

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68470

Patent dodatkowy
do patentu _____

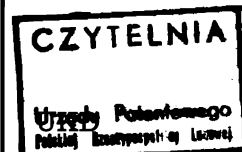
Kl. 421,13/03

Zgłoszono: 20.X.1965 (P 111 284)

Pierwszeństwo: 26.X.1964 Węgry

MKP G01n 25/14

Opublikowano: 1.VIII.1973



Współtwórcy wynalazku: János Szilagyi, Sandor Nagy

Właściciel patentu: Metrimpex Magyar Műszeripari Kűlkereskedelmi
Vállalat, Budapest (Węgry)

Sposób wyznaczania ciężaru cząsteczkowego związków organicznych i przyrząd do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wyznaczania z dużą dokładnością ciężaru cząsteczkowego związków organicznych w mikro i półmikro wartościach oraz przyrząd do stosowania tego sposobu.

Znana metoda destylacji izotermicznej umożliwia uzyskanie pewnych mikro i półmikro wyników w pomiarach molekularnych materiałów w stanie stałym i ciekłym o niewielkim stężeniu. Metoda ta opiera się na zasadzie, że roztwory o różnym stężeniu molowym i znajdujące się we wspólnej zamkniętej komorze gazowej — są wzajemnie związane tak, że w wyniku destylacji izotermicznej rozpuszczalnik pochodzi z roztworu bardziej rozcieńczonego do bardziej stężonego i to tak długo, aż stężenie molowe obydwu roztworów nie wyrówna się. Wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego przeprowadza się w praktyce w ten sposób, że z jednej serii roztworu o różnych stężeniach molowych substancji o znanym ciężarze cząsteczkowym, a równocześnie substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym przez mieszanie ich rozpuszczalników uzyskuje się roztwór o określonym stężeniu molowym.

Roztwory substancji o znanym i nieznanym ciężarze cząsteczkowym wprowadzane są naprzemiennie do kapilary miarowej aż zostanie osiągnięta taka para roztworów, której długość kropli będzie jednakowa. W tym przypadku stężenie molowe obydwu kropli jest w dużym przybliżeniu jednakowe i może być

2

obliczany nieznaną ciężar właściwy. Długość kropli sprawdza się pod mikroskopem.

Jako uzupełnienie do tego pracochłonnego i powolnego sposobu znany jest przyrząd, w którym pomiary objętości zastąpione są przez destylację izotermiczną.

Dokładność tego znanego sposobu jest w zasadzie ograniczona przez dwa czynniki: z jednej strony przez pomiary ilościowe stanowiące podstawę wyznaczania ciężaru cząsteczkowego i osiągalny stopień ich dokładności. Określenie ciężaru cząsteczkowego opiera się bowiem w tym znanym sposobie na pomiarach długości lub objętości, bowiem używane dotychczas przyrządy umożliwiają tylko tego rodzaju pomiary. Z drugiej strony zaś dokładność tę ogranicza sama charakterystyka destylacji izotermicznej. Ponieważ destylacja izotermiczna stanowi w zasadzie dążenie do wyrównania stężeń, proces ten jest zawsze bardzo powolny i uzyskanie pełnej równowagi ciężarów wymaga w zasadzie niezwykle długiego okresu czasu.

Powyższe wady i niedogodności usuwa równocześnie sposób wyznaczania ciężaru cząsteczkowego związków organicznych w mikro i półmikro wartościach i przyrząd do stosowania tego sposobu, według wynalazku, on bowiem umożliwia znaczne skrócenie czasu pomiarów oraz wyeliminowanie tych czynników, które ograniczają dokładność znanych dotychczas przyrządów pomiarowych.

Istota wynalazku sposobu wyznaczania ciężaru cząsteczkowego związków organicznych w mikro i półmikro wartościach polega na tym, że odważa się przynajmniej w dwóch naczyniach wagowych różne ilości substancji wzorcowej, a jednocześnie odważa się w trzecim naczyniu wagowym określoną ilość substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym, po czym do tych odważonych w naczyniach wagowych substancji wprowadza się znaną ilość odpowiedniego rozpuszczalnika i nie przykryte naczynia wagowe umieszcza się we wspólnym zamkniętym zbiorniku próżniowym. Następnie, nie tylko w celu wyrównania stężenia molowego, ale również dla wykorzystania dążenia do wyrównania różnic stężeń molowych w zależności od temperatury wrzenia rozpuszczalnika — przeprowadza się destylację izotermiczną. Po destylacji izotermicznej wyjmuje się naczynia wagowe ze zbiornika i pojedynczo wagi się je, a następnie oblicza się na podstawie wyników pomiarów ciężar cząsteczkowy nieznannej substancji — z ciężarów substancji i odpowiadających im rozpuszczalników. A mianowicie, jeśli określany ciężar cząsteczkowy ma wartość zawartą między wartościami ciężaru cząsteczkowego znanych substancji, to ciężar cząsteczkowy nieznannej substancji równy jest średniej arytmetycznej otrzymanych wartości. Jeżeli jednak określany ciężar cząsteczkowy jest mniejszy lub większy od znanego ciężaru cząsteczkowego, to przyjmuje się dodatnią lub ujemną korektę określanego ciężaru cząsteczkowego. Mianowicie oblicza się ją jako wielkość stosunku wzajemnie obliczonych różnic ciężaru cząsteczkowego znanych substancji i średniej arytmetycznej ciężaru cząsteczkowego wyznaczanej substancji.

Obliczanie przeprowadza się według wzoru ogólnego.

$$(1) \quad M_1 = \frac{A_1 \cdot O_2 \cdot M_2}{A_2 \cdot O_1}$$

gdzie: M_1 — ciężar cząsteczkowy nieznannej substancji

M_2 — ciężar cząsteczkowy substancji wzorcowej

A_1 — ciężar próbki substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym

A_2 — ciężar próbki substancji wzorcowej

O_1 — ciężar rozpuszczalnika, w którym rozpuszczona jest próbka substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym

O_2 — ciężar rozpuszczalnika, w którym rozpuszczona jest próbka substancji wzorcowej

Obliczanie ciężaru cząsteczkowego sposobem według wynalazku przeprowadza się w przypadku stosowania dwóch próbek substancji wzorcowej, tworząc dwa ciągi rachunkowe według wzorów szczegółowych:

$$(1a) \quad M_{11} = \frac{A_1 \cdot O_{21} \cdot M_2}{A_{21} \cdot O_1}$$

Oraz:

$$(1b) \quad M_{12} = \frac{A_1 \cdot O_{22} \cdot M_2}{A_{22} \cdot O_1}$$

w których:

M_{11} i M_{12} — przybliżone wielkości ciężaru cząsteczkowego badanej substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym

A_1 — ciężar próbki substancji badanej o nieznanym ciężarze cząsteczkowym

A_{21} — ciężar pierwszej próbki substancji wzorcowej

A_{22} — ciężar drugiej próbki substancji wzorcowej

O_1 — ciężar rozpuszczalnika, w którym została rozpuszczona próbka badanej substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym

O_{21} — ciężar rozpuszczalnika, w którym została rozpuszczona pierwsza próbka substancji wzorcowej

O_{22} — ciężar rozpuszczalnika, w którym została rozpuszczona druga próbka substancji wzorcowej

W przypadku, gdy w sposobie według wynalazku zastosowano większą ilość próbek substancji wzorcowej, na przykład trzy, należy utworzyć analogicznie trzy ciągi rachunkowe według wyżej podanej zasady; ogólnie należy utworzyć tyle ciągów rachunkowych, ile zastosowano próbek substancji wzorcowej.

Ciężary rozpuszczalników po destylacji izotermicznej mogą układać się w ciągi o różnych kolejnościach. Ogólnie biorąc mogą wystąpić cztery takie układy:

I $O_{21} > O_1 > O_{22}$ lub $O_{22} > O_1 > O_{21}$

II $O_{21} > O_{22} > O_1$ lub $O_{22} > O_{21} > O_1$

III $O_1 > O_{21} > O_{22}$ lub $O_1 > O_{22} > O_{21}$

IV $O_1 = O_{21} > O_{22}$ lub $O_1 = O_{22} > O_{21}$ lub

$O_1 = O_{21} < O_{22}$ lub $O_1 = O_{22} < O_{21}$

W przypadku uzyskania kolejności I, ciężar cząsteczkowy badanej substancji określa się wprost jako średnią arytmetyczną przybliżonych wielkości M_{11} i M_{12} według wzoru:

$$(2a) \quad M_1 = \frac{M_{11} + M_{12}}{2}$$

W przypadku uzyskania kolejności II, III, IV należy obliczyć poprawkę według wzorów:

$$(3a) \quad \text{ref. } M_{11} = \frac{A_{21} \cdot O_{22}}{A_{22} \cdot O_{21}} \cdot M_2$$

oraz

$$(3b) \quad \text{ref. } M_{12} = \frac{A_{22} \cdot O_{21}}{A_{21} \cdot O_{22}} \cdot M_2$$

a następnie obliczyć jej wielkość w procentach według wzoru:

$$(3c) \quad p = \frac{(M_2 - \text{ref } M_{11}) + (M_2 - \text{ref } M_{12})}{2 \cdot M_2} \cdot 100\%$$

gdzie:

$|M_2 - \text{ref } M_{11}|$ oraz $|M_2 - \text{ref } M_{12}|$ oznaczają bezwzględne wielkości różnic $M_2 - \text{ref } M_{11}$ i $M_2 - \text{ref } M_{12}$.

Wielkość całkowitą poprawki oblicza się ze wzoru:

$$(3d) \quad p = \frac{M_{11} + M_{12}}{2} \cdot \frac{p}{100}$$

Obliczoną według wzoru (3d) całkowitą wielkość poprawki w przypadku otrzymania kolejności według ciągu II należy dodać do większej z dwóch wielkości M_{11} i M_{12} oraz dodać podwójnie do mniejszej z tych wielkości a następnie obliczyć ciężar cząsteczkowy jako średnią arytmetyczną, a więc

$$(4a) \quad M_1 = \frac{(M_{11} + 2P) + (M_{12} + P)}{2}$$

albo

$$(4b) \quad M_1 = \frac{(M_{11} + P) + (M_{12} + 2P)}{2}$$

jeżeli $M_{11} > M_{12}$

W przypadku, gdy kolejność ciężarów rozpuszczalników wypadnie według ciągu III, obliczoną według wzoru (3d) wielkość całkowitą poprawki należy odjąć od mniejszej z wielkości M_{11} i M_{12} oraz podwójnie odjąć od większej z tych wartości a następnie obliczyć ciężar cząsteczkowy jako średnią arytmetyczną, a więc:

$$(5a) \quad M_1 = \frac{(M_{11} - P) + (M_{12} - 2P)}{2}$$

jeżeli $M_{11} < M_{12}$ lub

$$(5b) \quad M_1 = \frac{(M_{11} - 2P) + (M_{12} - P)}{2}$$

jeżeli $M_{11} > M_{12}$

Wreszcie w przypadku, gdy kolejność ciężarów rozpuszczalników zostanie uzyskana według ciągu IV, wielkość całkowitą poprawki odejmuje się od większej z dwóch wielkości M_{11} i M_{12} a z rezultatów uzyskuje się szukany ciężar cząsteczkowy jako średnią arytmetyczną, a więc

$$(6a) \quad M_1 = \frac{M_{11} - P + M_{12}}{2}$$

jeżeli $M_{11} > M_{12}$ lub

$$(6b) \quad M_1 = \frac{M_{11} + M_{12} - P}{2}$$

jeżeli $M_{11} < M_{12}$

Przyrząd służący do stosowania sposobu według wynalazku jest zaopatrzony przynajmniej w dwa naczynia wagowe, zawierające związek wzorcowy o znanym ciężarze cząsteczkowym, lecz równym stężeniu molowym, oraz przynajmniej jedno naczynie wagowe z substancją o określanym ciężarze cząsteczkowym — umieszczone w zbiorniku tworzącym łącznie z otwartymi naczyniami wagowymi wspólną przestrzeń, poddawaną działaniu próżni.

Sposób i przyrząd według wynalazku umożliwia z jednej strony zastosowanie najdokładniejszego sposobu pomiaru, a mianowicie pomiaru masy, zaś z drugiej strony zmienia charakterystykę destylacji izotermicznej, która w znanych dotychczas sposo-

bach pomiaru ciężaru cząsteczkowego działa hamująco, zaś według wynalazku ma tę zaletę, że w naczyniach wagowych zamiast roztworów o nieznanym stężeniu stosuje się roztwory o znanych lecz różnych stężeniach molowych.

Sposób według wynalazku wykorzystuje więc nie tylko dążenie do wyrównania stężeń molowych, ale także dążenie do wyrównania różnic stężeń molowych, przy czym zaletą jego jest fakt, że ciężar cząsteczkowy może być obliczony także bez osiągnięcia pełnej równowagi molowej w czasie destylacji izotermicznej.

Możliwość wykorzystania w wyznaczaniu ciężaru cząsteczkowego najdokładniejszego znanego w praktyce sposobu pomiaru masy i korzystne wyzyskanie charakterystyki destylacji izotermicznej zapewniają uzyskanie za pomocą sposobu i urządzenia według wynalazku wyników pomiaru o znacznie wyższej dokładności w porównaniu do wszystkich znanych dotychczas sposobów i urządzeń.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony na podstawie podanych przykładów jego zastosowania i przedstawionego na rysunku przykładowego rozwiązania przyrządu, przy czym fig. 1 przedstawia przyrząd w osiowym przekroju podłużnym, a fig. 2 — ten sam przyrząd w przekroju poprzecznym wzdłuż linii II-II na fig. 1.

Przyrząd składa się z cylindrycznego zbiornika 1, zamkniętego szczelnie za pomocą pokrywy 3, połączonej z nim zamknięciem śrubowym lub bagnetowym i uszczelnionej za pomocą uszczelki 2. W zbiorniku 1, który jest ukształtowany najkorzystniej w ten sposób, aby wypełnić najmniejszą przestrzeń wewnętrzną i największą pojemność cieplną — znajdują się naczynia wagowe 4a, 4b, 4c. Dolna powierzchnia pokrywy 3 jest ukształtowana wklęsło, natomiast w górnej części tej pokrywy znajduje się połączona z nią za pomocą gwintu nasada 6 z króćcem 8. W pokrywie 3 znajduje się również kanał 5 współpracujący z zaworem kulkowym umieszczonym w nasadzie 6 i zakończonym pokrętelem 7, które umożliwia otwieranie lub zamykanie kanału 5. Króciec 8 umożliwia połączenie wnętrza nasady 6 z niewidoczną na rysunku pompą próżniową.

Wyznaczanie ciężaru cząsteczkowego sposobem według wynalazku za pomocą przedstawionego przykładowo na rysunku przyrządu ma przebieg następujący.

W naczyniach wagowych 4a i 4b odważa się różne ilości substancji wzorcowej o znanym ciężarze cząsteczkowym, natomiast w naczyniu wagowym 4c — określoną ilość substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym. W przypadku gdy przyrząd jest zaopatrzony w większą ilość naczyń wagowych 4 można oczywiście odważyć większą liczbę próbek ilościowych substancji o znanym ciężarze cząsteczkowym. Następnie do odważonych w naczyniach wagowych 4a i 4b oraz 4c substancji zostaje wprowadzona za pomocą pipety najkorzystniej jednakoowa ilość odpowiedniego rozpuszczalnika, po czym naczynia wagowe umieszczone zostają w zbiorniku 1 przyrządu i zamknięte za pomocą pokrywy 3 uszczelnionej uszczelką 2, przez co eliminuje się do-

stęp powietrza do wnętrza zbiornika. Wreszcie otwiera się za pomocą pokrętła 7 zawór kulkowy i przez króciec 8 połączony z niewidoczną na rysunku pompą próżniową wypompowuje się ze zbiornika powietrze, przy czym wskutek odparowania części rozpuszczalnika zostaje ono całkowicie usunięte ze zbiornika, zaś wewnętrzna przestrzeń zbiornika jest wypełniana całkowicie przez pary rozpuszczalnika. Po usunięciu powietrza zamyka się za pomocą pokrętła 7 zawór kulkowy znajdujący się w nasadzie 6 i umieszcza się przyrząd w termostacie na okres czasu zależny zarówno od temperatury termostatu jak i punktu wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika. Znajdujące się w przyrządzie substancje zastaną wskutek tego poddane destylacji izotermicznej. Różnice dwóch różnych stężeń wyrównują się w tym czasie z dużym przybliżeniem w tym samym stopniu.

Po zakończonej destylacji izotermicznej wprowadza się przez otwarcie zaworu ponownie powietrze do wnętrza zbiornika 1, po czym zdejmuję się pokrywę 3 i waży się zamknięte naczynia wagowe pojedynczo na wadze analitycznej.

Po przeprowadzonej we wspólnej przestrzeni destylacji izotermicznej dwóch roztworów o znanych ilościach i znanym ciężarze cząsteczkowym oraz roztworu o znanej ilości ale nieznanym ciężarze cząsteczkowym można na podstawie znanych ilości substancji i roztworów obliczyć wyznaczany, nieznaną ciężar cząsteczkowy tej substancji.

Jeżeli wartość, którą ma się otrzymać leży między wartościami ciężarów cząsteczkowych obydwóch znanych substancji, to wyznaczany ciężar cząsteczkowy stanowi średnią arytmetyczną otrzymanych wartości, zgodnie ze wzorem (1) i (2).

Jeżeli jednak wyznaczany ciężar cząsteczkowy mniej lub więcej wykracza poza wartości znanych ciężarów cząsteczkowych obydwóch znanych substancji — należy przedsięwziąć dodatnią lub ujemną korektę określonego ciężaru. Mianowicie wielkość tej korekty oblicza się w wysokości wzajemne-

Przykład 1. Wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego acetanilidu.

Jako substancji wzorcowej użyto benzylu, a jako rozpuszczalnika acetonu. Przyrząd trzymano przez 85 godzin w temperaturze 36°C.

Otrzymane następnie po przeważeniu, wartości, a mianowicie:

$A_1 = 12,2$ mg — próbka substancji badanej

$A_{21} = 22,91$ mg — pierwsza próbka substancji wzorcowej

$A_{22} = 17,8$ mg — druga próbka substancji wzorcowej

$O_1 = 533,18$ mg — rozpuszczalnika próbki badanej

$O_{21} = 638,90$ mg — rozpuszczalnika pierwszej próbki wzorcowej

$O_{22} = 505,09$ mg — rozpuszczalnika drugiej próbki wzorcowej

przy znanym ciężarze cząsteczkowym substancji wzorcowej (benzylu- $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_5$) $M_2 = 210,23$ wstawione zostały do wzoru (1a) i (1b) skąd:

$$M_{11} = \frac{12,2 \cdot 638,9 \cdot 210,23}{22,91 \cdot 533,18} = 134,05$$

$$M_{12} = \frac{12,2 \cdot 505,09 \cdot 210,23}{17,8 \cdot 533,18} = 136,50$$

Ponieważ w tym przypadku zachodzi I kolejność ciągu ciężarów rozpuszczalników:

$$O_{22} < O_1 < O_{21} = 505,09 < 533,18 < 638,90$$

a więc ciężar cząsteczkowy substancji badanej należy obliczyć według wzoru (2)

$$M_1 = \frac{134,05 + 136,50}{2} = 135,275$$

Wyniki pomiarów i obliczeń zestawione zostały w tablicy I. Jak wynika z tych danych, odchylenie względne wielkości ciężaru cząsteczkowego obliczonej sposobem według wynalazku od rzeczywistej wielkości nie przekracza w tym przypadku 0,08%.

Tablica I

Substancja		Ciężar roztworu po destylacji izotermicznej w mg	Nieznany ciężar cząsteczkowy substancji			Odchylenie względne w %
Nazwa	Ciężar w mg		Otrzymana wartość M_{11}, M_{12}	Znaleziona wartość średnia M_1	Teoretyczna wartość	
Benzyl	22,910	638,900	134,05	135,27	135,16	10,08
Acetanilid	12,200	533,180				
Benzyl	17,800	505,090	136,50			

go stosunkunku obliczonych różnic ciężarów cząsteczkowych obydwóch znanych substancji, a następnie wyznaczona zostaje ich średnia arytmetyczna, która wyznacza szukany ciężar cząsteczkowy zgodnie ze wzorami (1), (3) i (4), (5) lub (6).

W poniższych przykładach określone zostały sposobem według wynalazku i za pomocą opisanego przyrządu ciężary cząsteczkowe acetanilidu i jodoantypiryny.

Przykład II. Wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego jodoantypiryny.

Jako substancji wzorcowej użyto benzylu, a jako rozpuszczalnika acetonu. Przyrząd trzymano przez 96 godzin w temperaturze 34°C. Otrzymane następnie, po przeważeniu, wartości, a mianowicie:

$A_1 = 19,31$ mg — próbka substancji badanej

$A_{21} = 17,82$ mg — pierwsza próbka substancji wzorcowej

$A_{22} = 22,68$ mg — druga próbka substancji wzorcowej
 $O_1 = 375,99$ mg — rozpuszczalnik próbki badanej
 $O_{21} = 510,71$ mg — rozpuszczalnik pierwszej próbki wzorcowej
 $O_{22} = 639,41$ mg — rozpuszczalnik drugiej próbki wzorcowej
 $M_2 = 210,23$ — ciężar cząsteczkowy substancji wzorcowej zostały wstawione do wzoru (1a) i (1b), skąd:

$$M_{11} = \frac{19,31 \cdot 210,23 \cdot 510,71}{375,99 \cdot 17,82} = 309,43$$

$$M_{12} = \frac{19,31 \cdot 210,23 \cdot 639,41}{375,99 \cdot 22,68} = 304,40$$

Ponieważ w tym przypadku otrzymano II kolejność ciężarów rozpuszczalników,

$$O_{22} > O_{21} > O_1 = 639,41 > 510,71 > 375,99$$

należy zatem zastosować poprawkę, którą trzeba obliczyć zgodnie ze wzorem (3a), (3b).

$$\text{ref } M_{11} = \frac{17,82 \cdot 639,41 \cdot 206,87}{22,68 \cdot 510,71} = 206,87$$

oraz:

$$\text{ref } M_{12} = \frac{22,68 \cdot 510,71 \cdot 210,23}{17,82 \cdot 639,41} = 213,70$$

a następnie wielkość poprawki w procentach według wzoru (3c).

$$P = \frac{|210,23 - 206,87| + |210,23 + 213,70|}{2 \cdot 210,23} = \frac{3,36 + 3,47}{2 \cdot 210,23}$$

$$p = 1,62\%$$

oraz wielkość całkowitą poprawki według wzoru (3d)

$$P = \frac{309,43 + 304,40}{2} \cdot \frac{1,62}{100} = 4,97$$

Ponieważ w tym przypadku zachodzi II kolejność ciężarów rozpuszczalników, ciężar cząsteczkowy badanej substancji należy wyliczyć ze wzoru (4b)

$$M_1 = \frac{309,43 + 4,97 + 304,40 + 2 \cdot 4,97}{2} = 314,37$$

Wyniki pomiarów i obliczeń zebrane są w tabelicy II.

Jak wynika z tych danych odchylenie względne wielkości ciężaru cząsteczkowego obliczonej sposobem według wynalazku od rzeczywistej wielkości nie przekracza 0,07%.

5 Przykład III. Wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego benzanilidu.

Jako substancji wzorcowej użyto benzylu, a jako rozpuszczalnika acetonu. Przyrząd trzymano w ciągu 90 godzin w temperaturze 35°C.

10 Otrzymane po przeważeniu wartości, a mianowicie:

$A_1 = 25,07$ mg — próbka substancji badanej

$A_{21} = 18,43$ mg — pierwsza próbka substancji wzorcowej

15 $A_{22} = 24,54$ mg — druga próbka substancji wzorcowej

$O_1 = 1129,45$ mg — rozpuszczalnik próbki badanej

$O_{21} = 781,42$ mg — rozpuszczalnik pierwszej próbki wzorcowej

20 $O_{22} = 1047,18$ mg — rozpuszczalnik drugiej próbki wzorcowej

$M_2 = 210,23$

zostały wstawione do wzoru (1a) i (1b), skąd

$$25 \quad M_{11} = \frac{25,07 \cdot 210,23 \cdot 781,42}{1129,45 \cdot 18,13} = 201,126$$

$$M_{12} = \frac{25,07 \cdot 210,23 \cdot 1047,18}{1129,45 \cdot 24,54} = 199,126$$

30 Ponieważ w tym przykładzie otrzymano III kolejność ciężarów rozpuszczalników, a mianowicie:

$$O_1 > O_{22} > O_{21} = 1129,45 > 1047,18 > 781,42$$

35 Należy zastosować poprawkę, którą oblicza się zgodnie ze wzorami (3a) i (3b), skąd:

$$\text{ref } M_{11} = \frac{18,13 - 1047,18 \cdot 210,23}{24,54 \cdot 781,42} = 208,14$$

oraz

$$40 \quad \text{ref } M_{12} = \frac{24,54 \cdot 781,42 \cdot 210,23}{18,13 \cdot 1047,18} = 212,34$$

a następnie wielkość procentową poprawki według wzoru (3c)

$$45 \quad p = \frac{210,23 - 208,14 + 210,23 - 212,34}{2 \cdot 210,23} = 1\%$$

Wielkość całkowitą poprawki oblicza się według wzoru (3d)

Tablica II

Substancja		Ciężar roztworu po destylacji izotermicznej w mg	Nieznany ciężar cząsteczkowy substancji				Odchylenie względne w %
Nazwa	Ciężar w mg		Otrzymana wartość i korekta	Skorygowana wartość	Znaleziona wartość średnia	Teoretyczna wartość	
Benzyl	22,680	639,410	304,45 +9,90	314,35			
Benzyl	17,820	510,710	309,47 +4,95	314,42			
Jodoantypiryna	19,312	375,990			314,38	314,13	+0,07

$$P = \frac{201,126 + 199,126}{2} = \frac{1}{100} = 2,0$$

Ponieważ w tym przykładzie mamy do czynienia z III kolejnością ciężarów rozpuszczalnika, należy zastosować do obliczenia ciężaru cząsteczkowego badanej substancji wzór (5b).

$$M_1 = \frac{|201,126 - 2,0| + |199,126 - 2|}{2} = 197,126$$

Otrzymane wielkości można również ująć w tabelę, podobnie jak w poprzednich przykładach. W tym przypadku, ponieważ rzeczywisty ciężar cząsteczkowy benzanilidu wynosi 197,23 zatem względne odchylenie wielkości obliczonej sposobem według wynalazku w stosunku do wielkości rzeczywistej wynosi 0,05%.

Przykład IV. Wyznaczanie ciężaru cząsteczkowego acetanilidu.

Jako substancji wzorcowej użyto benzylu, jako rozpuszczalnika acetonu. Przyrząd trzymano w temperaturze 34°C w ciągu 94 godzin.

Otrzymane po przeważeniu wielkości, a mianowicie:

$A_1 = 13,03$ mg — próbka substancji badanej

$A_{21} = 16,47$ mg — pierwsza próbka substancji wzorcowej

$A_{22} = 20,27$ mg — druga próbka substancji wzorcowej

$O_1 = 611,26$ mg — rozpuszczalnik próbki badanej

$O_{21} = 503,14$ mg — rozpuszczalnik pierwszej próbki wzorcowej

$O_{22} = 612,26$ mg — rozpuszczalnik drugiej próbki wzorcowej

oraz znana wielkość ciężaru cząsteczkowego substancji wzorcowej $M_2 = 210,23$, zostały wstawione do wzorów (1a) i (1b), skąd

$$M_{11} = \frac{13,03 \cdot 210,23 \cdot 503,14}{611,26 \cdot 16,47} = 136,90$$

$$M_{12} = \frac{13,03 \cdot 210,23 \cdot 612,26}{611,26 \cdot 20,27} = 135,35$$

Ponieważ w tym przykładzie zachodzi IV kolejność ciężarów rozpuszczalników

$O_1 = O_{22} > O_{21}$ tj. $611,26 > 612,26 > 503,14$

należy zastosować poprawkę, podobnie jak w poprzednich przykładach obliczoną według wzoru (3a) i (3b), czyli

$$\text{ref } M_{11} = \frac{16,47 \cdot 612,26 \cdot 210,23}{20,27 \cdot 503,14} = 207,87$$

$$\text{ref } M_{12} = \frac{20,27 \cdot 503,14 \cdot 210,23}{16,47 \cdot 612,26} = 212,62$$

procentowa wielkość poprawki zgodnie ze wzorem (3c) wynosi:

$$p = \frac{|210,23 - 207,87| + |210,23 - 212,62|}{2 \cdot 210,23} = 1,14\%$$

a wielkość całkowitą poprawki według wzoru (3d) wynosi:

$$P = \frac{136,90 + 135,35}{2 \cdot 100} \cdot 1,14 = 1,54$$

Ponieważ w tym przypadku zachodzi IV kolejność ciężarów rozpuszczalników, do obliczenia ciężaru cząsteczkowego badanej substancji należy użyć wzoru (6a) a zatem:

$$M_1 = \frac{136,90 - 1,54 + 135,35}{2} = 135,355$$

Podobnie jak powyżej otrzymane wielkości można ująć w tabelę. W tym przykładzie rzeczywisty ciężar cząsteczkowy acetanilidu wynosi 135,16, wobec czego odchyłka wielkości obliczonej sposobem według wynalazku od wielkości rzeczywistej wynosi 0,14%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyznaczania ciężaru cząsteczkowego związków organicznych w mikro i półmikro wartościach, **znamienny tym**, że przynajmniej w dwu naczyniach wagowych odważa się różne ilości substancji wzorcowej, natomiast w jednym naczyniu wagowym określoną ilość substancji o nieznanym ciężarze cząsteczkowym, po czym dodaje się do odważonych w naczyniach wagowych substancji znaną ilość dostosowanego do nich jednakowego rozpuszczalnika i nie przykryte naczynia wagowe umieszcza się we wspólnym zamkniętym naczyniu poddając je działaniu próżni, po czym przeprowadza się nie tylko w celu wyrównania stężenia molowego, ale również w celu wystarczającego wyrównania różnic stężeń molowych — destylację izotermiczną w temperaturze zależnej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, zaś po destylacji izotermicznej wyjmując się naczynia wagowe ze zbiornika i oddzielnie waży się je, przy czym na podstawie wyniku ważenia oblicza się ciężar cząsteczkowy nieznaną substancji z ciężarów substancji i przynależnych im rozpuszczalników, a mianowicie tak, że w przypadku gdy określany ciężar cząsteczkowy ma wartość zawartą między wartościami ciężarów cząsteczkowych znanych substancji, to stanowi on średnią arytmetyczną otrzymanych wartości, jeżeli zaś wyznaczany ciężar cząsteczkowy jest większy lub mniejszy od znanych wartości ciężarów cząsteczkowych, stosuje się dodatnią lub ujemną korektę określonego ciężaru cząsteczkowego, a mianowicie wysokości, wzajemnego stosunku obliczonych różnic ciężaru cząsteczkowego znanej substancji, po czym oblicza się średnią arytmetyczną skorygowanych wartości jako ciężar cząsteczkowy badanej substancji.

2. Przyrząd do stosowania sposobu według zastr. 1, **znamienny tym**, że przynajmniej dwa naczynia wagowe zawierają różne stężenia molowe związku wzorcowego o znanym ciężarze cząsteczkowym, zaś przynajmniej jedno naczynie wagowe zawiera substancję o wyznaczanym ciężarze cząsteczkowym, przy czym naczynia te są połączone w ten sposób ze zbiornikiem, że zbiornik ten łącznie z otwartymi naczyniami wagowymi tworzy wspólną przestrzeń poddawaną działaniu próżni.

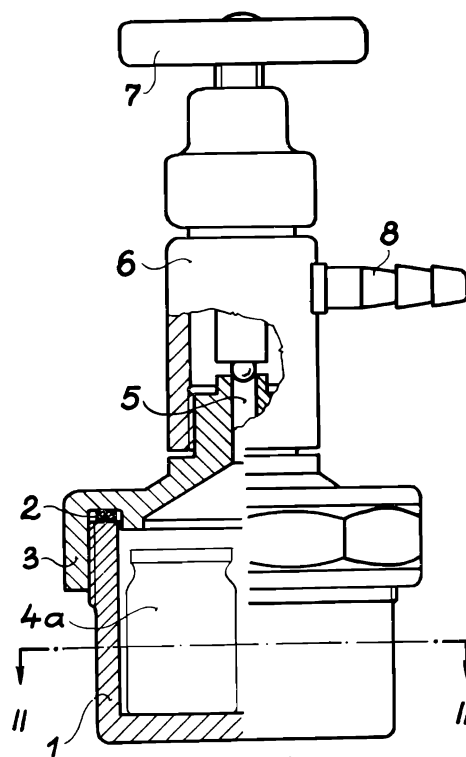


Fig. 1

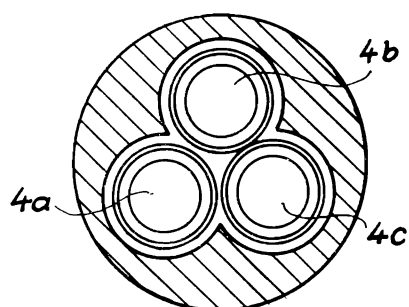


Fig. 2