлис асбоби ёрдамида колориметрик аниқлаб текширилади.

Буфер ҳажмининг компонентлар нисбатига боғлиқлиги. Колбада 3,7 мл 0,7 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ва 6,3 мл 0,06 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  эритмаларидан буфер аралашма тайёрланади ва унга 1—2 томчи универсал индикатор қўшиб, индикаторларнинг рангли жадвали ёрдамида тайёрланган буфер аралашманинг рН ини аниқланади. Сўнгра буфер эритмаси рН ни олдингисидан бир birlikка ошгандаги рангга келгунча 0,1 н ўловчи натрий эритмаси билан титрланади ва титрлашга сарфланган миллилитр миқдорини ёзиб қўйилади. Худди шунга ўхшаш 5,6 мл 0,1 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ва 4,4 мл 0,06 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  лардан бошқа буфер аралашма тайёрлаб, унга ҳам 1—2 томчи индикатор қўшилади ва биринчи галдегидек рН бир birlikка ошгунга қадар 0,1 н. натрий ишқори эритмаси билан титрланади. рН қиймати ранг ўзгариб боришига қараб кузатилади. Титрлашга сарфланган ишқорнинг миллилитр миқдорини ёзилади.

Иккала аралашмадаги буфер ҳажми билан [кислота]: [туз] (1 л буфер аралашманинг рН ини бир birlikка ўзгартириш учун сарфланган  $\text{NaOH}$  нинг грамм-эквивалент миқдорига) ҳисоблаб чиқилади.

Иккала аралашмадаги буфер ҳажми билан [кислота]: [туз] нисбатларининг қийматини солиштирилади.

Суюлтиришнинг буфер ҳажмига ва буфер эритманинг рН ига таъсири. Олдинги тажрибадагидек буфер эритма тайёрланади, сўнгра 10 мл дистилланган сув қўшиб аралашманинг буфер ҳажми аниқланади ва уни суюлтирилмаган аралашманинг ҳажми билан солиштириб кўрилади. Бу икки аралашманинг рН ни ҳам таққосланади.

#### 9-машғулот. КАТАЛИЗАТОРЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ТАЪСИРИ

Колбачага 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 мл 0,1 н. калий персульфат ва 10 мл 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ўлчаб қўйилади. Аралашмани  $25^\circ\text{C}$  даги сув ҳаммомига ботирилади. Аралашма кўрсатилган температурани олгандан сўнг 10 мл 0,02 н.  $\text{KI}$  қўшилади ва шу момент реакция бошланиши деб ҳисобланади. Шу пайтда (реакциянинг бошланиш momentiда) тезлик билан аралашмадан пипеткада 5 мл ўлчаб олиб колбачадаги 20 мл водопровод сувига қўшилади ва крахмал иштирокида 0,005 н. натрий гипосульфат эритмаси билан титрланади. Худди шундай намунани

индикатор билан реакция бошлангандан 5, 15, 25, 35 минут ўтгандан сўнг олиб титрланади.

Катализатор иштирокида худди шундай тажрибаларни ҳам ўтказилади. Бунинг учун аралашма тайёрлашда 20 мл сув ўрнига 10 мл сув ва 10 мл катализатордан бири (0,006 н.  $\text{FeSO}_4$  ёки 0,005 н.  $\text{CuSO}_4$ ) ўлчаб олинади.

Тажриба натижаларининг график тарзида келтирилади. Бунда абсцисса ўқига реакция бошлангандан сўнги вақт, ордината ўқига титрлашга сарф бўлган гипосульфат миқдори (миллилитрда) қўйилади.

#### 10-машгулот. КОЛЛОИД ЭРИТМАЛАРНИ ОЛИШ УСУЛЛАРИ

1-тажриба. Олтингугурт ва канифоль гидрозолиларини эритувчини алмаштириш усули билан олиш.

3—5 дистилланган сув солинган иккита пробиркаларнинг бирига томчилатиб, аралаштириб олтингугуртнинг абсолют спиртдаги тўйинган эритмасидан, иккинчисига канифольнинг 2% ли спиртли эритмасидан қўшилади. Сутдек оқ рангли опалесцирланадиган, тургун зольлар ҳосил бўлади.

2-тажриба. Темир (III)-гидроксид золини гидролиз воситасида олиш.

50 миллилитрли колбачага 20 мл чамаси дистилланган сув солиб қайнатилади. Сўнгра қайнаб турган сувга томчилатиб 2% ли темир (III)-хлорид эритмаси қўшилади. Бир неча минутдан сўнг тўқ қўнғир рангли темир (III)-гидроксид коллоид эритмаси ҳосил бўлади. Химиявий реакция тенгламасини ва темир (III)-гидроксид мицелласи схемасини ёзинг.

Эслатма. Ҳосил бўлган зольни кейинги тажриба учун сақлаб қўйинг.

3-тажриба. Марганец (IV)-оксид гидрозолини тайёрлаш.

100 мл ли стакашга 5 мл 0,5  $\text{KMnO}_4$  эритмасидан солинади. Яхшилаб аралаштириб туриб бюреткадан 1% ли водород пероксид эритмасидан, шунга таёқчада олиб филтер қоғозга сурилганда пушти ранг бўлмагунча, оз-оздан қўшилади.

Ионоген группа  $\text{KpO}_4$  ва гранула манфий зарядланди деб ҳисоблаб мицелла тузилишини ёзинг.

4-тажриба. Барий сульфат гидрозолини олиш.

Оз миқдордаги (2 мл чамаси) 2% ли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эритмасига 1—2 томчи 2% ли  $\text{BaCl}_2$  эритмасидан қўшилади. Бунда оқ рангли золь ҳосил бўлади. Химиявий реакцияни тенгламаси ва мицелла схемасини ёзинг.

Диализ. Гидролизлаш йўли билан олинган темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмасини коллоиддан ясалган

халтачага солинади (ярмигача) ва стакандаги дистилланган сувга ботирилади. Золлар халтача деворидан ўтиб стаканга чиқмаганлиги кузатилади. Ундан сўнг халтачага эҳтиётлик билан тахминан 2 томчи 10% ли сульфат кислота эритмаси солинади. Бир неча минутдан сўнг стакандан олинган диализат намунасига барий хлорид эритмасидан томизиб кўриб, унда сульфат конлари борлигини билинади.

Бошқа халтачага калий перманганат эритмасидан солиб уни диализатга ўтганлигини кузатилади.

Кузатишлар натижасидан тегишли хулосалар чиқарилади.

### 11-машгулот. АДСОРБЦИЯДА САТҲ ТАРАНГЛИГИНИНГ УЗГАРИШИНИ УРГАНИШ

Тоза сув билан 0,1 ва 0,2 М изоамил спиртининг сувли эритмасининг юза таранглигини сталагмометр ёрдамида аниқланади.

Бунинг учун сталагмометрнинг юқори белгисидан баландроққача текшириладиган суюқлик сўрилиб чиқарилади. Стагмометрни текширилайётган суюқлик солинган стаканга туширилади ва ундан томаётган томчилар сонини ҳисобланади (суюқликнинг баландлиги сталагмометрнинг юқори белгисига келиши билан ҳисоблаш бошланиб пастки белгисига келганда тамом бўлади).

Сатҳ таранглигини қуйидаги формула бўйича ҳисоблаб чиқилади:

$$\sigma_x = \sigma_{n_2o} \frac{n_{n_2o} d_x}{n_x d_{n_2o}}$$

бу ерда:  $\sigma_{n_2o}$  — сувнинг сатҳ таранглиги;  $\sigma_x$  — текширилайётган суюқликнинг сатҳ таранглиги;  $n_{n_2o}$  — сталагмометрдан томган сув томчисининг сони;  $n_x$  — сталагмометрдан томган текширилайётган суюқлик томчиларининг сони;  $d_{n_2o}$  — сувнинг зичлиги;  $d_x$  — текширилайётган суюқликнинг зичлиги.

Сувнинг ва эритмаларнинг сони солиштириб адсорбция характери ҳақида (мусбат ёки манфий) фикр юритилади.

**Адсорбциянинг адсорбтив концентрацияга боғлиқлиги.** Бу ишни турли концентрациядаги сирка кислота эритмалари билан ўтказилади. Уларнинг концентрацияларини 0,1 н. NaOH эритмаси билан титрлаб элидиндан аниқланади. Адсорбциядан кейин қолган кислота миқдорини ҳам 0,1 н. эритмаси билан титрлаб билинади.

Бунинг учун 4 колбачага аниқ 5 мл дан сирка кислота эритмалари олинади ва бир томчидан фенолфталеин индика-

тори томизилади. Ундан сўнг уларни 0,1 н. NaOH эритмаси билан оч пушти рангга кейинча титрланади. Ундан кейин бошқа 4 та колбачага 10 мл дан кўрсатилган кислота эритмаларидан қуйиб (турли концентрациядаги) ҳар бир колбачага 0,5 г дан активланган кўмир солинади. Колбаларни 10 минут давомда чайқатилади (чайқатиб тўкмасдан) ва уларни 4 та пробиркага филтрланади.

Филтратлардан 5 мл дан колбачаларга олиб яна ўша ишқор эритмаси билан титрланади. Титрлашда олинган каттижалар айирмасига қараб қанча кислота кўмирда адсорбцияланганини билиш мумкин.

Тажриба натижаларини адсорбция изотермаси — эгри чиқиқларида кўрсатилади. Бунда абсцисса ўқига сирка кислотанинг турли концентрациялари, ординат ўқига эса 0,1 н. NaOH нинг миллилитрларда ифодаланган адсорбланган кислота миқдори қўйилади.

Ҳар бир эритмадан адсорбланган кислота миқдорини процентларда ҳам ҳисобланади ва бу боғланишни график тарзда ифодаланади.

**Танлаб адсорбланиш.** Икки пробиркага 5 мл дан метилен кўки ва фуксини аралашмаси эритмасидан қўйилади. Битта пробиркага 1 г каолин, иккинчисига — 1 г активланган кўмир солиб чайқатилади ва филтрланади. Филтратнинг рангига қараб бўёқларнинг адсорбланиши тўғрисида хулоса чиқарилади ва адсорбция характери ҳақида фикр юритилади.

#### 12-машғулот. ТУРЛИ ЭЛЕКТРОЛИТЛАР УЧУН ТЕМИР ГИДРОЗОЛИНИНГ КОАГУЛЯЦИЯ БУСАҒАСИНИ АНИҚЛАШ

Учта колбачага пипетка билан 10 мл дан темир (III)-гидроксиднинг коллоид эритмаси ўлчаб қўйилади. Сўнг уларнинг биринчисини 1,0 М KCl эритмаси билан, иккинчисини 0,1 М K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> билан, учинчисини 0,001 М K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> билан кўзга кўринадиган лойқа ҳосил бўлгунча статик билан титрланади. Ундан сўнг коагуляция бўсағаси P<sub>к</sub> ни 1 л зольга миллиграмм-молекула электролит билан ифодалаб ҳисоблаб чиқилади.

Ҳисоблаш қуйидаги формула бўйича олиб борилади:

$$P_k = 100 \text{ с}v,$$

бу ерда: *c* — электролит эритмасининг моляр концентрацияси; *v* — 10 мл зольнинг коагуляцияси учун керак бўлган электролит эритмасининг миқдори (мл).

Олинган маълумотларни қуйидаги намуна бўйича жадвалга ёзилади:



Электролит (формуласи)	Катион	Анион	Коагуловчи ионнинг ва- лентлиги	Коагуляция бусагаси	$\frac{П_к}{П'_к}$

$П'_к$  — олинган учта  $П_к$  қийматидан энг кичик коагуляция бусагаси.

**Желатин учун темир сонини аниқлаш.** 1 л темир (III)-гидроксид гидрофоб коллоид эритмасига ҳимояланиш таъсир кўрсатадиган қуруқ гидрофиль коллоиднинг минимал миллиграмм миқдори темир сони дейилади.

Ҳимоя қилинмаган зольнинг коагулланиши учун керак бўлган электролитнинг миқдорига қараганда ҳимоя қилинган зольнинг коагулланиши учун керак бўлган электролитнинг миқдори қанчалик ортиқлигига қараб ҳимоя тўғрисида фикр юритиш мумкин.

Бунинг учун колбачага 10 мл темир (III)-гидроксид коллоид эритмасидан олиб уни сезиладиган лойқа пайдо бўлгунча 0,01 н.  $K_2CrO_4$  эритмаси билан титрланади.

Шу тажрибани зольга 0,15 мл 0,5% ли желатин эритмаси қўшиб такрорланади. Агар бунда  $K_2CrO_4$  эритмасидан олдингидек ёки ундан кам сарфланса, демак ҳимоя бўлмаган. Бундай ҳолда тажрибани 0,25; 0,35 мл, агар керак бўлса ундан ҳам кўпроқ миқдор желатин билан, ҳимоя ҳодисаси сезилгунча қайтарилади. Ундан сўнг темир сони ҳисобланади.

Тахминан ҳисоблаш. 0,15 мл желатини ҳимоя қилувчи хоссани кўрсатмади дейлик, 0,25 мл эса сезиларли натижа берди. Демак, ҳисоблашга уларнинг ўртача қийматини олиш керак, яъни

$$\frac{0,15 + 0,25}{2} = 0,2 \text{ мл.}$$

Шундай қилиб, 0,2 мл 0,5% ли желатин эритмаси 10 мл зольни ҳимоя қилади. 1 г ни эса  $0,2 \cdot 100 = 20$  мл 0,5% ли желатин эритмаси ҳимоя қилади.

Темир сони қуруқ модданинг миллиграмм миқдори билан ифодалангани учун 20 мл 0,5% ли желатин эритмасида унинг

миқдори қанча экани топилади. 100 мл 0,5% ли желатин эритмасида 500 мг, 1 мл да эса 5 мг. қуруқ модда бўлади. Желатиннинг темир сони  $20 \cdot 5 = 100$  мг.

**Сувни коагуляция йўли билан тозалаш.** Олтига пробирка олинади, 1, 2, 3, 4 ва 6-пробиркаларга 10 мл дан, 5-сига эса 5 мл дан лойқа сув қўйилади. Сўнгра турли миқдордаги темир гидроксид золи қўшилади: биринчисига—1 мл иккинчисига—2 мл, учинчисига—4 мл, тўртинчисига 8 мл, бешинчисига—8 мл.

6-пробиркадаги темир гидроксид золи қўшилмаган лойқа сув контроль бўлиб хизмат қилади. Пробиркалардаги суоқ-лиқларни чайқатиб маълум муддатга қўйиб қўйилади.

Таъриба натижаларини 30 мин, 1 соат, 1,5 соат ўтгандан кейин жадвалга ёзиб борилади. Сув нима сабабдан тозаланишини тушунтириб беринг.

**Зольларнинг ўзаро коагулланиши.** 6 та пробиркада темир (III)-гидроксиди ва марганец (IV)-оксиди зольларини қўйи-даги миқдорда аралаштирилади:

Золь	Пробирка номери					
	1	2	3	4	5	6
MnO <sub>2</sub> , мл ҳисобида	9,7	9,5	5	3	1	0,3
Fe(OH) <sub>3</sub> , мл ҳисобида	0,3	0,5	5	7	9	9,7
Коагулланиш (бор, йўқ)						

Қайси пробиркаларда коагулланиш юз беришини қайд қилинади.

### 13-м а ш г у л о т. АМИНОКИСЛОТАЛАРНИНГ ХРОМАТОГРАФИЯ-СИ

Аминокислоталарни уларнинг аралашмаларидан аниқлаш учун хроматография усулидан<sup>1</sup> фойдаланиш мумкин. Бунинг учун узунлиги 12—14 ва эни 1,5 см филтър қоғоз кесиб олинади. Унинг бир учини тешиб, 7—10 см узунликдаги ипдан ҳалқа қилинади, иккинчи учининг четидан 1 см қолдириб қалам билан диаметри 3—4 мм айлана чизилади, унинг ўртасига капилляр ёрдамида текшириляётган аминокислоталар ара-

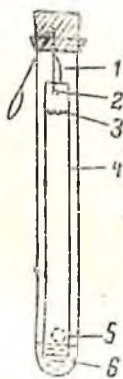
<sup>1</sup> Мазкур ҳолда кўтарилувчи хроматография усули тавсия қилинган.

лашмаси аралашмада (масалан аланин, лейцин ва глютамин кислота бўлиши мумкин) эритмасидан кичкина томчи томизилади. Томизилган томчини ҳавода бир оз қуритилади.

Диаметри 2—2,5 см келадиган пробиркага пробирка деворларига тегизмасдан, пипетка билан фенолнинг сувдаги тўйинган эритмасидан 1,5—2,0 мл қўйилади. Сўнгра пробиркага тайёрланган филтър қоғоз туширилади. Унинг пастки учи фенол эритмасига 2—3 мм ботиб туриши, четлари эса пробирка деворларига тегмасдан туриши керак. Шунинг учун у 99-расмда кўрсатилганидек, пробка ёрдамида маҳкамланади. Шу тариқа тайёрланган пробиркани 35—40°С даги термостатда 1,2—2 соатга қўйилади. Шу вақт ичида эритувчи майдонни 10—12 см баландликка кўтарилади. Филтър қоғозни ичидан ушлаб пробиркадан чиқариб олинади ва вертикал ҳолатда қуритгич шкаф ичида 75—100°С да 10—15 мин давомида қуритилади. Эритувчиси буғланиб кетгандан сўнг филтър қоғозни

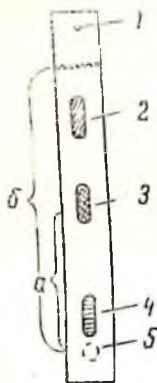
Бузен штативга осиб, унга 0,1—0,2% нингидрин эритмасидан пуркалади ва яна 5—6 мин. давомида 100—110°С да қуритилади. Бунда аминокислоталар бўлган жойларда кўк ёки бинафша доғлар пайдо бўлади. (100-расм).

Ҳар бир доғ бирорта аминокислотага тўғри келади ва унинг тақсимланиш коэффиценти  $R_f$  ни ҳисоблаб чиқиш мумкин. Тақсимланиш коэффиценти деб, аминокислоталарнинг томизилган жойидан унинг доғини ўртасигача бўлган миллиметр ҳисобидаги масофани, аминокислоталар томизилган жойдан эритувчи фронтигача бўлган  $b$  масофа исбатига айтилади (100-расмга қаранг).



99-расм. Аминокислоталарни хроматография қилиш учун прибор.

1 — ип; 2 — тешикча; 3 — эритувчи фронт; 4 — хроматографик қоғоз; 5 — текшириладиган аралашма томизиладиган жой; 6 — эритувчи.



100-расм. Хроматограмма схемаси:

1 — тешик; 2 — лейцин; 3 — аланин; 4 — глютамин кислота; 5 — эритма томизиладиган жой.

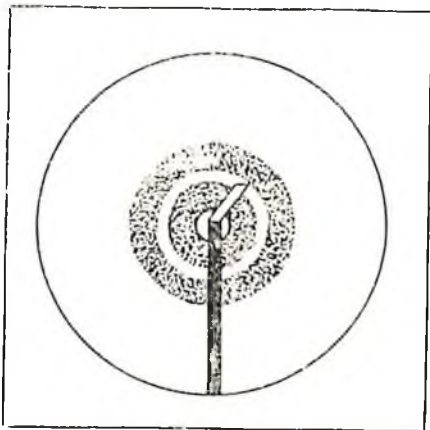
$$R_f = \frac{a}{b}$$

Аралашма таркибига кирадиган ҳар бир аминокислоталарнинг тақсимланиш коэффицентини ҳисоблаб чиқинг. Шу-

Шунингдек кутарилаувчи хроматография методининг моҳиятини тушунтириб беринг.

**Қоғозда айланма хроматография.** Хроматографиянинг бундай усулида текшириладиган эритма филтър қоғоздаги айлананинг марказига томизилади. Эритма моддалар аралашмасининг айрим компонентларини ювиб кетадиган эритувчи пилик орқали берилади (101-расм).

Кўриниши яхши бўлиши учун ажратиладиган аралашма рангли ионлар, масалан, мис, кобальт, темир ва бошқа ионлар тутган тузлар бўлиши керак.



101-расм. Айланма хроматограмма.

Ишни бажариш учун филтър қоғоздан диаметри 10 см бўлган айлана (гардиш) кесиб олинади ва ундан узунлиги 2,0 см, эни 2 мм бўлган пилик қирқилади. Пиликни диск марказига вертикал ҳолда қайтарилди ва қайтарилган жойга микропипетка билан 2% ли  $\text{CuSO}_4$  ва  $\text{FeCl}_3$  эритмалари аралашмасидан 0,01 мл томизилади. Ундан сўнг диаметри бир хил, лекин қоғоз дискдан тахминан 1,0—1,5 см кичик бўлган иккита Петри косачасини тапилаб олиб, косачалардан бирига оз миқдорда (2,5—3,0 мл) сув солиб, унга пилик сувга тегадиган қилиб қоғоз дискка қўйилади ва устини иккинчи косача билан ёпилади. 15—20 минутдан сўнг, пиликдан чиққан сув қоғоз дискни деярли ҳаммасини ҳўллагандан сўнг уни олиб сариқ қон тузининг суюқ эритмаси билан ишланади. Fe ионлари тарқалган зонада ҳаво ранг берлин лазури чўкмаси, бу айлананинг атрофида эса қизил-қўнғир ҳалқа эримайдиган мис феррицианид ҳосил бўлади.

#### 14-машғулот. КОЛЛОИД ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ЗАРЯД БЕЛГИСИНИ КАПИЛЛЯР АНАЛИЗ УСУЛИДА АНИҚЛАШ

Сувда филтър қоғоз водород ионларини беради, шунинг учун қоғоз капиллярларининг деворлари манфий зарядга эга бўлади. Агар қоғозга заррачалари мусбат зарядланган рангли эритма томизилса, сув капиллярлардан осонгина ўтиб зарра-

чалар капилляр деворларида адсорбланиб қолади ва кичкина рангли доғ ва кенг рангсиз зона ҳосил бўлади (102-расм, а). Агар рангли заррачалар манфий зарядланган бўлса капиллярлар деворидан қочиб сув билан бирга томчи марказидан узоқлашади ва иккинчи чегарали катта рангли доғ ва иккинчи рангсиз зона ҳосил бўлади (102-расм, б га қараиғ).

Коллоид заррачалар зарядининг белгисини аниқлаш учун бир бўлак филтер қоғозга интенсив рангли зольлардан, масалан, берлин лазури, темир (III)-гидроксид ёки бўёқлар: метилли кўк, озонин ва бошқалар зольларидан бир томчи томизилади.

Сўнг қоғозда ҳосил бўлган доғларнинг характерини солиштириб, текширилайётган эритмалардаги рангли заррачалар зарядларининг белгиси туғрисида фикр юритилади.

Электрофоретик зонд ёрдамида коллоид заррачалар зарядининг белгисини аниқлаш. Энг содда электрофоретик (гальваник) зонд вазифасини учлари бир-бирига пайвандланган мис ва рух пластинкалар бажариши мумкин. Пластинкаларнинг эни 1,0—1,5 см, узунлиги 10 см га яқин, пластинкалар орасидаги масофа 0,3—0,5 см.



102-расм. Капилляр анализ схемаси.

Коллоид эритмага туширилган зонд яқин туташтирилган гальваник элемент бўлиб, унда уланган жойдан электронлар рухдан мисга ўтиши натижасида рух электрод мусбат, мис электрод эса — манфий зарядланади. Коллоид заррачалар бир хил зарядланган электроддан қочиши натижасида шу электрод атрофида тиниқ чизик ҳосил бўлади. Иккинчи электродда коллоид заррачалар чўкади.

Деворлари ясси ва параллел бўлган тор идишга темир (III)-гидроксид золи қуйилади ва унга электрофоретик зонд туширилади. 3 минутдан сўнг рух электродда тиниқ чизик

найдо бўлади. Бу — темир золи коллоид заррачаларининг заряди (+) белгилли эканини кўрсатади.

Худди шундай қилиб бошқа рангли заррачаларни, масалан, берлин лазури, марганец (VI)-оксид, метилли кўк ва бўёқлар заррачаларининг белгисини аниқлаш мумкин.

#### 15-машғулот. ЖЕЛАТИННИНГ ИЗОЭЛЕКТРИК НУҚТАСИНИ АНИҚЛАШ

Диаметри тенг бўлган бешта пробиркага рН турли бўлган ацетат буфер эритмалардан 1 мл дан олинади: биринчисига—4,0, иккинчисига—4,4, учинчисига—4,8, тўртинчисига — 5,2, бешинчисига — 5,6, кейини ҳар бир пробиркага 0,5 мл дан 0,5% ли желатин эритмасидан қўшиб чайқатиб аралаштирилади. Ҳамма пробиркаларга 2 мл дан спирт қўшиб яна чайқатиб аралаштирилади.

Лойқаланиши энг интенсив бўлган рН ни белгилаб олинади. рН нинг бу қиймати желатиннинг изоэлектрик нуқтасига тўғри келади.

Тажриба натижасини график тарзда ифодаланади. Буида абсцисса ўқига рН нинг қийматлари, ордината ўқига эса лойқа интенсивлиги қўйилади.

**Электролитлар (анионлар)нинг желатинланишга таъсири.** 8 та пробиркага 1 мл дан 1 М электролитлар: биринчисига калий хлорид, иккинчисига калий нитрат, учинчисига калий ацетат, тўртинчисига калий сульфат, бешинчисига калий тартрат, олтинчисига калий цитрат, еттинчисига калий роданид, саккизинчисига 1 мл дистилланган сув қўйилади.

Пробиркаларни иссиқ сув ҳаммомига жойлавади. Сўнгра ҳар бир пробиркага 1 мл дан олдиндан иситилган 6% ли желатин эритмаси қўйилади. Бир неча минут ўтгандан сўнг пробиркаларни сув билан совитилади ва шу жойдан бошлаб пробиркаларда желатинланиш вақтини белгиланади. 1 соат давомида кузатилади. Олинган маълумотларга қараб Гофмейстер қаторини (электролитларнинг желатинланиш тезлигига таъсир этиш даражасининг камайишига қараб) тузилади.

**Желатиннинг бўкишига рН таъсири.** Олдиндан номерлаб қўйилган ва қуритилган, диаметри тенг 7 та кичик пробиркаларга майдаланган қуруқ желатиндан тенг миқдорда (5 мм баландликда) солинади. Ҳар бир пробиркага (биринчисидан бошлаб) 1,5 мл дан: биринчисига 0,1 н. хлорид кислота эритмаси, иккинчисига рН 4,0 бўлган буфер эритма, учинчисига рН — 4,4 бўлган буфер эритма, тўртинчисига рН — 4,8

булган буфер эритма, бешинчисига рН—5,2 булган буфер эритма, олтинчисига рН —5,6 булган буфер эритма, еттинчисига 0,1 н. ўювчи натрий эритмасидан қўйилади.

Тажриба бошланишидан 45 минут ўтгандан сўнг миллиметрли чизғич билан бўккан желатиннинг баландлиги ўлчанади.

Натижаларни график тарзда ифодаланади, абсцисса ўқига рН қиймати, ордината ўқига бўккан желатиннинг баландлигини миллиметрларда кўрсатилади.

## А Д А Б И Е Т

- Балезин С. А. и Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии. М., Учгедгиз, 1956.
- Бладергрэн В. Физическая химия в медицине и биологии. ИЛ, 1951.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
- Дулицкая Р. А. и Фельдман Р. И. Практикум по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1962.
- Касаточкин В. И., Пасынский А. Г. Физическая и коллоидная химия. М., Медгиз, 1960.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1963.
- Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа», 1964.
- Митрофанов П. П. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1965.
- Мишин В. П. Практикум по физической и коллоидной химии. Изд-во ГМОЛМИ, 1962.
- Пасынков Е. И., Рубин Л. Р. Общая физиотерапия. М., Медгиз, 1950.
- Пасынский А. Г. Биофизическая химия. М., «Высшая школа», 1963.
- Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлева А. Г. Курс коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1961.
- Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С., Романов Д. В. Хроматографический анализ. М., Госхимиздат, 1955.



## М у н д а р и ж а

Суз боши	3
Биринчи қисм. Физик химия	5
Кирish	5
I боб. Эритмалар	10
§ 1. Эритмаларнинг хиллари	10
§ 2. Молекулаларнинг қутблilлиги	11
Гидратланиш	11
§ 3. Диполь моменти. Диэлектрик ўтказувчанлик	15
§ 4. Эриш	17
§ 5. Электродитмас эритмаларнинг хоссалари	21
§ 6. Диффузия	23
§ 7. Диффузиянинг биологик процессларда аҳамияти	24
§ 8. Осмос	26
§ 9. Осмотик босимнинг биологик аҳамияти	29
§ 10. Электродит эритмаларнинг хоссалари	32
§ 11. Вант-Гофф коэффициенти	33
§ 12. Эритмаларнинг ион кучи	41
II боб. Электрохимия	43
§ 13. Электр ўтказувчанлик	43
§ 14. Кондуктометрия	49
§ 15. Электр ўтказувчанлиكنинг биологияда аҳамияти	50
§ 16. Электр юритувчи кучлар. Гальваник элемент назарияси	51
§ 17. Солиштирма электродлар	53
§ 18. Гальваник элементларнинг тузилиши	54
§ 19. Диффузион потенциал	58
§ 20. Диффузион потенциалнинг биологик аҳамияти	59
§ 21. Мембрана потенциали	59
§ 22. Мембрана потенциалининг биологик аҳамияти	60
§ 23. Оксидланиш-қайтарилш системалари	62
§ 24. Редокс-потенциалларнинг биологик аҳамияти	64
III боб. Сувли эритмаларнинг актив реакцияси	65
§ 25. Сувнинг диссоциланиши. Сувнинг ион кўпайтмаси	65
§ 26. Кучсиз кислоталар ва асослар эритмаларидаги реакция муҳити	67
§ 27. Туз эритмаларидаги реакция муҳити	68
§ 28. Водород ионлари концентрациясининг биологик процесслардаги роли.	69
§ 29. Индикаторлар ва уларнинг хоссалари	69
§ 30. Индикаторларнинг таъсир механизми	70
§ 31. Икки хил рангли индикаторларнинг ўтш нуқтаси ва рангини ўзгартириш зонаси.	72
§ 32. Актив реакция муҳити (рН)ни колориметрик усулларда аниқлаш	76
§ 33. рН ни колориметрик усулда аниқлашда бўлиши мумкин хатолар	77
§ 34. рН ни электрометрик усулда аниқлаш	78

IV б о б. Буфер системалар . . . . .	83
§ 35. Буферларнинг таъсир механизми . . . . .	87
§ 36. Буфер сифими . . . . .	90
§ 37. Буфер системаларнинг биологик аҳамияти . . . . .	92
V б о б. Химиявий кинетика . . . . .	97
§ 38. Химиявий реакциялар тезлигини аниқлаш усуллари . . . . .	102
§ 39. Химиявий реакцияларнинг кинетик классификацияси . . . . .	103
VI б о б. Катализ . . . . .	112
§ 40. Катализ турлари . . . . .	113
§ 41. Катализаторларнинг асосий хоссалари . . . . .	116
§ 42. Катализга таъсир кўрсатадиган факторлар . . . . .	119
§ 43. Катализ назариялари . . . . .	120
Иккинчи қисм. Коллоид химия. . . . .	125
I б о б. Коллоид системалар, уларнинг хоссалари ва олиш усул лари. . . . .	125
§ 1. Коллоидлар ҳақида тушунча . . . . .	125
§ 2. Дисперс системаларнинг классификацияси . . . . .	130
§ 3. Коллоид эритмаларни олиш усуллари . . . . .	131
§ 4. Коллоид эритмаларни тозалаш усуллари . . . . .	136
§ 5. Коллоид системаларнинг молекуляр-кинетик хоссалари . . . . .	139
§ 6. Коллоид системаларнинг оптик хоссалари . . . . .	144
II б о б. Адсорбция . . . . .	150
§ 7. Суюқликлар сатҳидаги адсорбция . . . . .	151
§ 8. Сатҳ пардалари . . . . .	154
§ 9. Катта жисмларнинг адсорбцияси . . . . .	156
§ 10. Адсорбцияни миқдор жиҳатидан аниқлаш . . . . .	159
§ 11. Адсорбциянинг танланиши . . . . .	163
§ 12. Танланган адсорбциянинг биологик аҳамияти . . . . .	163
§ 13. Алмашнинг адсорбцияси . . . . .	165
§ 14. Хроматографик анализ . . . . .	167
III б о б. Коллоид эритмалар . . . . .	173
§ 15. Коллоид заррачаларнинг тузилиши . . . . .	173
§ 16. Электрофорез ва электроосмос . . . . .	177
§ 17. Коллоидларнинг коагулланиши . . . . .	178
§ 18. Электролитларнинг коагулловчи таъсир механизми . . . . .	183
§ 19. Коагуляциянинг биологик аҳамияти . . . . .	188
IV б о б. Дағал-ва коллоид дисперс системалар . . . . .	189
§ 20. Дағал дисперс системалар . . . . .	189
§ 21. Эмульсияларнинг биологик аҳамияти . . . . .	191
§ 22. Кўпиклар, суспензиялар, порошоклар . . . . .	193

37-38

§ 23. Коллоид системалар. Аэрозольлар	193
§ 24. Ярим коллоидлар	195.

V б о б. Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари . . . . . 198

§ 25. Оқсилнинг тузилиши	201
§ 26. Полисахаридлар	209
§ 27. Юқори молекуляр бирикмаларни эритмалардан чўқтириш	210
§ 27. Коллоид «ҳимоя»	214
§ 29. Коллоид ҳимоянинг биологик аҳамияти	215
§ 30. Оқсилларнинг изоэлектрик нуқтаси	216
§ 31. Оқсил электрофорези	218
§ 32. Юқори молекуляр бирикмаларнинг ёпишқоқлиги	220
§ 33. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида осмотик босим	222
§ 34. Доннанинг мембрана мувозанати	223

VI б о б. Гельлар ёки ивқлар . . . . . 226

§ 35. Гельларда структура ҳосил бўлиши	227
§ 36. Желатинланиш	230
§ 37. Бўкиш	233
§ 38. Бўкиш босими	236
§ 39. Гельларнинг физик-химиявий хоссалари	237
§ 40. Гельларнинг эскириши	239
§ 41. Бўкиш ва гельлар эскириш процессларининг биологик аҳамияти	240
Физик ва коллоид химиядан практикум	242

*1-машғулот.* Эритманинг молекуляр оғирлиги, моль концентрацияси ва осмотик босимини криоскопик аниқлаш 245

*2-машғулот.* Электролитларнинг мембранадан ўтказувчанлигини 248

*3-машғулот* Гемоллиз ва плазмоллиз 248

*4-машғулот.* Эритманинг рН или Михаэлис усулида колориметрик аниқлаш 248

*5-машғулот.* Эритманинг рН или буфер усулда аниқлаш 250

*6-машғулот.* рН қийматларини водород ионларининг маълум бўлган концентрациясидан ҳисоблаб чиқиш 250

*7-машғулот.* рНни электрометрик усулда аниқлаш 252

*8-машғулот.* Буфер системалар 255

*9-машғулот.* Катализаторларнинг химиявий реакция тезлигига таъсири 256

*10-машғулот* Коллоид эритмаларни олиш усуллари 257

*11-машғулот.* Адсорбцияда сатҳ таранглигининг ўзгаришини аниқлаш 258

*12-машғулот.* Турли электролитлар учун темир гидролизининг коагуляция бўсағасини аниқлаш 259

*13-машғулот.* Аминокислоталарнинг хроматографияси 261

*14-машғулот.* Коллоид заррачаларнинг заряд белгисини капилляр анализ усулида аниқлаш 263

*15-машғулот.* Желатинанинг изоэлектрик нуқтасини аниқлаш 265

А д а б и ё т . . . . . 267

М у н д а р и ж а . . . . . 268

На узбекском языке

РАВИЧ-ЩЕРБО МИХАИЛ ИОСИФОВИЧ,  
АННЕНКОВ ГЕНРИХ АНТОНОВИЧ

**Физическая и коллоидная химия**

Изд-во «Медицина» УзССР — 1971 — Ташкент, Навои, 30.

Перевод с русского издания 1968 года

31

Таржимон С. Муҳамажонов  
Муҳаррир Б. Мансуров  
Бадий муҳаррир Қ. Башаров  
Техмуҳаррир Б. Шамс  
Корректор Ф. Ибёзова

Шу дарсликнинг 1968 йилги нашридан таржима

---

Теришга берилди 10/II-71 й. Босишга рухсат этилди. 28/X-71 й.  
Қоғоз формати 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Қоғоз л. 8,375. Босма л. 16,75. Нашр. ҳисоб.  
л. 15,32. Тиражи 7000. Баҳоси 53.

---

Тошкент — 1971, 4-босмахона, Радиал пр., 10. Заказ № 1689.



Баҳоси 53 г.