

Природно-математички факултет
Радна заједница за научни послови

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ

Примљено:	2. VII. 1984.
Орг. јед.	Број
03	10/27

MOLNAR GABOR GIZELA

МЕТОДИ ОДРЕДИВАЊА РЕЛАТИВНЕ
МОЛЕКУЛСКЕ МАСЕ

- ДИПЛОМСКИ РАД -

NOVI SAD
1984.

Zahvaljujem se dr Beli
Ribaru na pruženoj temi
i pomoći pri izradi
ovog diplomskog rada.

ODREDJIVANJE RELATIVNIH MOLEKULSKIH MASA

Relativna molekulska masa, ili skraćeno molekulska masa neke supstancije jednaka je zbiru relativnih masa atoma prisutnih u molekuli.

Relativna atomska masa elementa je srednja masa atoma normalne izotopske smeše elementa, izražena na skali na kojoj je relativna atomska masa ugljenikovog izotopa mase 12 jednaka 12,000000 jedinica.

Vrednosti relativnih atomskih masa elemenata objavljuje svake godine Komisija za atomske težine Internacionalne unije za čistu i primenjenu hemiju u obliku tablice "International Atomic Weights", u kojoj se nalazi ime, simbol, atomski broj i relativna atomska masa svih poznatih hemijskih elemenata.

Za odredjivanje relativnih molekulske mase postoje uglavnom dve mogućnosti. Jedna je da odredimo molekulsku masu gasovitih supstancija, ili supstancije koje se mogu pretvoriti u parno stanje, iz njihove gustine primenom jednačine stanja gasova. Druga je mogućnost da odredimo molekulsku masu supstancije koje se rastvaraju u pogodnom rastvaraču, pri čemu se snizuje pritisak para rastvora.

Metodi određivanja molekulske mase može se grupisati i po veličini molekulske mase. Razlikujemo metode koje se odnose na molekule do vrednosti 2000, dalje metode koje se odnose na molekule između vrednosti 2000 i 20.000, i metode koje se odnose na određivanje molekulske mase iznad vrednosti 20.000.

ODREĐIVANJE RELATIVNE MOLEKULSKE MASE GASOVA

Gustina gasa (ρ) uz određene uslove, temperature i pritiska je odnos mase (m) i zapremine (V) gasa uz iste uslove:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

gde je m masa gasa (u kg) a V je zapremina gasa (u m^3). Normalna gustina gasa odnosi se na normalne ili standardne okolnosti

i označava se sa S_N .

Broj molova određene mase gasa jednak je: $n=m/M$ odnosno

$$n=m/M = \text{kg/g/mol} = \text{mol}$$

gde je M molarna masa (kg/mol). Uvrstimo to u jednačinu stanja idealnog gasa, imamo:

$$pV=nRT$$

$$pV=(m/M)RT$$

$$M = \frac{mRT}{V_p}$$

$$[M] = \frac{[m]}{[V]} \frac{[R][T]}{[p]} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{(\text{m}^3\text{Pa}/\text{molK}) \text{K}}{\text{m}^3 \text{Pa}} = \text{kg/mol}$$

Kako je $m/V = S_N$, pri normalnim uslovima, iz prethodne jednačine proizlazi: $M = S_N \cdot 22,4136 \text{ kg/mol} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3$

Pošto je brojna vrednost molarne mase $M(\text{kg/mol})$ jednaka relativnoj molekulskoj masi, možemo pomoću prethodne jednačine doći do vrednosti za relativnu molekulsku masu gasa, ako su merenja obavljena u uslovima u kojima se gas vlada kao idealan gas. Zbog toga se relativna molekulska masa određuje iz tzv. granične gustine, koju dobijemo tako da gustinu gasa određujemo pri sve nižim pritiscima i konačno ekstrapoliramo na beskonačno mali pritisak.

ODREĐIVANJE RELATIVNE MOLEKULSKE MASE PARE

Mnoge tečne i čvrste supstancije možemo prevesti u paru ako je povišena temperatura ili snižen pritisak, pa zatim primenimo jednačinu stanja idealnog gasa za određivanje njihove molekulske mase iz gustine pare.

Kako se međutim para ne pokorava zakonu idealnog gasa (relativno niska temperatura, tj. nešto iznad tačke ključanja), to je dobivena vrednost za relativnu molekulsku masu samo približna. Zbog toga ta metoda i ne služi za određivanje relativnih molekulske masa direktno iz rezultata merenja. Postupa se tako, da se kvantitativnom hemijskom analizom odredi relativan odnos

elementa u ispitivanoj supstanciji. Iz poznate atomske mase elemenata izračuna se najjednostavnija formula, a odatle i odgovarajuća molarna masa.

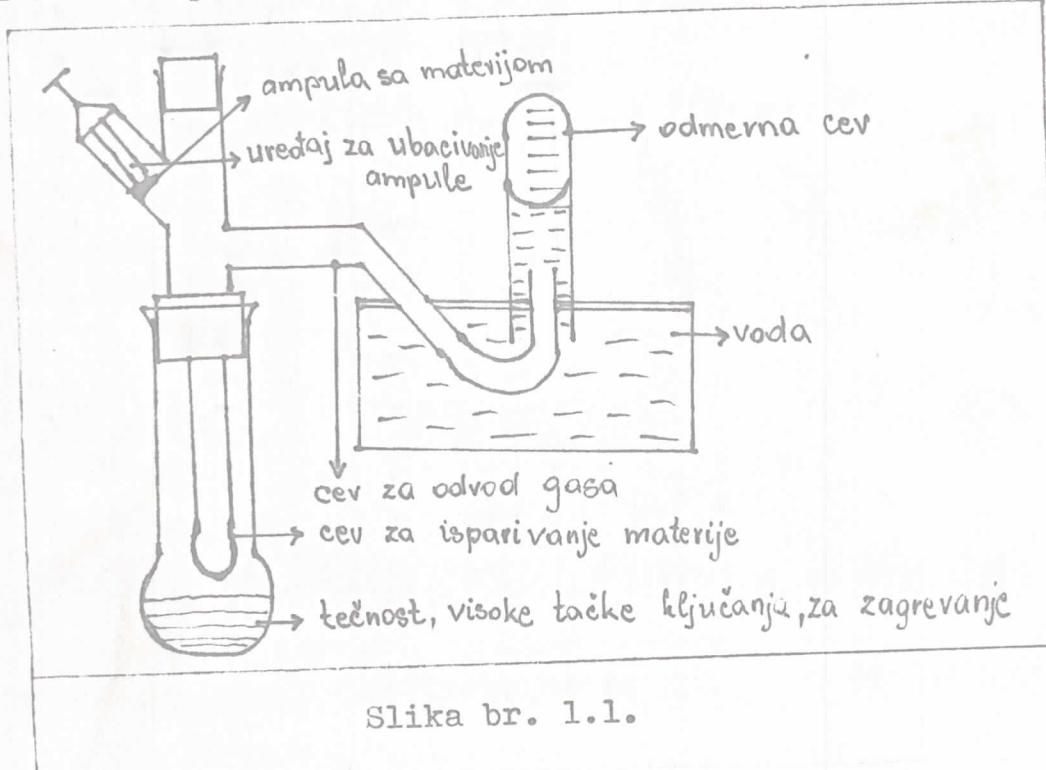
Na primer, za benzol (C_6H_6) je nađena najjednostavnija formula CH , te je molarna masa $13,019 \text{ kg/mol}$. Kako je eksperimentalno iz gustine benzolove pare nađeno da je molarna masa benzola približno 77 kg/mol , to je očito da je stvarna molarna masa benzola celobrojni umnožak molarne mase izračunate po najjednostavnijoj formuli. Dakle: $\frac{\text{približna molarna masa}}{\text{izračunata molarna masa}} = \frac{77 \text{ g/mol}}{13,019 \text{ g/mol}} = 5,6 \approx 6$

pa je molarna masa benzola celobrojni umnožak:

$$6 \cdot 13,019 \text{ g/mol} = 78,114 \text{ g/mol}.$$

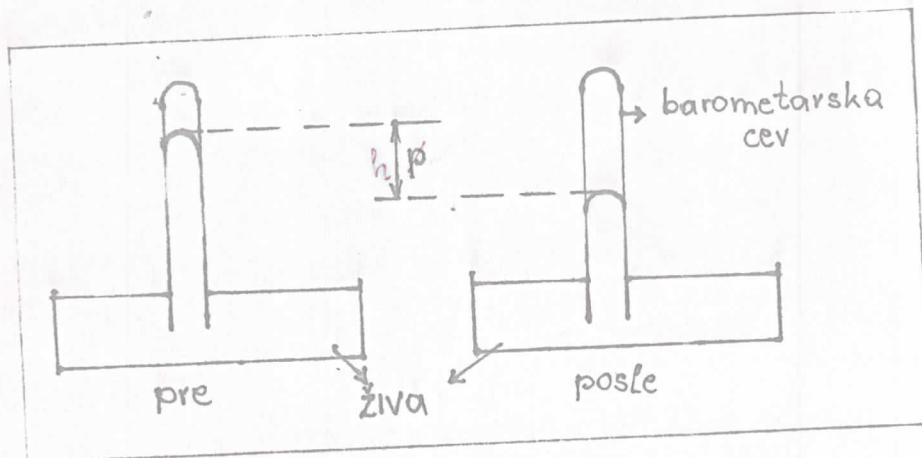
Drugim rečima formula benzola je C_6H_6 .

Za određivanje gustine pare najviše se upotrebljava metoda Victora Meyera. Određena masa supstancije ispari se u aparaturi V. Meyera (slika br. 1.1.), pri povišenoj temperaturi izmeri se zapremina vazduha koji je iz aparature istisnuo istu zapreminu pare V (litar). Onda je gustina pare $\rho = m/V$ merena pri temperaturi T [K] i pritisku vazduha p u Pa. Uvrstimo vrednost za m , V , T , p u jednačinu stanja idealnog gasa, dobijemo približnu molarnu masu ispitivane supstancije.



Slika br. 1.1.

Za lakše isparljive materije jednostavna je Hofmann-ova metoda. U barometarsku cev, ugura se određena količina supstancije mase m zatvorena u cevčicu vrlo tankih zidova. Cevčica sa supstancijom ispliva u vakumski prostor, razbije se i supstancija ispari. Pri tome se živin stub spusti za izvestan $\frac{mu}{visinu h}$ pritisak p . Ako je temperatura u barometarskoj cevi $T[K]$, a zapremina para u cevi iznad žive V , približna molarna masa supstancije izračuna se pomoću jednačine gasnog stanja idealnog gasa.



slika br. 1.2.
Hofmann-ova aparatura

ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE IZ RASTVORA

Francuski hemičar F.M.Raoult (Raul) našao je da je parcijalni pritisak pare rastvarača nad rastvorima manji od parcijalnog pritiska pare čistog rastvarača, i to parcijalni pritisak pare rastvarača nad razređenim rastvorom upravo je srazmeran molarnom udelu (koncentraciji rastvarača u rastvoru). Taj Raulov zakon možemo kvantitativno izraziti:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

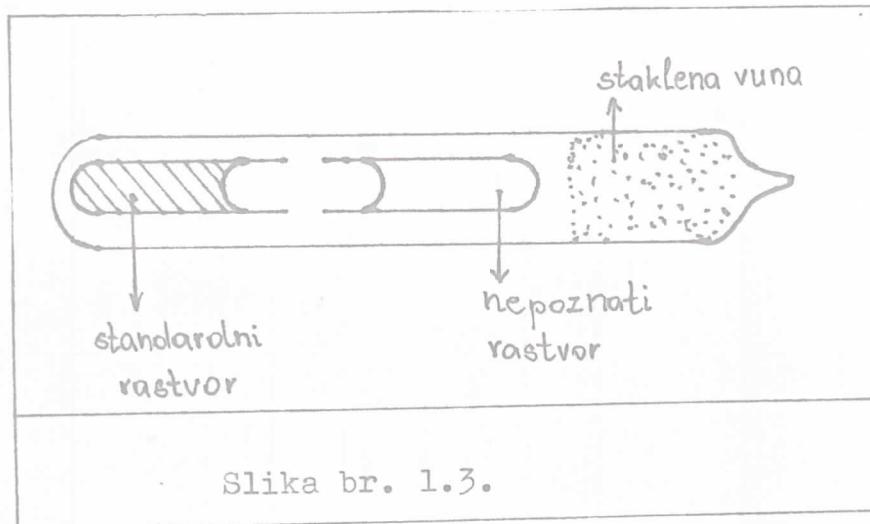
gde je p_1 parcijalni pritisak pare rastvarača nad rastvorom, p_1^0 je parcijalni pritisak pare čistog rastvarača, a x_1 je molni udeo rastvarača u rastvoru. Kako je molni udeo x_1 rastvarača u rastvoru manji od jedan (jer je suma molnih udela rastvorenih supstancija i rastvarača u rastvoru jednaka jedinici), onda je $p_1 < p_1^0$. To je i razumljivo jer pri smanjenoj koncentraciji (tj. broja molekula u jedinici zapreme) rastvarača u rastvoru ($x_1 < 1$), verovatnoća izlaženja molekula rastvarača iz tečne u gasovitu fazu (i obrnuto u stanje ravnoteže) manja nego kod čistog rastvarača i to upravo za x_1 puta.

Velikog je značaja indirektnih metoda na osnovu Raulovog zakona. Jedna je izotermska destilacija, koja predstavlja osnovu više metoda. Izotermska destilacija se sastoji u sledeće.

Napravi se sa istim rastvaračem dva rastvora različite molne koncentracije, pri čemu u zatvorenom sistemu pri stalnoj temperaturi, rastvarač iz rastvora manje koncentracije prelazi destilacijom u rastvor veće koncentracije.

-BARGEROV metod je veoma jednostavan. Destilacija se vrši sve dok molna koncentracija dva rastvora bude jednakna. Standardni i nepoznati rastvori su namešteni u dve kapilare. Obe su stavljene u jednu veću kapilaru koja se posle zatvorí (Slika br.1.3.). Povećanje ili smanjenje zapreme rastvora meri se pomoću pokretnog mikroskopa. Ako se koristi jedan niz standardnih rastvarača, na osnovu grafičkih interrelacija na zapreminu jednaku nuli, može se odrediti molaritet standardnog rastvora.

Druga mogućnost, složenija, je da sačekamo ravnotežu između rastvora nepoznate materije i standardnog rastvora, a zatim merimo zapremine rastvora.



U intervalu molekulske mase između 2000-20.000, za organske rastvarače koristi se dinamični metod kojom se postiže tačnost od 5-10%. Prati se brzina destilacije rastvarača u rastvoru merenjem promene zapreme. Eksperimentalno nađeno da je brzina destilacije upravo je srazmerna molskim razlomakom rastvorljivog materijala. Tako kalibracijom standardnog rastvora molekul-ska masa je jednostavno određena.

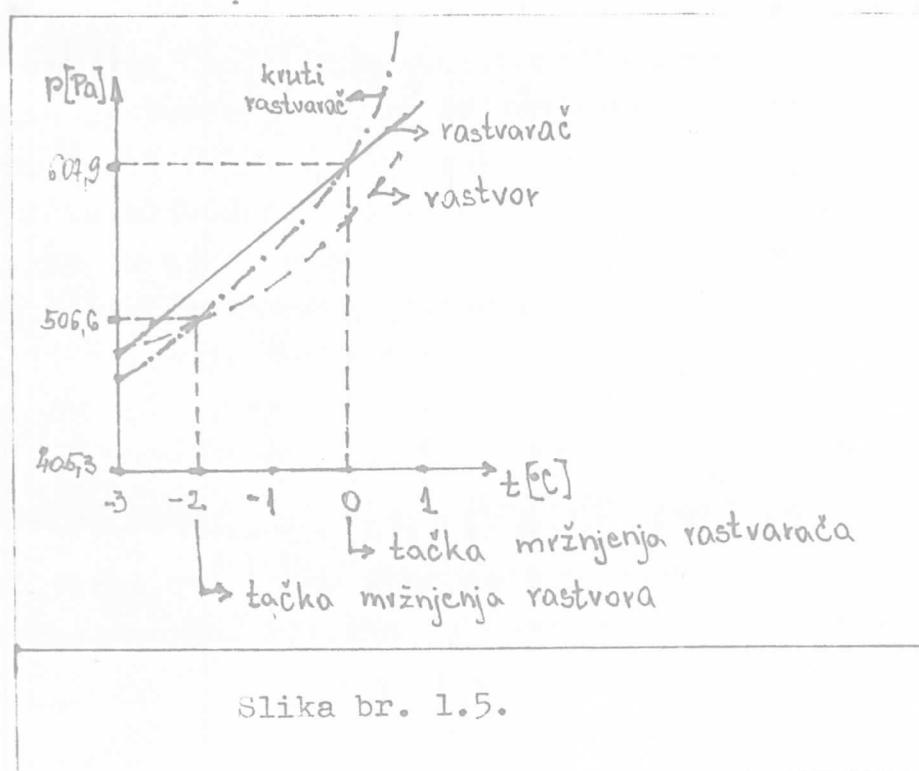
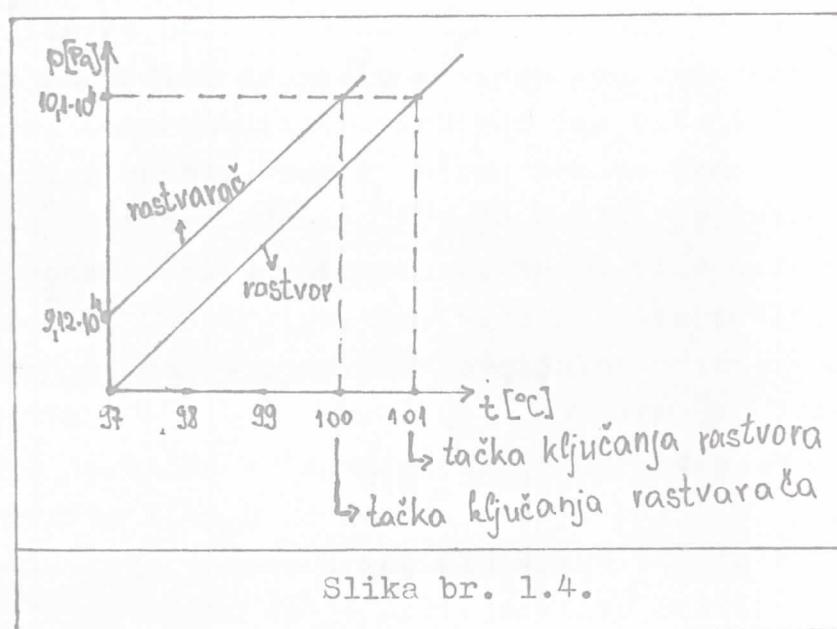
Kod ovih metoda dovoljna je veoma mala količina supstancije i jednostavna aparatura. Manja manja ovih metoda da je destilacija spora, potrebno nekoliko dana.

Jedna druga metoda koja je osnovana na razlici pritisaka para je sledeće: meri se povećanje temperature usled kondenzacije para rastvarača. To je osnova termoelektričnih metoda. To su empirijski metodi i treba ih kalibrirati. Promena temperaturе meri se termoelementima ili termistorima. Metod je značajan, jer može da se koristi i organski i voden rastvor. Malim količinama vrši se brzo merenje.

-Povišenje tačke ključanja i
sniženje tačke mržnjenja

Zbog smanjenog parcijalnog pritiska pare rastvarača nad rastvorom dolazi do sniženja tačke mržnjenja i povišenja tačke ključanja rastvora, što je takođe našao Raul. To se lepo vidi iz krive pritisaka pare čistog rastvarača i

rastvora, slika br. 1.4. i slika br. 1.5.



Razmotrimo te krive u blizini tačke mržnjenja i tačke ključanja. Zbog smanjenog parcijalnog pritiska pare rastvarača nad rastvorom, jest kriva pritisaka pare rastvora ispod krive pritiska pare čistog rastvarača.

Tačka ključanja je ona temperatura kod koje je pritisak pare 101325 Pa , tj. to je temperatura koja odgovara tački u kojoj kriva pritisaka pare seče horizontalu koja odgovara pritisku od 101325 Pa . Vidimo da je to secište kod rastvora pomaknuto prema višoj temperaturi tj. rastvor ima višu tačku ključanja od čistog rastvarača. Drugim rečima što je manja koncentracija rastvarača u rastvoru odnosno što je manja verovatnoća prelaza molekula rastvarača u parnu fazu, to se više molekulama mora dovesti toplotnu energiju, tj. više se mora povisiti temperaturu rastvora, da se postigne parcijalni pritisak molekula od 101325 Pa .

Analogno je tačka mržnjenja ona temperatura (kod koje su tečna i čvrsta faza u ravnoteži, tj. parcijalni pritisci para su im isti) koja odgovara secištu krive pritiska pare tečne i čvrste faze. Vidimo da je secište krive pritiska pare rastvora i čvrstog rastvarača pomaknuto prema nižim temperaturama tj. rastvor ima nižu tačku mržnjenja od čistog rastvarača.

Prema tome, iz Raulovog zakona proizlazi da je sniženje pritisaka pare rastvarača upravo je srazmerna molnom udelu rastvorene supstance (x_2). Kako su sniženje tačke mržnjenja i povišenje tačke ključanja srazmerni sniženju pritisaka pare rastvarača, tako su i sniženje tačke mržnjenja i povišenje tačke ključanja upravo srazmerna molnom udelu rastvorene supstance. Označimo li sniženje tačke mržnjenja ili povišenje tačke ključanja sa ΔT , imamo odnos:

$$\Delta T = K \cdot x_2$$

Ako je količina otopljene supstance vrlo mala u odnosu prema količini rastvarača, tj. ako je rastvor vrlo razređen onda je

$$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \approx n_2 / n_1$$

Odatle je :

$$x_2 = (m_2 / M_2) / (m_1 / M_1)$$

jednačinu

Podelimo levu stranu ovog izraza sa M_1 , dobijemo izraz:

$$x_2 / M_1 = (m_2 / M_2) / m_1$$

tj. broj molova otopljenje supstance u jednom ^{Kg} gramu rastvarača jednak je x_2/M_1 . Prema tome je broj molova otopljenje supstance u 1 kg rastvarača, tj. molalitet (m) jednak: $m = x_2/M_1$

Uvrstimo li to u prvobitni izraz, dobijemo:

$$\Delta T = K' M_1 m$$

Za određeni rastvarač M_1 je konstanta pa imamo:

$$\Delta T = Km \text{ gde je } K = \Delta T/m \text{ konstanta,}$$

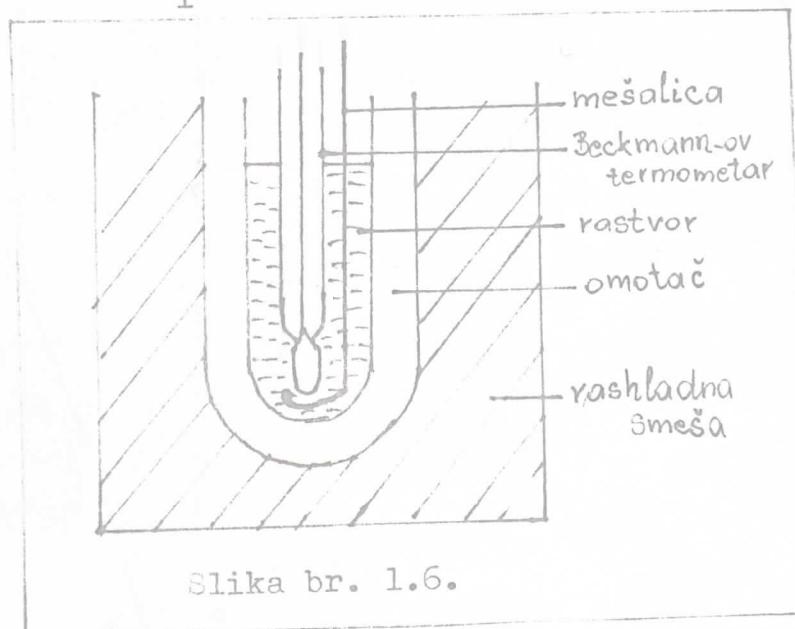
tj. sniženje tačke mržnjenja, odnosno povišenje tačke ključanja koje daje 1 mol supstance rastvorene u 1 kg rastvarača, tzv. molalno sniženje tačke mržnjenja, odnosno molalno povišenje tačke ključanja.

Kako je $m = (m_2/M_2)/m_1$ to iz odnosa $\Delta T = Km$ dobijemo da je molna masa (M_2) odnosno relativna molekulska masa rastvorene supstance jednak:

$$M_2 = (Km_2)/(\Delta T m_1)$$

$$[M_2] = \frac{[K] \cdot [m_2]}{[T] \cdot [m_1]} = \frac{K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{K} \cdot \text{kg}} \text{ kg/mol}$$

Znamo li, dakle konstantu K za određeni rastvarač možemo iz eksperimentalno dobivenog sniženja tačke mržnjenja ili povišenja tačke ključanja (ΔT) odrediti molnu masu (M_2), odnosno relativnu molekulsку masu ispitivane supstance otapanjem m_2 kg supstance u m_1 kg rastvora.



Kod metoda smanjenja tačke mržnjenja korišćena je Beckmann-ova aparatura (slika br. 1.6.).

Merimo tačku mržnjenja rastvarača, dodajemo poznate količine supstancije i odredimo tačku mržnjenja rastvora. Dodavanje supstancije ponovimo nekoliko puta.

Postignuta tačnost kod ovog metoda oko 2%.

Metod smanjenje tačke mržnjenja u intervalu molekulske mase 2000-20.000, retko se koristi, jer ima mogućnosti za stvaranje čvrstih rastvora.

Metod povećanje tačke ključanja se koristi u spomenutom intervalu, ali sa mnogo osetljivijom aparaturom.

-Osmotski pritisak

Može se dokazati, da osmotski pritisak (Π) nekog idealnog rastvora i molski razlomak (x) rastvorljivog materijala imaju sledeću zavisnost:

$$\Pi V_0 = -RT \ln(1-x)$$

gde je : R-gasna konstanta

T-absolutna temperatura

V_0 -molska zapremina rastvarača

U razređenim rastvorima ovo se može izraziti i sa Van't Hoff-ovim zakonom:

$$\Pi / c = RT/M$$

gde je c koncentracija u $[g/m^3]$ materije molske mase M.
Eksperimentalno je tako nađeno da u polimer rastvorima odnos Π/c zavisi od c i za to se koristi sledeća jednačina:

$$\Pi/c = RT/M + Bc + Cc^2 + \dots$$

gde B i C takozvani virijalni koeficijenti, prvi, drugi, itd. Osmotski pritisak u vrlo razređenim rastvorima polimera sa velikim molekulama nikad nije veći od nekoliko cm visine stuba rastvarača, i zato sa pomerljivim mikroskopom moguće je neposredno meriti. Neki tipičan osmometar je takav uređaj gde je polupropustljivim membranom razdvojen rastvor od rastvarača, i za merenje pritiska služe kapilari.

Ova metoda služi za određivanje velike molekulske mase, iznad vrednosti 20.000.

b.) Ekstrapolacioni metod.

Za svaki model $P_0=1$, na osnovu toga gornja jednačina dobiće oblik: $Kc/R_o = 1/\bar{M}_w + 2Bc/RT$

Tako, određivanjem R_o , \bar{M}_w može se izračunati bez poznavanja molekulskog modela. Direktnim merenjem ne može se R_o odrediti, ali pri odgovarajućim malim uglovima ekstrapolacijom možemo odrediti.

-Istraživanje hemijske ili spektroskopske funkcionalne grupe.

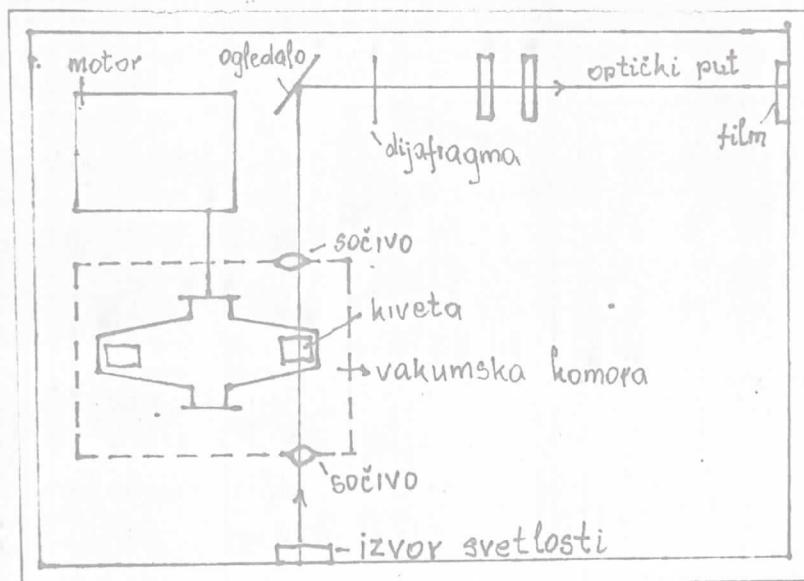
Organska jedinjenja sadrže karakteristične funkcionalne grupe, i često se može naći odgovarajući reagent koji specifično reaguje sa ovim grupama. Ako je poznat broj grupa (f), u tim molekulima, poznata težina supstance (w), broj molova specifičnog reagenta (R_{eq}), može da se odredi molekulska masa tj. $M = wf/R_{eq}$

Pri idealnim uslovima ova metoda je tačna, međutim ima dosta ograničenja.

-Ultracentrifugalni metod.

Koristi se jednostavna velikobrzinska centrifuga, gde se javlja polje sile koja je dovoljno velika da deluje na molekule. Na slici br. 1.7. se nalazi šematski prikaz ultracentrifugalnog uređaja. U toj aparaturi elektromotor obezbeđuje rotacionu brzinu od 60.000 obrt./min.

Prvobitno je ovaj metod razvijen za polimere sa velikim molekulskim masama.



Slika br. 1.7.

1. Brzina taloženja.

Brzina kretanja rastvorljivog materijala se izražava sa koeficijentom taloženja (S) i za rastvorljivog materijala molske mase M , važi jednačina:

$$M = RST / (1 - \bar{v} \zeta) D$$

gde je

R -gasna konstanta

T -apsolutna temperatura

\bar{v} -parcijalna zapremina rastvorljivog materijala

ζ -gustina rastvora

D -difuzioni koeficijent

Koeficijent taloženja iskazuje se kao jedinična brzina usled delovanja jedinične polje sile na rastvorljivog materijala.

$$S = \left(\frac{dx}{dt} \right) / w^2 x = \left(\frac{\omega}{dt} \ln x \right) / w^2$$

gde je x pređeni put u [cm] za t sekundi w [rad/s] ugaona brzina.

2. Ravnoteža taloženja.

Ako je c_1 c_2 ravnotežna koncentracija na udaljenosti x_1 i x_2 od ose rotacije, rastvorljivog materijala molske mase M , onda

$$M = \frac{2RT \ln c_2/c_1}{(1-\bar{v}\rho) \cdot w^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

gde su oznake iste kao kod prethodne jednačine.

Napomena: vreme postizanja ravnoteže je obrnuto proporcionalno sa molekulskom masom i zato kod nekih polimera može potrajati i 2-3 nedelje.

3. Pseudo ravnoteža.

Novi eksperimentalni metod je takav, da se molekulska masa određuje iz merenja približavajući ravnoteži. To je pseudo ravnotežni metod. Za vreme rada ultracentrifuge promenu koncentracije u kiveti meri se optičkim putem na tri načina.

a.) apsorpcioni metod,

gde se izabere talasna dužina takva, da rastvoren material jače apsorbuje nego rastvarač.

b.) Schlieren metod,

kod ovog metoda gradijent indeksa prelamanja registruje se na fotoploči.

c.) interferentni metod,

gde se koristi Rayleigh-ov interferometar.

Taj metod odlično se koristi u intervalu molekulske mase do vrednosti 20.000.

-V i s k o z i m e t r i j a

Viskozimetrija je najjednostavniji način određivanja velike molekulske mase polimera.

Veoma je važna veličina specifična viskoznost

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = (\eta_c - \eta_0) / \eta_0$$

η_{rel} - relativna viskoznost

η_c - apsolutna viskoznost rastvora koncentracije c

η_0 - apsolutna viskoznost rastvarača

Odnos η_{sp}/c zove se broj viskoznosti i zavisi od koncentracije.

Ako se rastvor razređiva do beskonačnosti, ekstrapolacijom određuje se unutrašnja viskoznost η

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

Staudinger je prvi odredio empirijski sledeću zavisnost:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

gde je α konstanta i zavisi od oblika molekula, a K je karakteristična za sistem polimer-rastvarač.

-E l e k t r o n m i k r o s k o p i c m e t o d

Moć razlaganja modernih elektronskih mikroskopa je oko $0,5$ nm. Ovakvim mikroskopima jednostavno se može ispitivati molekuli molekulske mase 10^6 kao što su virusi.

Ako su pojedinačni polimer molekuli vidljivi, molekulski ras datog materijala određena je na osnovu broja molekula i gustine.

ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE POMOĆU MASENOG
SPEKTROGRAFA

Aparatura koja služi za merenje mase ioniziranih atoma i molekula naziva se spektrografom ili spektrometrom masa, jer rastavlja čestice različitih masa u njihovoј smeši analogno kao što rastavlja prizma spektroskopa belu svetlost na spektar.

U razvoj te aparature, vrlo važne za fiziku i hemiju, učestvovali su J.J. Thomson, F.W. Aston i A.J. Dempster.

Maseni spektrometar zasniva se na činjenici, da se nanelektrisana čestica kada uđe u magnetsko polje čiji je smer normalan na smer kretanja čestice, kreće po kružnoj putanji. Pri tome je centripetalna sila (F_c) upravo je u ravnoteži sa silom magnetnog polja (F_m):

$$F_c = F_m$$

Centripetalna sila je: $F_c = mv^2/r$

pri čemu je m masa čestice, r radijus kružne putanje i v brzina čestice.

Sila magnetnog polja data je jednačinom:

$$F_m = Bqv$$

gde je B magnetna indukcija a q je nanelektrisanje čestice.

Odatle je: $mv^2/r = Bqv$ odavde $r = mv/(Bq)$

Prema tome, ako je brzina nanelektrisane čestice stalna i ako je stalna magnetna indukcija, imamo:

$$r = \text{konstanta} \cdot m/q$$

tj. radijus kružne putanje nanelektrisane čestice upravo je srazmeran masi čestice a obrnuto je srazmeran nanelektrisanju čestice. Ako su i čestice istog nanelektrisanja izlazi da:

$$r = \text{konstanta} \cdot m$$

tj. radijus kružne putanje čestice upravo je srazmeran masi. Znači da se mase čestica istog nanelektrisanja iznose kao odgovarajući radijusi njihovih putanja:

$$m_1:m_2:m_3 \dots = r_1:r_2:r_3 \dots$$

Prema tome relativne mase čestica istog nanelektrisanja mogu se odrediti iz radijusa putanja tih čestica u magnetnom polju. Na tome se osniva određivanje relativnih atomskih masa spektrometrom masa.

Da bi se mogao primeniti taj jednostavan odnos za određivanje relativnih atomskih masa, maseni spektrometar sastoji se od ovih glavnih delova: izvor jona, odabirača jona iste brzine, konstantnog magnetnog polja i detektora jona.

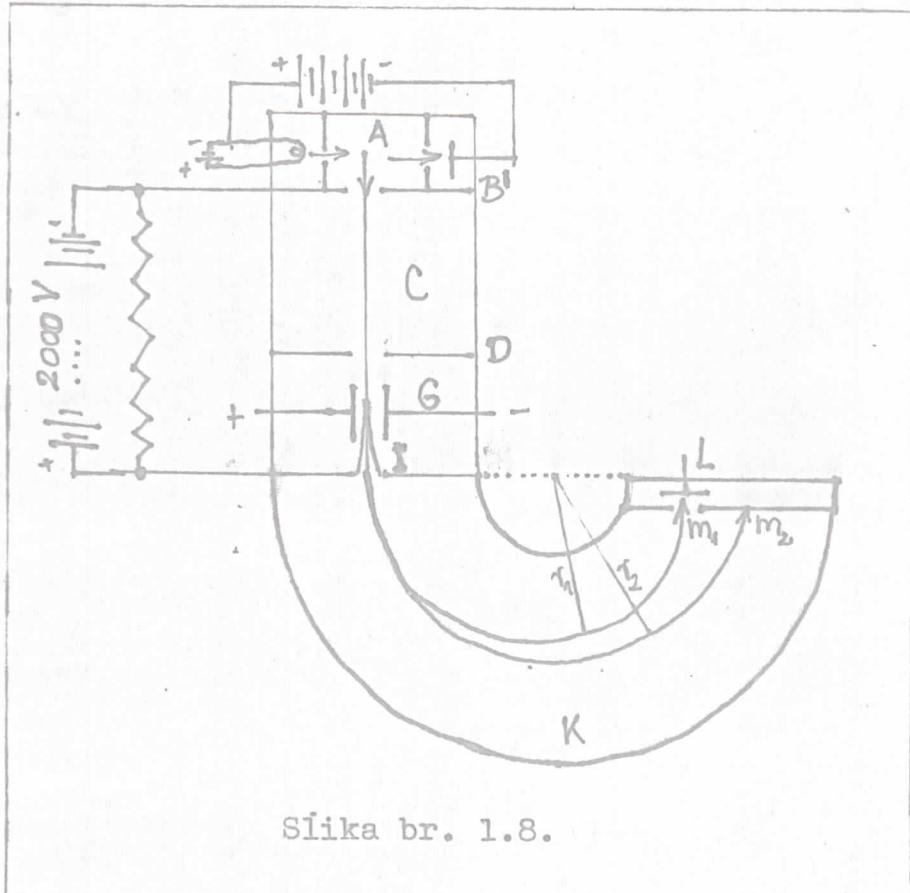
Joni nastaju u izvoru jona A (slika br.1.8.) iz istraživane supstancije u gasovitom stanju električnim pražnjjenjem ili bombardiranjem atoma ili molekula elektronima iz usijane volframove niti. Joni različite mase, nanelektrisanja i brzine prolaze najpre kroz otvor B, ulaze u prostor C, gde se ubrzaju u električnom polju, a zatim prolaze kroz otvor D u odabirač brzine G. On se sastoji od električnog kondenzatora i magneta tako da je magnetsko polje normalno na električno polje. Kada je sila električnog polja ($F_e = Eq$, gde je E jačina električnog polja) jednaka sili magnetnog polja ($F_m = Bqv$):

$$Eq=Bqv$$

onda kroz otvor I mogu proći samo oni joni koji imaju istu brzinu, i to jednaku: $v=E/B$

Na taj način joni iste brzine a različite mase (i različitog naboja), prolaze kroz magnetsko polje K kružnim putanjama kojih se radijusi odnose kao njihove mase. Radijusi putanja odredi se pomicanjem detektora jona ili sakupljača (kolektora) jona L. Kada joni iste mase padnu na kolektor, njihovi naboji daju na visokoomskom otporniku određen električni napon, koji zavisi od broja jona, tj. od obilnosti jona te mase u smeši jona. Napon se pojačava i registrira na papiru električnog pisala.

Da dobijemo relativne mase s obzirom na standard tj. izotop ugljenika mase 12 (^{12}C), potrebno je u spektrometru masa istodobno odrediti radijuse putanja izotopa prirodnog ugljenika ^{12}C i ^{13}C . Iz odnosa radijusa putanja dobije se odnos masa



Slika br. 1.8.

istraživanih jona prema ^{12}C .

Umesto pomicanja kolektora jona L može se raditi i sa nepomičnim kolektorom i nameštati jakost električnog polja za ubrzavanje jona C, akcelerirajući napon, tako da svaka putanja jona određene mase padne na kolektor L kod određenog napona.

Kako je akcelerirajući napon obrnuto proporcionalan masi jona, to se iz odnosa ubrzavajućih napona za standard i ispitivanu masu dobije odnos njihovih masa. Naime, ako je akcelerirajući napon U, onda ion naielktrisanja q dobije energiju qU, koja se pretvara u kinetičku energiju jona:

$$qU = mv^2/2$$

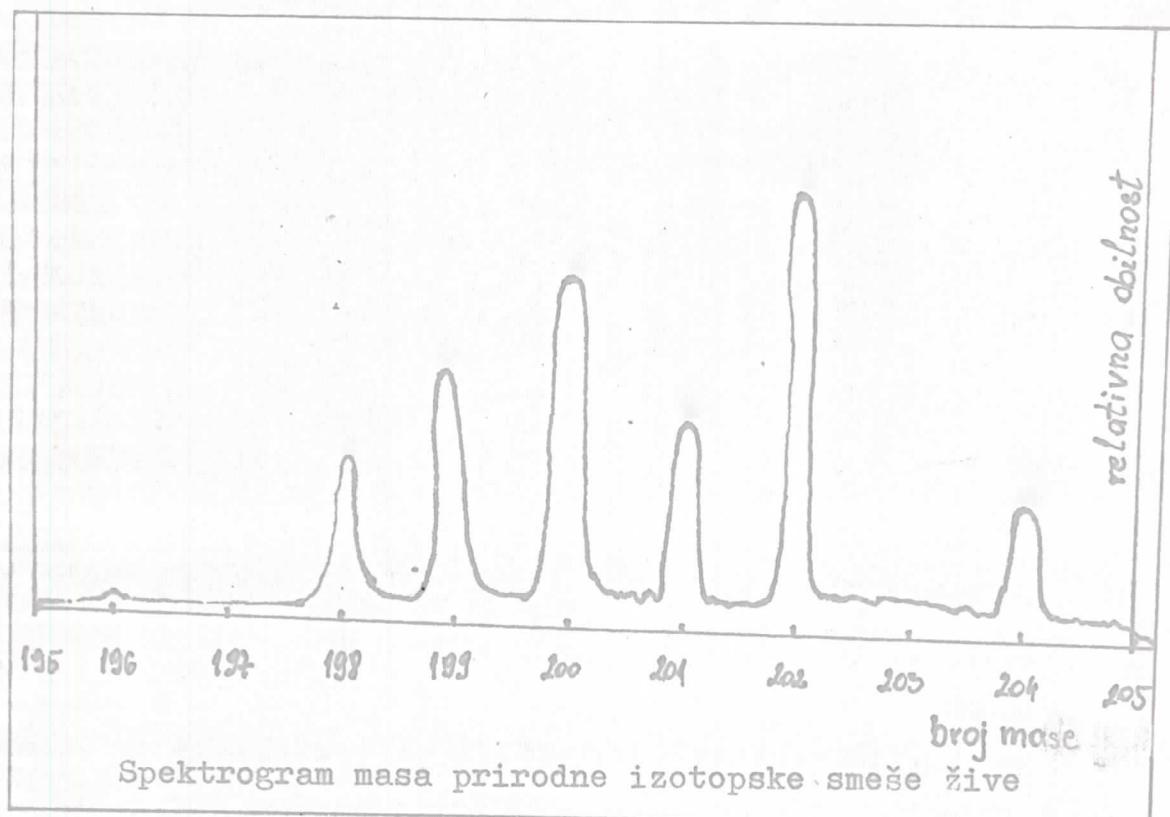
Odatle je brzina jona u akcelerirajućem električnom polju

$$v = (2qU/m)^{1/2}$$

Uvrstimo li to u jednačinu $r = mv/(Bq)$ dobijemo:

$$m = qB^2 r^2 / 2U$$

tj. pri stalnoj gustini magnetne indukcije B i stalnom položaju kolektora jona, tj. pri stalmom radijusu putanje r , mase jona određenog nanelektrisanja q odnose se obrnuto kao akcelerirajući naponi U .



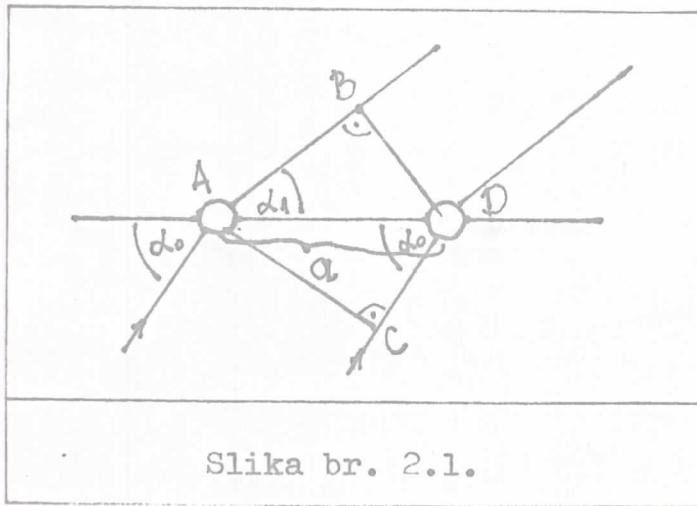
ODREDJIVANJE MOLEKULSKE MASE PRIMENOM
DIFRAKCIJE RENTGENSKIH ZRAKA

Pomoću difrakcije rentgenskih zraka mogu dobiti dimenzije jedinične čelije kristala nekog hemijskog jedinjenja ili elementa. Izračunamo li iz dobivenih dimenzija zapreminu jedinične čelije, i tu zapreminu pomnožimo sa Avogadrovim brojem, i poznatom gustinom kristala, dobijemo masu atoma u molu jediničnih čelija. Nalazi li se u jediničnoj čeliji samo jedan atom, predstavlja nam masa atoma u molu jediničnih čelija molnu masu dotičnog jedinjenja odnosno elementa. Nalazi li se u jediničnoj čeliji više atoma, dobijemo celobrojni umnožak molne mase.

DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA KRISTALNOJ REŠETKI

Prostorna raspodela materijalnih čestica (atoma, jona) u kristalu predstavlja strukturu kristala. Kristalna rešetka predstavlja jedno beskonačno periodično prostranstvo. S obzirom da su razmaci između identičnih tačaka u kristalnoj rešetki reda veličine talasne dužine X-zraka, doći će do difrakcije X-zraka na kristalu koju je 1912. godine otkrio Max von Laue.

Da bi došlo do pozitivne interferencije zraka koji difraktuju, njihova putna razlika treba da je jednak celobrojnom umnošku talasne dužine upadnih zraka.



Slika br. 2.1.

Na slici br.2.1. vidimo da snop paralelnih monohromatskih X-zraka talasne dužine λ pada na jedan niz atoma sa određenim translacionim periodima a . Snop pada na niz pod uglom α_0 , a difraktovani talas n -tog reda zaklapa sa nizom ugao α_1 .

Na osnovu slike br. 2.1. možemo izvoditi Laueov uslov za pozitivnu interferenciju na čvornom nizu.

$$\overline{AB}-\overline{CD}=n\lambda$$

$$n=(0,1,2,\dots)$$

$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_0) = n\lambda$$

On se može generisati na trodimenzionalno prostranstvo:

$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_0) = n\lambda$$

$$b(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_0) = p\lambda$$

$$c(\cos\alpha_3 - \cos\alpha_0) = q\lambda$$

Geometrijska interpretacija ovih triju jednačina su tri familije konusa, čije se ose poklapaju sa pravcima perioda rešetke: a , b i c . Kada su konusi razmaknuti, interferencija je negativna i nema difrakcije pa se samo duž njihove zajedničke izvodnice postiže pozitivna interferencija.

BRAGG-OVA JEDNAČINA

Uslov difrakcije X-zraka na kristalnoj rešetki na osnovu refleksije dali su otac i sin Bragg. Prema Bragg-ovoj interpretaciji difrakcionih pojava kod rentgenskih zraka na kristalima, ove pojave se mogu posmatrati kao refleksija X-zraka na nizu paralelnih mrežnih ravni. Može se izračunati pod kojim uslovom će se reflektovati rentgenski zraci sa paralelnih mrežnih ravni odstojanja d .

Sa slike br. 2.2. zrak 1 reflektuje se u gornje mrežne ravni u tački C, a deo zraka 2 sa druge mrežne ravni u tački B. Zraci 1 i 2 su u fazi u ravni AC. U tački C gde se sastaju zraci 1 i 2 postoji fazna razlika između zraka jednaka razlici puteva zraka 1 i 2. To je razlika $AB + BC$.

$$\cos(180 - 2\alpha) = AB/BC$$

$$\sin \alpha = d/BC$$

$$BC = d/\sin \alpha$$

$$AB = BC \cos(180 - 2\alpha)$$

$$AB = \cos(180 - 2\alpha) d / \sin \alpha$$

$$\cos(180 - 2\alpha) = -\cos 2\alpha$$

$$AB + BC = -\cos 2\alpha \cdot d / \sin \alpha + d / \sin \alpha$$

$$AB + BC = d(1 - \cos 2\alpha) / \sin \alpha$$

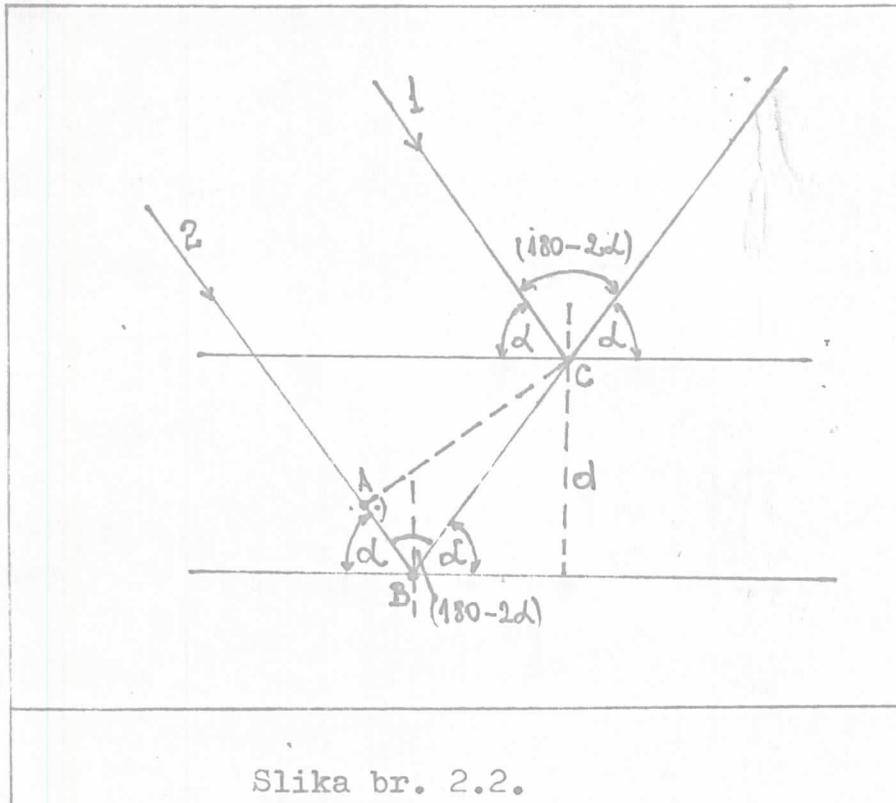
$$1 - \cos 2\alpha = 2 \sin^2 \alpha$$

$$AB + BC = d 2 \sin^2 \alpha / \sin \alpha$$

$$AB + BC = 2d \sin \alpha$$

Ako je putna razlika $AB + BC$ jednaka celobrojnom umnošku talase dužine tada dolazi do pojačavanja reflektovanih zraka, tj.

$$n\lambda = 2d \sin \alpha$$



Slika br. 2.2.

Dobili smo uslov selektivne refleksije u zavisnosti od d , talasne dužine i n odnosno reda refleksije.

Bragg-ova jednačina nam omogućuje da dobijemo strogo monohromatsko zračenje. Naime iz mnoštva talasnih dužina koja padnu na mrežnu ravan, samo ona će se reflektovati koja zadovoljavaju Bragg-ovu jednačinu.

EKSPERIMENTALNE DIFRAKCIJONE METODE

Postoje dve principijelne različite grupe metoda za dobijanje difrakcione slike rentgenskog zračenja koje je prošlo kroz monokristal: Laue-ova metoda i metoda obrtanja. Laue-ova metoda koristi beli spektar X zraka za difraciju na nepokretnom kristalu. Metoda obrtnog kristala koristi monohromatsko X-zračenja usmereno na monokristal, koji se obrće oko pravca paralelnog sa jednom od kristalografskih osa, a može se podeliti na metode:

- a.) obrtanje kristala pri nepokretnom filmu (rotaciona metoda)
- b.) metoda razvlačenja slojnih linija pri čemu se istovremeno sa obrtanjem kristala translatorno pomera i kaseta sa filmom (Weissenberg-ova metoda).

ODREĐIVANJE PERIODA ELEMENTARNE ĆELIJE

Elementarna ćelija je najmanji deo prostora koji se ponavlja periodično kroz kristal (pri translaciji u sve tri dimenzije). Za određivanje parametara elementarne ćelije koristimo difrakcione snimke monokristala.

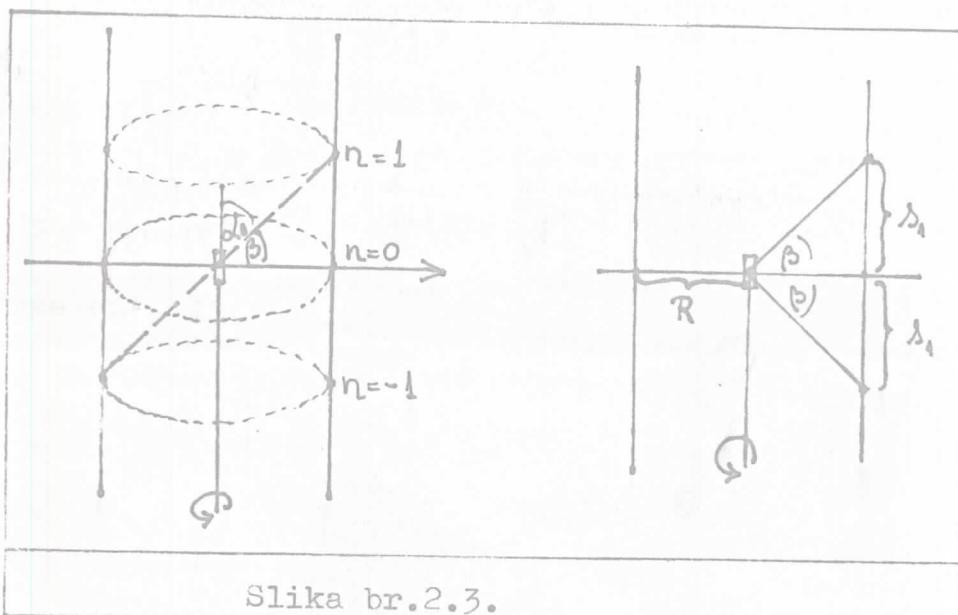
Razmotrimo sada jednu od Laue-ovih jednačina, recimo prvu, za slučaj kada je $\alpha = 90^\circ$.

$$n\lambda = a(\cos \alpha_1 - \cos 90)$$

$$a = \frac{n\lambda}{\cos \alpha_1}$$

Ovaj slučaj imamo kada je osa obrtanja paralelna a osi. Ugao α_1 je ustvari ugao između zraka koji prave zacrnjenje na prvoj

slojnoj liniji i ose kristala.



SA slike br.2.3.

$$\beta = 90 - \alpha_1$$

$$\alpha_1 = 90 - \beta$$

$$\tan \beta = \frac{S_1}{R}$$

$$a = \frac{n\lambda}{\sin \beta}$$

$$\cos \alpha_1 = \sin \beta$$

Radi tačnijeg merenja možemo meriti rastojanja između prve slojne linije ispod i iznad ekvatora. To rastojanje je $2s_1$.

$$\tan \beta = \frac{2s_1}{2R} \rightarrow \beta = \arctan \frac{2s_1}{2R}$$

Iz prvog Laue-ovog uslova

$$a = \frac{n\lambda}{\cos \alpha_1} = \frac{n\lambda}{\sin \beta}$$

$$a = \frac{n\lambda}{\sin(\arctan \frac{2s_1}{2R})}$$

Analogne obrasce imamo za b i c osu:

$$b = \frac{p\lambda}{\sin(\arctg \frac{2s_2}{2R})}$$

$$c = \frac{q\lambda}{\sin(\arctg \frac{2s_3}{2R})}$$

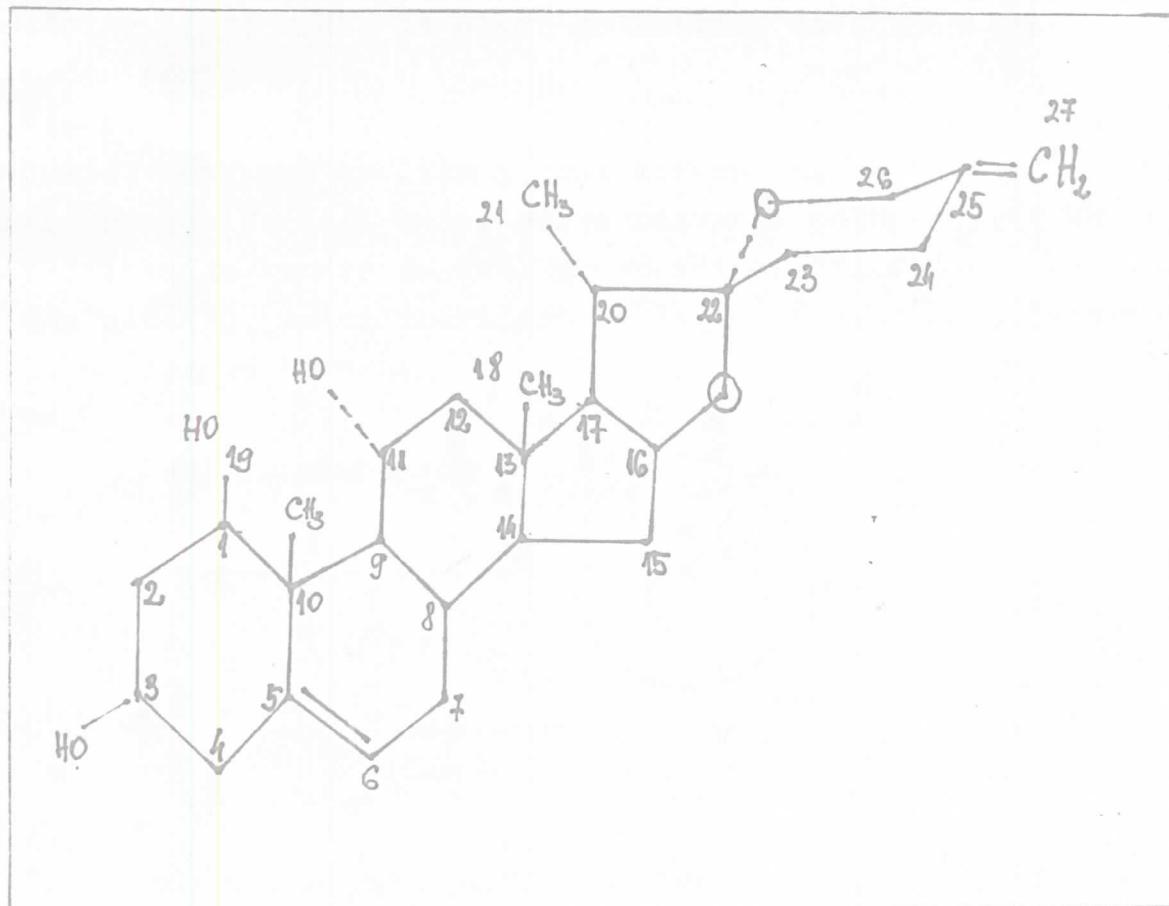
Za vrednosti s uzimaju se one vrednosti koje su izmerene između slojnih linija na filmu koji je snimljen oko odgovarajuće ose. Naime, postoji tri filma i svaki od njih je snimljen oko jedne ose kristala.

EKSPERIMENTALNI DEO

PRIPREMA KRISTALA ZA SNIMANJE

Kristal steroidni sapogenol, potiče iz Beogradskog Farmaceutskog Fakulteta. Kristalizaciju izvršio je asistent tog fakulteta Vladimirov Sote. Doneto je na našem institutu radi istraživanja kristalnu strukturu i za određivanje molekulsku masu. Sa kristalom priložena je strukturna i bruto formula, tog hemijskog jedinjenja, koje ima tačan naziv: spirost-5,25(27)-dien- $\beta,3\beta,11\alpha$ -triol.

Bruto formula je: $C_{27}H_{40}O_5$



-Strukturna formula steroidnog sapogenola-

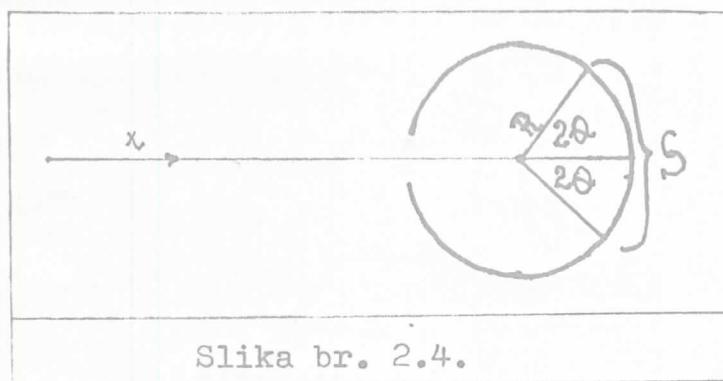
$$R = \frac{y_0 \cdot S}{2\pi\theta}$$

BAŽDARENJE KAMERE

Pri snimanju koristili smo kameru cilindričnog oblika. Kamera se postavlja tako da okružuje goniometarsku glavu, na kojoj je kristal. U kameru se stavlja film u crnom zaštitnom kovertu. Na jednom mestu na kameri načinjen je otvor, u koji se stavlja kolimator. Nasuprot kolimatoru namešten je skupljač, koji apsorbuje nedifraktovane X zrake. Kamera se stavlja na specijalno postolje, i to tako, da otvor kolimatore dođe tačno naspram prozora rentgena.

Kamera u koju stavljamo film ima fabrički određen poluprečnik. Međutim, sobzirom da film i crni koverat imaju izvesnu debljinu, potrebno je izvršiti tačno proračunavanje poluprečnika kamere.

Kalibracija kamere se vrši preko snimka kristalnog praha. U tom slučaju, na cilindričnom zaklonu refleksi ćemo imati u obliku preseka konusa.



Slika br. 2.4.

Ugao između upadnog i difraktovanog zraka je 2θ , što znači da će ugao između dijametralno suprotnih izvodnica difrakcionog konusa biti 4θ . Očita je proporcija sa slike br. 2.4. :

$$360 : 2\pi\theta = 4\theta : S$$

$$2\pi\theta = \frac{360 \cdot S}{4\theta}$$

$$R = \frac{90 \cdot S}{2\pi\theta}$$

S je rastojanje između dve simetrične linije u odnosu na centar filma.

R je poluprečnik kamere.

S obzirom da su karakteristike praha sa kojim baždarimo kameru unapred poznate tj. zna se tačno za svaku liniju ugao θ , treba jedino izmeriti rastojanje S, uvrstiti u formulu odgovarajuće θ i tako dobijamo tačan poluprečnik kamere.

Za odgovarajuća rastojanja, uglove θ direktno se može čitati iz sledeće literature:

SUPPLEMENTARY SET FOR GONIOMETER PW 1050/25

DA bi se dobila što tačnija vrednost za R potrebno je izvršiti što više merenja pa tražiti srednju vrednost.

ORIJENTACIJA KRISTALA

Da bi dobili uspešne difrakcione slike monokristala potrebno je dobro orijentisati kristal duž neke kristalografske ose. To se postiže pomoću optičkog goniometra. Kapilara sa kristalom se pomoću plastelina pričvršćuje za specijalnu goniometarsku glavu. Goniometarska glava se sastoji od četiri lađice. Dve lađice omogućuju translaciju kristala a preostale dve njegovu rotaciju. Obe translacije i obe rotacije su međusobno normalne.

Kad X-zraci padaju tačno pod pravim uglom na osu kristala, nulta slojna linija je strogo na jednom pravcu. Međutim, u praksi se retko kada može kristal odmah postaviti tako da mu X-zraci padaju normalno na neku od osa. Kada je kristal nepravilnog spoljašnjeg oblika, za prvi snimak se kapilara sa kristalom postavlja tako, da osciluje oko nekog proizvoljnog položaja. Ukoliko se tako proizvoljan pravac nalazi daleko od bilo koje ose, posle eksponiranja ćemo dobiti snimak sa sasvim nepravilno raspoređenim tačkama. Tada kapilaru postavljamo u neki novi proizvoljan položaj. Kada smo blizu ose, još uvek je nulta slojna linija deformisana kao posledica kombinacije četiri osnovna odstupanja.

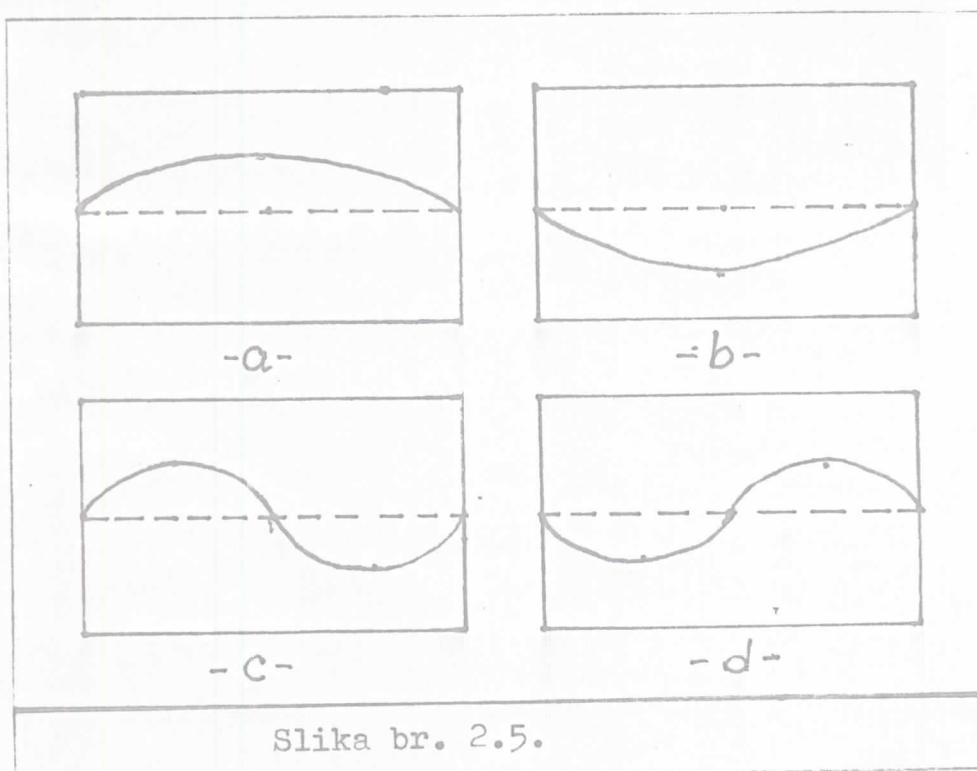
Na slici br. 2.5. prikazane su osnovne deformacije nulte slojne linije. Deformacija na slici a) javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut prema upadnom snopu X-zraka. Deformacija na slici b), javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut od snopa X-zraka.

Deformacija na slici b), javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut od snopa X-zraka.

Deformacija na slici c), javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut udesno posmatrano iz pravca ulaza X zraka.

Deformacija na slici d), javlja se zato što je difrakcioni konus nagnut ulevo posmatrano iz pravca ulaza X zraka.

Pri pomeranju odgovarajuće lađice može se popraviti položaj kristala kada se prethodno sa filma na osnovu oblika linija tačno utvrdi kakvo je odstupanje u pitanju. Ovakvim sukcesivnim korekcijama položaj kristala može se do te mere popraviti da odstupanje na nultoj slojnoj liniji bude skoro neprimetno.



Slika br. 2.5.

IZRAČUNAVANJE PERIODA

Za računanje periode koristi se obrazac:

$$P = \frac{n\lambda}{\sin(\arctg \frac{2s}{2R})}$$

gde je $2R$ prečnik kamere, a $2s$ je rastojanje od $+n$ do $-n$ -te slojne linije, λ je talasna dužina zračenja i za bakarnu antikatodu ima vrednost $\lambda_{Cu} = 0,154178 \text{ nm}$.

Efektivan prečnik kamere određuje se baždarenjem pomoću nasniljenog praha germanijuma, čije su periode poznate.

Pored oscilatornog snimka koristili smo i Weissenbergov metod snimanja. To je metod pokretnog kristala i pokretne kamere. Weissenbergov uređaj sastoji se iz cilindrične kamere, duž čije se ose postavlja goniometarska glava sa kristalom koji može da osciluje. Kamera se ujedno pomera duž svoje ose, pri čemu je pomeranje kamere sinhronizovano sa obrtanjem kristala. Na odgovarajuće nosače kamere mogu se postaviti metalni zaštitni cilindri za izdvajanje odgovarajuće slojne linije. Refleksi te slojne linije će se rasporediti po celoj dužini filma.

Pomoću Weissenbergovog snimka možemo odrediti recipročne periode koje se označavaju sa a^* , b^* , c^* .

Recipročne periode se izračunavaju za monoklinični sistem na sledeći način:

$$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c \sin \beta},$$

Da bismo koristili Weissenbergove snimke za određivanje periode kristala potrebno je poznavanje kristalografskog sistema. Za monoklinski sistem kvadratna forma data je izrazom:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta^*}{a \cdot c \cdot \sin \beta}}$$

Sa snimka oko c ose mogu se odrediti periode a i b. Na celom snimku l=0 a na samoj a* osi i k=0 pa se dobija sledeći izraz:

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} \rightarrow a = \frac{h \lambda}{2 \sin \theta \sin \beta}$$

Na b* osi javljaju se refleksi tipa OkC pa je:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k^2}{b^2}} \rightarrow b = \frac{k \lambda}{2 \sin \theta}$$

Sa snimka oko b ose isto se može odrediti druge dve periode a i c. Na celom snimku k=0, a na samoj c osi i h=0.

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta}}$$

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} \rightarrow c = \frac{l \lambda}{2 \sin \theta \sin \beta}$$

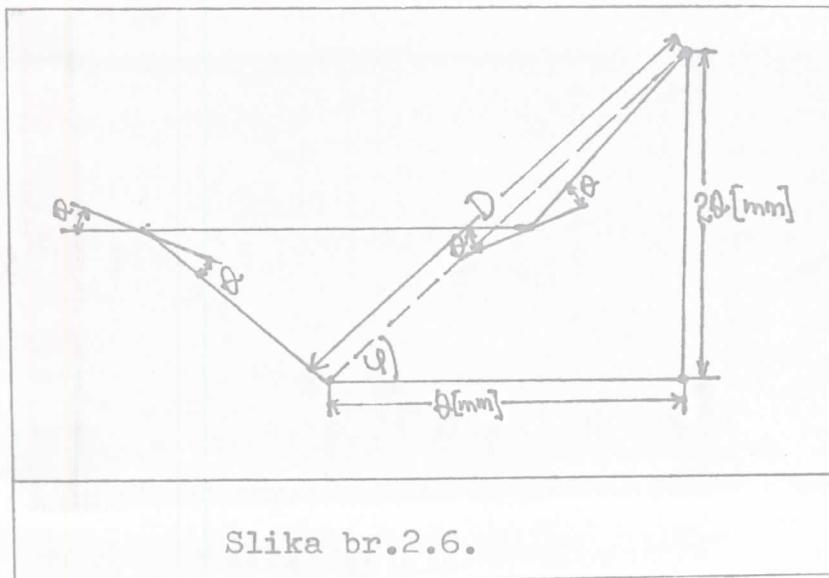
Do formule pomoću koje se može odrediti ugao θ ako izmerimo rastojanje između ekvivalentnih tačaka na gornjoj i donjoj polovini snimka u milimetrima, može se doći na sledeći način. Standardna Weissenbergova kamera je konstruisana tako, da ima prečnik od 57,29mm, i da se horizontalno pomeri za 1mm dok se kristal obrne za dva stepena.

S obzirom na prečnik, obim je takav da 1mm odgovara ugao od 2° , a pošto je za pojavljivanje ekvivalentnog refleksa potrebno da se kristal obrne za 2θ , kamera će se onda pomeriti za θ . Kako je ugao između ekvivalentnih refleksa 4θ , odnosno 2θ mm, ugao φ može izraziti kao

$$\varphi = \arctg \frac{2\theta}{\theta} = \arctg 2^\circ \rightarrow \varphi = 63^\circ 26'$$

Sa crteža je dalje očito:

$$2\theta = D \cdot \sin \varphi \rightarrow \theta = \frac{D}{2} \sin \varphi \rightarrow \theta = \frac{D}{2} \cdot 0,89441$$



Ovde je takođe potrebno prethodno naći tačnu vrednost prečnika kamere. U tu svrhu se na Weissenbergovom snimku snimi traka poznatog praha i uobičajenim postupkom nađe tačan prečnik.

Izraz za Bragg-ov ugao refleksije izabranog refleksa mora još da sadrži korekcioni faktor (k) koji će uzeti u obzir odstupanja tačnog poluprečnika od predviđene fabričke vrednosti koja iznosi $2R=57,29$ mm.

Konačan izraz za određivanje ugla θ imaće oblik:

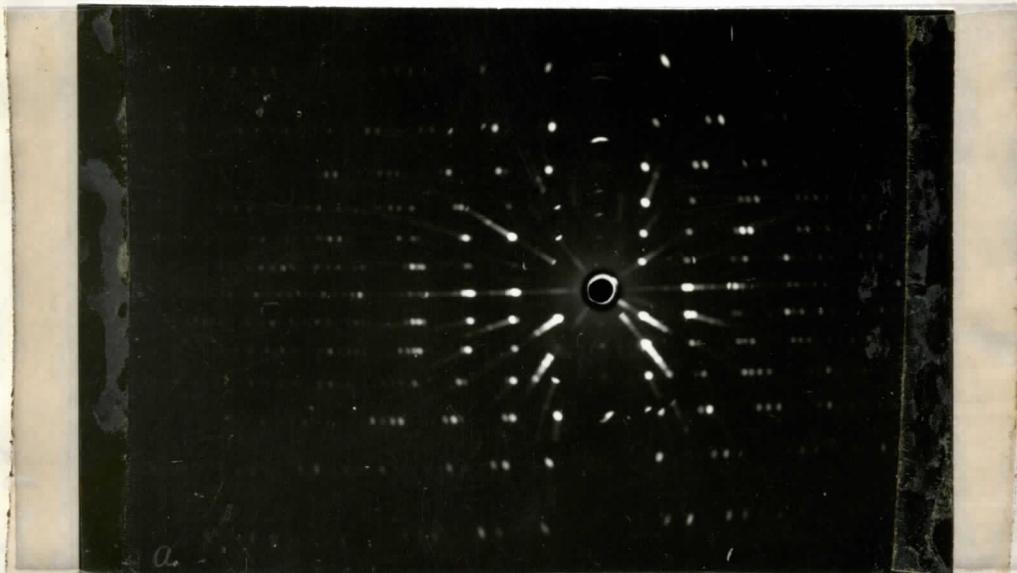
$$\theta = \frac{D}{2} \cdot 0,89441 \frac{57,29}{2R_{KORIG.}}$$

ODREĐIVANJE PERIODE STEROIDNOG SAPOGENOLA

Oscilatorni snimak oko a ose kristala.

Talasna dužina rentgenskog zračenja je $\lambda=0,1542 \text{ nm}$.

Prečnik kamere je $2R=60\text{mm}$.

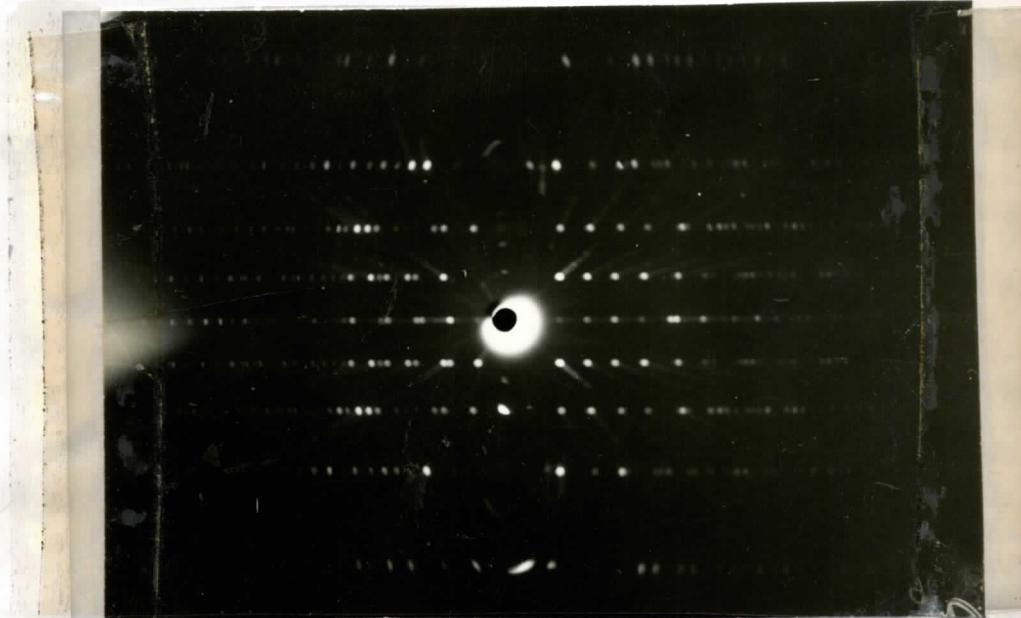


n	2s(mm)	$B=2s/2R$	$\mu=\arctg B$	$P=n\lambda/\sin\mu$
			$\sin\mu$	
1	7,3	0,1216	0,1207	1,27754
2	14,7	0,2450	0,2379	1,29634
3	23,0	0,3833	0,3579	1,29253
4	32,3	0,5383	0,4740	1,30126
5	44,3	0,7383	0,5939	1,29819
6	61,0	1,0166	0,7129	1,29779
1	7,2	0,1200	0,1191	1,29471
2	14,6	0,2433	0,2364	1,30440
3	22,8	0,3800	0,3552	1,30236
4	32,1	0,5350	0,4717	1,30761
5	43,6	0,7266	0,5878	1,31167
6	59,8	0,9966	0,7059	1,31066

$$b=0,00886 \quad P=1,302 \text{ nm}$$

Na osnovu oscilatornog snimka perioda $a=1,302(8) \text{ nm}$.

Oscilatorni snimak oko b ose kristala.
 $=0,1542\text{nm}$, $2R=60\text{mm}$.



n	2s(mm)	B=2s/2R	$\mu = \arctg B$ $\sin \mu$	$P=n\lambda / \sin \mu$
1	11,2	0,1866	0,1834	0,84078
2	23,7	0,3950	0,3674	0,83941
3	39,8	0,6633	0,5527	0,83698
4	66,00	1,1000	0,7400	0,83351
1	11,4	0,1900	0,1866	0,82636
2	24,2	0,4033	0,3740	0,82459
3	40,3	0,6716	0,5575	0,82977
4	66,5	1,1083	0,7424	0,83081

$$b=0,0058$$

$$\bar{\lambda}=0,832\text{nm}$$

Na osnovu oscilatornog snimka perioda $b=0,832(5)\text{nm}$.

Ovi oscilatorni snimci nam ne daju tačne rezultate, zbog toga što je prečnik kamere nije korigovan. Da bismo dobili tačnije rezultate, koristimo Weissenbergov metod snimanja.

Na oba Weissenbergova snimka sa dve strane vidi se snimak praha germanijuma. Pomoću toga se vrši kalibracija kamere koristeći formulu $2R=90s/\theta$

Ugao θ čita se iz literature:

SUPPLEMENTARI SET FOR GONIOMETER PW 1050/25

Sa filma b-o

Br. lin.	s ₁ -s ₂	s	θ	2R [mm]
1	197,64-226,64	29,00	14,233	58,381
2	188,80-236,38	48,42	23,672	58,888
3	183,34-240,80	57,46	28,087	58,607
4	176,62-247,54	70,92	34,598	58,723
5	173,18-251,28	78,10	38,226	58,531
6	167,08-257,10	90,02	44,062	58,528
7	163,60-260,70	97,10	47,529	58,526
8	157,60-266,66	109,06	53,419	58,487
9	154,04-270,38	116,34	57,120	58,385
10	147,06-277,04	129,98	63,772	58,390
11	147,58-287,90	140,32	68,811	58,419
1	202,36-231,42	29,08	14,233	58,532
2	192,68-241,16	48,48	23,672	58,571
3	188,2-245,58	57,38	28,087	58,526
4	181,52-252,26	70,74	34,598	58,574
5	177,80-255,88	78,08	38,226	58,516
6	171,96-261,84	89,88	44,062	58,437
7	168,46-265,48	97,02	47,529	58,478
8	162,48-271,44	108,96	53,419	58,434
9	158,76-275,2	116,44	57,120	58,399
10	151,88-282,04	130,16	63,772	58,471
11	151,62-282,3	130,68	64,063	58,4381

$$2R=58,48(8) \text{ mm}$$

Film b-o je snimljen Weissenbergovim metodom sa nulte slojne linije oko b ose.

Sa filma b-o određen je ugao β , na sledeći način:

l -rastojanje između dve a^* recipročne ose.

l' -rastojanje (veće) između c^* recipročne i a^* recipročne ose.

$$1:180 = l' : \beta$$

$$\beta = l \cdot 180 / l'$$



R.	s	s	s	l	l'	β
1	157,04	193,62	247,18	90,14	53,56	106,95
2	158,80	195,48	248,96	90,16	53,48	106,77
3	160,56	197,20	250,80	90,24	53,60	106,91
4	162,30	199,10	252,62	90,32	53,52	106,66
5	164,16	201,08	254,52	90,36	53,44	106,45
6	165,94	202,80	256,50	90,56	53,70	106,73
7	167,86	204,60	258,44	90,58	53,84	106,99

$$l = 0,189$$

$$\beta = 106,78$$

$$\beta = 106,7(1)$$



snimak b-o

-Određivanje perioda a na osnovu formule

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin \Theta \sin \beta}$$

sa korigovanom uglom

$$\Theta_{kor} = \frac{D}{2} \cdot 0,89441 \cdot \frac{57,29}{2R_{kor}}$$

pri čemu korigovani prečnik kamere $2R_{kor} = 58,48 \text{ mm}$

h	$D_1 - D_2$	D	$D_0, 89441/2$	Θ_{kor}	a
1	194,24-186,22	8,02	3,586584	3,513957	1,3099
2	198,22-182,08	16,14	7,217888	7,071729	1,3084
3	202,30-177,94	24,36	10,893913	10,673310	1,3045
4	206,46-173,88	32,56	14,569938	14,266138	1,3075
5	210,74-169,59	41,15	18,402485	18,029840	1,3012
6	215,00-165,38	49,62	22,190312	21,740964	1,3047
7	219,34-160,96	58,38	26,107827	25,579150	1,3059
8	223,98-156,36	67,62	30,240002	29,627650	1,3035
10	233,64-146,74	86,90	38,862114	38,075170	1,3061
11	238,88-141,48	97,16	43,450437	42,570578	1,3097
12	244,60-135,70	168,90	48,700624	47,714450	1,3066
$b=0,0029$				$a=1,306(2) \text{ nm}$	

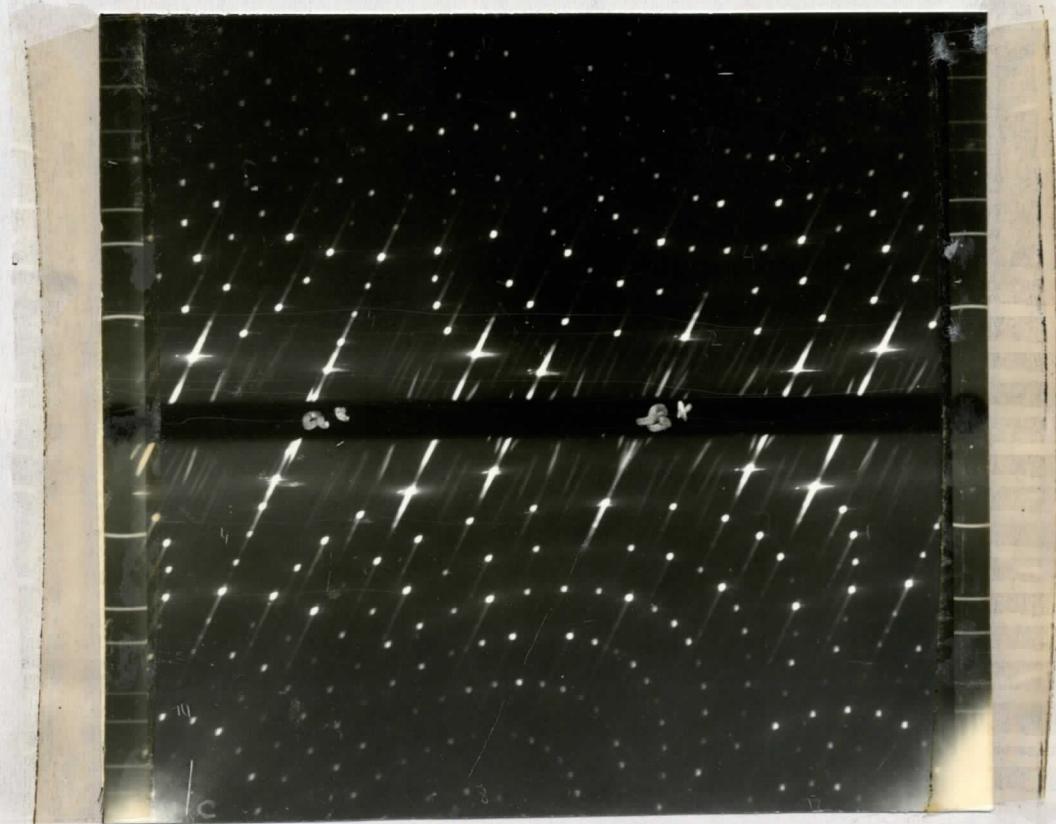
-Određivanje perioda c sa snimka b-o, na osnovu formule:

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin\theta \sin\beta}$$

1	$D_2 - D_1$	D	$D_o, 89441/2$	θ_{kor}	c
2	196,94-188,20	8,74	3,908571	3,829424	2,4123
3	198,94-185,94	13,00	5,813665	5,695940	2,4149
4	201,38-183,76	17,62	7,720189	7,879752	2,3985
5	203,54-181,64	21,90	9,793789	9,595468	2,4162
6	205,72-179,38	26,34	11,779379	11,540850	2,4158
7	208,04-177,18	30,86	13,800746	13,521285	2,4117
8	210,26-174,90	35,36	15,813168	15,492956	2,4124
9	212,50-172,60	39,90	17,843479	17,482150	2,4133
10	214,88-170,30	44,58	19,936398	19,532690	2,4092
11	217,16-167,96	49,20	22,002486	21,556694	2,4115
13	221,92-163,18	58,74	26,268821	25,736880	2,4115
14	224,34-160,80	63,54	28,415405	27,840000	2,4148
15	226,84-158,24	68,60	30,678263	30,057040	2,4124
18	234,70-150,42	84,28	37,690437	36,927220	2,4133
19	237,52-147,74	89,78	40,150064	39,337037	2,4144
20	240,30-144,84	95,46	42,690189	41,825720	2,4158

$$\lambda = 0,00417$$

$$c = 2,412(4) \text{ nm}$$



snimak c-o

Film c-o je snimljen Weissenbergovim metodom sa nulte slojne linije oko c ose. Kalibracija kamere je izvršena na prethodno opisani način.

Br.lin.	s-s ₁	s	θ	2R
1	244,44-215,34	29,10	14,233	58,572
2	254,08-205,74	48,34	23,672	58,501
3	258,50-201,20	57,30	28,087	58,4444
4	265,10-194,54	70,56	34,598	58,425
5	262,84-190,90	77,94	38,226	58,411
1	181,52-212,62	29,10	14,233	58,571
2	176,90-222,30	48,40	23,672	58,574
3	169,34-226,74	57,40	28,087	58,546
4	162,66-233,36	70,70	34,598	58,541
5	159,00-237,12	78,12	38,226	58,456
6	153,02-242,96	89,94	44,062	58,476
7	149,50-246,56	97,06	47,509	58,527

2R=58,50(5)mm

-Određivanje perioda b na osnovu formule:

$$b = \frac{k\lambda}{2 \sin \theta}$$

sa korigovanim uglom

$$\theta_{kor} = \frac{D}{2} \cdot 0,89441 \frac{57,29}{2R_{kor}}$$

pri čemu korigovani prečnik kamere $2R=58,5$ mm

k	$D_2 - D_4$	D	$D_0,89441/2$	$\theta_{kor.}$	b
2	214,70-190,36	24,34	10,884969	10,66090	0,8335278
4	227,30-177,76	49,54	22,154535	21,69850	0,8341389
6	240,96-164,08	76,88	34,381120	33,67339	0,8343310
8	256,82-148,12	108,70	48,611183	47,61054	0,8351190

$$\delta = 0,00066$$

$$b = 0,8342(6) \text{ nm}$$

-Na osnovu tih merenja dobili smo periode kristala i ugao β :

$$a = 1,306 \text{ nm}$$

$$b = 0,8342 \text{ nm}$$

$$c = 2,412 \text{ nm}$$

$$\beta = 106,7^\circ$$

Ispitivani kristal steroidni sapogenol ima sve kristalografske ose različite, dva ugla su od 90° , a treći je veći od 90° .

Na osnovu tablice za kristalografske sisteme zaključujemo, da ovaj kristal pripada monoklinskom sistemu.

Broj molekula u elementarnoj celiji u monoklinskom sistemu može biti 1, 2, 4 i 8.

U ovom slučaju uzeto da je broj molekula u elementarnoj celiji 4,

$$Z = 4.$$

ODREĐIVANJE GUSTINE KRISTALA

Postoji više metoda za određivanje gustine čvrstih tela. Pošto smo imali vrlo malu količinu uzoraka, koristili smo metod lebdenja za određivanje gustine. Za nju je potrebno imati dve tečnosti koje se dobro mešaju i od kojih je jedna veća, a druga manje gustine od gustine ispitivane supstance.

Te dve tečnosti su CH_2J_2 (metilen jodid) i C_6H_6 (benzol). Uspeli smo napraviti takvu smešu od te dve tečnosti da je naš kristal lebdeo u svakom delu. To znači da je gustina smeše te dve tečnosti ista je kao gustina kristala.

Znači merenje gustine kristala redukuje se na merenje gustine tečnosti. To se vrši pomoću piknometra. Piknometar je staklena bočica tačno određene zapremine. Ima stakleni uglađeni zatvarač kroz koji prolazi uzani kanal. Kada je zatvarač u svom ležištu a piknometar napunjen nekom tečnošću do vrha kanala onda on sadrži za datu temperaturu, tačnu određenu zapreminu tečnosti.

Korišćeno je dva piknometra. Jedan sa zapreminom 2ml-a a drugi sa zapreminom 5ml-a.

Prvo izmereno je prazan piknometar (m_p) a zatim napunjeni piknometar smešom (m_s) u kojoj je kristal lebdeo. Razlika te dve mase daje nam masu smeše u piknometru.

Na osnovu toga gustinu odredimo iz definicije $\rho = m/V$ pri čemu $m = m_s - m_p$.

1. $V = 2\text{ml}$

$$m_p = 3,7051\text{g} \quad \rho = 1,30\text{Mg/m}^3$$

$$m_s = 6,3073\text{g}$$

2. $V = 5\text{ml}$

$$m_p = 8,5002\text{g} \quad \rho = 1,29\text{Mg/m}^3$$

$$m_s = 14,9829\text{g}$$

Srednja vrednost $\bar{\rho} = 1,29\text{Mg/m}^3$

gustina kristala je $\rho = 1,295(7)\text{ Mg/m}^3$

IZRAČUNAVANJE MOLEKULSKE MASE STEROIDNOG SAPOGENOLA

Molekulska masa određuje se na osnovu formule:

$$M = \frac{\rho \cdot abc \sin \beta}{Z \cdot 1,66 \cdot 10^{-3}}$$

pri čemu Z predstavlja broj molekula u elementarnoj ćeliji,
 ρ je gustina kristala a proizvod $abc \sin \beta$ predstavlja
zapreminu elementarne ćelije.

Uvrštavanjem i izračunavanjem gornji izraz, dobija se sledeća
vrednost:

$$\underline{M=490,88}$$

Relativna molekulska masa je M=491.

ZAKLJUČAK

Prvi deo ovog rada sadrži metode određivanja molekulske se. U drugom delu je opisana difrakciona metoda određivanja molekulske mase kristala.

Eksperimentalno je određena molekulska masa steroidnog pogonola. Određeni su periodi kristala, monoklinski ugao, istina, i na osnovu tih podataka određena je molekulska masa, $M=491$.

Na osnovu bruto formule $C_{27}H_{40}O_5$ molekulska masa je $M=444$.

Što rezultati se ne slažu, predpostavimo da je strukturna formula kristala, pogrešna.

LITERATURA

1. I.Filipović, S. Lipanović: Opća i anorganska kemija.
Školska knjiga, Zagreb, 1978.
2. J.C.P. Schwarz:Fizikai módszerek a szerves kémiaban.
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
3. Burger Kálmán: Modern koordinációs kémiai vizsgáló
módszerek.
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
4. Č. Kitel: Uvod u fiziku čvrstog stanja.
Savremena Administracija, Beograd, 1970.
5. Dr. S.Carić: Uvod u fiziku čvrstog stanja.
Prirodno-Matematički Fakultet, Novi Sad, 1969.
6. J. Mišović, T. Ast: Instrumentalne metode hemijske analize.
Tehnološko-Metalurški Fakultet, Beograd, 1981.
7. International tables for X-ray crystallography (Volume 1).
Birmingham, 1959.

