

Adam Juszkiewicz

HYDRATACJA JONOWA I NIEJONOWA  
W MIESZANINACH  
WODA — NIEELEKTROLIT

4/1987



WARSZAWA 1987

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 28 stycznia 1987 r.



56841



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 140 egz. Ark.wyd. 2 Ark.druk. 2,75

Oddano do drukarni w lutym 1987 r.

Nr zamówienia 100/87

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

Adam Juskiewicz  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii - Zakład Chemii Ogólnej

HYDRATACJA JONOWA I NIEJONOWA  
W MIESZANINACH WODA - NIEELEKTROLIT

Streszczenie

Metodą ultradźwiękową wyznaczono liczby hydratacji niektórych elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych, mocznika, amidów i ich N-metylowych pochodnych, a także alkoholi i amin w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit. Pomiarów wykonano w roztworach nieelektrolitów monofunkcyjnych takich jak: etanol, propanol, tetrahydrofuran, aceton i dioksan, które są promotorami lodopodobnej struktury wody. Dla porównania wykonano również badania w wodnych roztworach dimetyloformamidu i dimetylosulfotlenku, gdyż substancje te są uznawane jako niszczące pierwotną strukturę wody. Metoda wyznaczania liczb hydratacji z pomiarów prędkości ultradźwięków polega na określaniu punktów maksimum na parabolopodobnych zależnościach prędkości ultradźwięków od stężenia nieelektrolitu w mieszaninach woda-nieelektrolit oraz woda-nieelektrolit-substancja rozpuszczona. Zmianę położenia maksimum prędkości spowodowaną obecnością substancji rozpuszczonej przypisuje się hydratacji danej substancji. Liczby hydratacji otrzymane z pomiarów w wodnych mieszaninach różnych nieelektrolitów w zakresie temperatur 5-35°C, ekstrapolowane do temperatury 0°C dają wartości zbliżone do siebie w granicach  $\pm 1$  mol wody na mol substancji rozpuszczonej w przypadku azotanów metali jednowartościowych i dwuwartościowych, mocznika, amidów oraz alkoholi i amin. Wskazuje to na tworzenie się w badanych roztworach określonego typu struktury, a zbliżanie się wartości liczb hydratacji otrzymanych w różnych mieszaninach woda-nieelektrolit w miarę zbliżania się do temperatury 0°C może świadczyć o tym,

iż jest to struktura lodopodobna.

Dla mocznika i formamidu otrzymane ujemne liczby hydratacji. Określono udziały w hydratacji kationów i anionów oraz udziały w hydratacji hydrofobowych i hydrofilowych części badanych substancji organicznych.

Otrzymane wyniki interpretowano przyjmując lodopodobny model struktury wody i roztworów wodnych.



## 1. W s t ę p

Niniejsza publikacja stanowi suplement do pracy habilitacyjnej opublikowanej w Pracach Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w 1985 r. p.t. "Hydratacja jonów, cząsteczek i makrocząsteczek w roztworach etanolowo-wodnych" i przedstawia wyniki badań przeprowadzonych w 1986 r. nad hydratacją jonową i niejonową w różnych mieszaninach woda-nieelektrolit przy zastosowaniu metody ultradźwiękowej. Poszerzenie badań o inne (oprócz etanolu) współrozpuszczalniki organiczne miało na celu dostarczenie dodatkowych argumentów potwierdzających hipotezy leżące u podstaw interpretacji wyników uzyskanych poprzednio. F. Franks w najbardziej reprezentatywnej monografii o wodzie i roztworach wodnych "Water - comprehensive treatise" konkluduje w jednym ze swoich rozdziałów (vol.4, str.90), iż "... nie należy się spodziewać właściwych odpowiedzi z jakichkolwiek badań (roztworów wodnych; przyp. autora), które ignorują własności takich rozpuszczalnikowych mieszanin". Wynika to ze szczególnych własności roztworów wodnych, które zawierają niewielki dodatek organicznego współrozpuszczalnika. Przy niskich koncentracjach takich substancji w wodzie obserwuje się anomalne zmiany szeregu parametrów fizykochemicznych. Ponadto stwierdzono, iż niewielki dodatek alkoholu obniża CMC surfaktantów w wodzie, podczas gdy większe ilości alkoholu powodują podwyższenie krytycznego stężenia micelizacji. Efekty oddziaływania alkoholi i innych organicznych współrozpuszczalników są również widoczne w przypadku procesów flokulacji, denaturacji białek i peptydów i innych.

Wytypowano kilka współrozpuszczalników, które powinny spełniać warunki narzucone przez samą metodę pomiaru, tzn. zależności prędkości ultradźwięków od stężeń nieelektrolitów powinny mieć przebiegi parabolopodobne a równocześnie nie powinny te nieelektrolity oddziaływać specyficznie z dodawanymi substancjami rozpuszczonymi. Takie warunki spełniają między innymi: alkohole aminy, aceton, tetrahydrofuran, dioksan i inne. Według klasyfikacji podanej przez Franksa [1] są to tzw. monofunkcyjne substancje rozpuszczone, które tworzą roztwory porównywalne z roztworami węglowodorów. Własności takich roztworów

zależą głównie od rozmiarów i budowy węglowodorowej grupy, gdyż uważa się, iż grupy hydrofilowe tworzące wiązania wodorowe z najbliższymi cząsteczkami wody wnoszą w te własności niezbyt duży udział. Takie substancje są więc promotorami struktury wody, ponieważ grupy alkilowe występujące w klatkach lodopodobnej struktury wody powodują wzmocnienie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody otaczającymi te grupy, a tym samym osłabienie translacyjnej ruchliwości cząsteczek wody. Powyższy obraz jest zgodny z tym jaki przyjęto przy opisie parabolopodobnych przebiegów zależności prędkości ultradźwięków od stężenia nieelektrolitu. Przyjęto bowiem założenie, iż maksimum prędkości ultradźwięków w mieszaninie woda-nieelektrolit jest osiągane przy takim stężeniu nieelektrolitu, przy którym wszystkie klatki lodopodobnej struktury wody są zajęte przez grupy hydrofobowe nieelektrolitu, podczas gdy równocześnie grupy hydrofilowe obsadzają pewną ilość węzłów sieci wodnej tworząc z sąsiednimi cząsteczkami wody wiązania wodorowe. Przeprowadzono badania w mieszaninach z wodą następujących nieelektrolitów: etanol, propanol-1, propanol-2, aceton, dioksan, tetrahydrofuran, dimetyloformamid oraz dimetylosulfotlenek. Dwie ostatnie substancje nie są zaliczane do nieelektrolitów, będących promotorami struktury wody. Zastosowanie tych substancji do badań miało na celu porównanie ich z typowymi promotorami struktury wody jakimi są alkohole, tetrahydrofuran czy aceton.

Metoda określania liczb hydratacji z pomiarów prędkości ultradźwięków polega na precyzyjnym wyznaczeniu punktów maksimum na parabolopodobnych zależnościach prędkości ultradźwięków od stężenia organicznego współrozpuszczalnika w mieszaninach woda-współrozpuszczalnik oraz woda-współrozpuszczalnik-substancja rozpuszczona. Wprowadzenie bowiem jakiegokolwiek substancji rozpuszczonej do dwuskładnikowej mieszaniny woda-współrozpuszczalnik prowadzi do przesunięcia tego maksimum w kierunku mniejszych lub większych stężeń nieelektrolitu. Wielkość tego przesunięcia  $n_t$  (wyrażona w molach  $H_2O$  na mol substancji rozpuszczonej) jest miarą hydratacji i jest określona przy pomocy wyrażenia:

$$(1) \quad n_t = \frac{1000(m_o - m_1)}{m_o \cdot m_s \cdot M_w}$$

gdzie  $m_0$  i  $m_1$  oznaczają stężenia molalne (m/kg  $H_2O$ ) współrozpuszczalnika w punktach maksymalnej prędkości ultradźwięków odpowiednio w roztworze dwu i trójskładnikowym,  $m_s$  jest stężeniem molalnym substancji rozpuszczonej, a  $M_w$  jest ciężarem cząsteczkowym wody.

Powyższą metodą przeprowadzono pomiary liczb hydratacji w zakresie temperatur 5 - 35°C w roztworach etanolowo-wodnych elektrolitów 1-1 wartościowych [2,3] cukrów i ich pochodnych [4,5], nukleozydów [6], nukleotydów oraz kwasów nukleinowych [7,8], kwasów karboksylowych, aminokwasów i peptydów [9], a także w roztworach makromolekuł takich jak glikole polietylenowe [10], dekstran [11] oraz poliakrylamid i niektóre białka [12]. Uzyskane wyniki były interpretowane w oparciu o lodopodobny model struktury wody. Aby uprawdopodobnić ten model, otrzymane dane pomiarowe w zakresie temperatur 5 - 35°C ekstrapolowano do temperatury 0°C. Zdefiniowano pojęcie dodatniej i ujemnej hydratacji.

Według tego modelu jony charakteryzujące się dodatnią hydratacją obsadzają przestrzenie międzywęzłowe (klatki) w lodopodobnej strukturze wody, a jony o ujemnej hydratacji zastępują cząsteczki wody w węzłach lodopodobnej sieci wodnej.

Oddziaływanie cząsteczek substancji organicznych z lodopodobną siecią wodną jest bardziej złożone. Jak założono wcześniej hydrofobowe części tych cząsteczek orientują się do klatek i tworzą dodatni udział w hydratacji całego związku podczas gdy hydrofilowe wzgl. jonowe grupy lokują się w węzłach sieci dając w wyniku takiego oddziaływania ujemny udział w hydratacji ogólnej.

Powyższe prace nie przyniosły rozstrzygnięć w wielu kwestiach dotyczących struktury wodnych roztworów badanych substancji.

Obecne badania stanowią rozwinięcie tej tematyki w kilku najistotniejszych (wg autora) zagadnieniach:

- 1) Lodopodobny model wody i roztworów wodnych przyjęty do interpretacji danych uzyskanych z pomiarów ultradźwiękowych wymaga dostarczenia jak największej ilości dowodów wskazujących na istnienie takich struktur, szczególnie w zakresie temperatur bliskich 0°C. Wydaje się, iż właśnie badania hydratacji w roztworach różnych współrozpuszczalników w niskich temperaturach mogą dostarczyć takich dowodów.



- 2) Eksperymentalnie wyznaczono dotychczas ujemne wartości liczb hydratacji zaledwie dla 3 elektrolitów: CsBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$  i  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Przyjmując liczbę hydratacji jonu  $\text{NH}_4^+$  równą zero określono liczby hydratacji jonu  $\text{Br}^-$  (-1) i jonu  $\text{NO}_3^-$  (-2). Pojęcie ujemnej hydratacji definiowanej w sposób podany powyżej jest pojęciem nowym i aby było w pełni uznane musi być szerzej udokumentowane nie tylko badaniami elektrolitów, lecz również badaniami substancji o silnych własnościach hydrofilowych.
- 3) W badaniach przeprowadzonych poprzednio nie została wyjaśniona do końca kwestia udziałów poszczególnych grup hydrofobowych i hydrofilowych występujących w różnego rodzaju substancjach organicznych w hydratacji ogólnej tych połączeń. Badania przeprowadzone na większej grupie związków mogą rozstrzygnąć wiele z tych problemów.

Pytań i nierozstrzygniętych kwestii związanych ze strukturą wody i roztworów wodnych jest znacznie więcej; stanowiły, stanowią i będą stanowić temat wielu prac badawczych.

Prowadzone badania nad hydratacją elektrolitów, nieelektrolitów oraz makrocząsteczek w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit są zaledwie niewielką częścią tych prac.

W niniejszej pracy zostaną przedstawione wyniki badań hydratacji elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych, nieelektrolitów takich jak; amidy i ich pochodne, alkohole mono- i wielowodorotlenowe, a także aminy i diaminy, w różnych współrozpuszczalnikach. Większość z tych substancji nie była dotychczas badana w roztworach etanolowo-wodnych.

## 2. W y k o n a n i e p o m i a r ó w

Pomiary prędkości ultradźwięków w funkcji stężenia współrozpuszczalnika wykonano w zakresie temperatur 5 - 35°C.

Prędkość ultradźwięków mierzono przy pomocy miernika "sing around" przy częstotliwości 10 MHz. Konstrukcja elektroniczna tego miernika jest zbliżona do konstrukcji opisanej przez Forgacsa w pracach [13,14].

Szczegółowy opis eksperymentalnej procedury oraz aparatury służącej do dokładnego wytermostatowania naczynia pomiarowego

z dokładnością do  $0,002^{\circ}\text{C}$ , a także aparatury służącej do dozowania współrozpuszczalnika i ujednorodniania próbki został przedstawiony w poprzednich pracach [4,12,15]. W celu wykonania pomiarów z większą niż poprzednio dokładnością (szczególnie w niskich temperaturach  $5 - 15^{\circ}\text{C}$ ), zmodyfikowano nieco układ pomiarowy przez wprowadzenie w pierwszy stopień termostatowania kriostatu typ M70 produkcji NRD, a w drugi stopień termostatowania nieco czulszego regulatora temperatury typ 655 produkcji UNIRAN Warszawa.

Wszystkie użyte do pomiarów odczynniki miały stopień czystości cz.d.a. lub ch.cz., a współrozpuszczalniki były dodatkowo jeszcze oczyszczane na drodze destylacji na kolumnie rektyfikacyjnej. Do sporządzania roztworów używano wody trzykrotnie destylowanej.

### 3. Hydratacja elektrolitów w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit

W poprzednich publikacjach dotyczących tych zagadnień omówiono wyniki badań liczb hydratacji 1-1 wartościowych elektrolitów oraz soli czteroalkiloamoniowych [2,3], a także podano wstępne wyniki badań liczb hydratacji 2-1 wartościowych elektrolitów [12] otrzymane z pomiarów prędkości ultradźwięków w etanolowo-wodnych roztworach.

Obecne badania obejmowały pomiary liczb hydratacji elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w innych współrozpuszczalnikach takich jak: propanol-2, dioksan, aceton, tetrahydrofuran, dimetylosulfotlenek i dimetyloformamid.

Wyniki pomiarów liczb hydratacji w tych dwóch ostatnich współrozpuszczalnikach nie będą prezentowane, gdyż były znacznie mniejsze od pozostałych, co świadczy o ich silnie dyhydratujących własnościach. Odmienny wpływ takich współrozpuszczalników na strukturę wody, a także na strukturę wodnych roztworów różnych substancji został stwierdzony w wielu pracach [16-22]. Franks [1] kwalifikuje je do tzw. polifunkcyjnych hydrofilowych substancji, które rozbijają normalny dalekozasięgowy porządek występujący w wodzie. Dla pozostałych współrozpuszczalników wyznaczono liczby hydratacji azotanów i chlorków sodu i potasu oraz azotanów



i chlorków metali dwuwartościowych Mg, Ca, Sr, Ba, Ni i Co. Określono również liczby hydratacji azotanów i chlorków metali dwuwartościowych w etanolowo-wodnych roztworach w zakresie temperatur 5 - 35°C. Poprzednie wyniki pomiarów dla tego współ-rozpuszczalnika uzyskane dla niektórych z wymienionych soli potraktowano jako dane szacunkowe.

Wyniki badań w chlorkach i azotanach metali dwuwartościowych w układach binarnych woda-etanol, woda-propanol-2, woda-dioksan oraz woda-aceton zostały przedstawione w pracy [23].

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 1 - 5.

Podane wartości stanowią średnią z 4-6 pomiarów wykonanych dla poszczególnych substancji. Błąd oznaczenia wartości  $n_t$  wynosił  $\pm 0,6$  mola H<sub>2</sub>O/mol elektrolitu dla etanolu, a dla pozostałych współrozpuszczalników  $\pm 1$  mol H<sub>2</sub>O/mol elektrolitu.

Z uwagi na niemożność określenia liczb hydratacji w temperaturze 0°C z wystarczającą dokładnością: (błąd pomiaru prędkości ultradźwięków nie powinien przekraczać 2 cm/sek), wartości  $n$  odpowiadające liczbom hydratacji w temperaturze 0°C otrzymano przez ekstrapolację analityczną.

Tabela 1. Wartości  $n_t$  elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w mieszaninie woda-etanol w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		temperatura °C			
		5	15	25	35
MgCl <sub>2</sub>	8,9	9,6	11,0	12,5	14,0
CaCl <sub>2</sub>	8,8	9,5	10,9	12,4	14,0
SrCl <sub>2</sub>	11,3	12,0	13,4	14,8	16,3
BaCl <sub>2</sub>	11,1	11,8	13,2	14,6	16,1
NiCl <sub>2</sub>	10,1	10,8	12,2	13,6	15,0
CoCl <sub>2</sub>	9,5	10,2	11,6	13,0	14,5
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	3,0	4,4	5,8	7,3
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,3	2,9	4,2	5,5	7,0
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,2	3,9	5,3	6,7	8,2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,2	2,9	4,3	5,7	7,2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,0	2,6	3,9	5,3	6,7
NaCl	7,0	7,2	7,9	8,8	9,8

c.d. Tabeli 1

	n	$n_t$			
		temperatura °C			
		5	15	25	35
KCl	6,0	6,2	6,9	7,8	8,8
NaNO <sub>3</sub>	3,0	3,2	4,0	4,8	5,9
KNO <sub>3</sub>	2,0	2,3	3,1	3,9	4,8

Tabela 2. Wartości  $n_t$  elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w mieszaninie woda-diksian w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C 5	15	25	35
MgCl <sub>2</sub>	14,4	15,1	16,5	17,9	19,3
CaCl <sub>2</sub>	14,1	14,8	16,2	17,6	18,9
SrCl <sub>2</sub>	15,3	16,0	17,4	18,9	20,4
BaCl <sub>2</sub>	14,0	14,6	16,0	17,4	18,9
NiCl <sub>2</sub>	14,9	15,6	17,0	18,4	19,9
CoCl <sub>2</sub>	14,7	15,4	16,8	18,2	19,7
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,1	3,8	5,2	6,6	8,0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,9	3,6	5,0	6,4	7,9
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,0	4,7	6,1	7,5	9,0
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,9	3,6	5,0	6,4	7,8
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,7	3,4	4,8	6,2	7,6
NaCl	8,8	9,1	9,8	10,6	11,5
KCl	7,7	8,0	8,8	9,7	10,8
NaNO <sub>3</sub>	3,5	3,9	4,7	5,6	6,5
KNO <sub>3</sub>	2,0	2,3	3,0	3,8	4,7

Tabela 3. Wartości  $n_t$  elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w mieszaninie woda-propanol-2 w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
MgCl <sub>2</sub>	10,7	11,4	12,9	14,4	15,9
CaCl <sub>2</sub>	10,7	11,4	12,8	14,3	15,8
SrCl <sub>2</sub>	13,8	14,5	16,0	17,6	19,2
BaCl <sub>2</sub>	13,8	14,6	16,1	17,6	19,1
NiCl <sub>2</sub>	11,3	12,0	13,5	15,0	16,5
CoCl <sub>2</sub>	11,1	11,8	13,3	14,8	16,3
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,3	4,0	5,5	7,1	8,7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4	4,1	5,6	7,2	8,8
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,4	5,2	6,6	8,2	9,8
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,2	3,9	5,3	6,9	8,5
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,9	3,6	5,0	6,6	8,2
NaCl	7,7	8,1	8,8	9,6	10,5
KCl	6,8	7,2	8,0	8,8	9,7
NaNO <sub>3</sub>	4,0	4,3	5,1	6,0	7,0
KNO <sub>3</sub>	2,7	3,0	3,8	4,7	5,6

Tabela 4. Wartości  $n_t$  elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w mieszaninie woda-aceton w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
MgCl <sub>2</sub>	13,3	14,2	16,0	17,8	19,7
CaCl <sub>2</sub>	12,9	13,8	15,6	17,5	19,5
SrCl <sub>2</sub>	14,5	15,4	17,2	19,1	21,0
BaCl <sub>2</sub>	13,2	14,1	15,9	17,7	19,6
NiCl <sub>2</sub>	12,8	13,7	15,5	17,3	19,2
CoCl <sub>2</sub>	12,5	13,3	15,1	17,0	18,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,6	4,6	6,6	8,6	10,6
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,1	4,1	6,1	8,0	10,0
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0	4,0	5,9	7,9	10,0
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,8	3,7	5,6	7,5	9,5
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6	3,5	5,4	7,3	9,3



c.d. Tabeli 4

	n	$n_t$			
		$^{\circ}\text{C}$	5	15	25
NaCl	8,2	8,6	9,5	10,4	11,4
KCl	7,1	7,5	8,4	9,4	10,4
NaNO <sub>3</sub>	3,4	3,8	4,7	5,6	6,5
KNO <sub>3</sub>	2,0	2,5	3,4	4,3	5,3

Tabela 5. Wartości  $n_t$  elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych w mieszaninie woda-tetrahydrofuran w zakresie temperatur 5 - 25 $^{\circ}\text{C}$

	n	$n_t$		
		$^{\circ}\text{C}$	5	15
MgCl <sub>2</sub>	12,6	13,3	14,7	16,2
CaCl <sub>2</sub>	12,6	13,3	14,7	16,1
SrCl <sub>2</sub>	15,3	16,0	17,4	18,8
BaCl <sub>2</sub>	14,8	15,5	16,9	18,3
NiCl <sub>2</sub>	14,1	14,8	16,2	17,7
CoCl <sub>2</sub>	12,4	13,1	14,5	16,0
NaCl	8,6	9,0	9,8	10,8
KCl	7,8	8,2	9,0	9,9

Jak widać z tabel wartości liczb  $n_t$  rosną wraz ze wzrostem temperatury, a nachylenia poszczególnych zależności  $n_t$  od temperatury różnią się od siebie nieznacznie, jedynie w roztworach acetonowych współczynniki  $\Delta n_t / \Delta t$  są nieco większe.

Porównując liczby hydratacji azotanów i chlorków badanych metali dwuwartościowych można stwierdzić, że dla azotanów wartości  $n$  otrzymane w różnych współrozpuszczalnikach są do siebie zbliżone, a różnice mieszczą się w granicach  $\pm 1$ , podczas gdy chlorki tych metali mają znacznie większe różnice w wartościach  $n_t$  oraz  $n$  dochodzące w niektórych przypadkach nawet do 5,5 mola wody na mol elektrolitu. Podobną konkluzję można wysunąć porównując wartości  $n$  otrzymane dla chlorków i azotanów sodu i potasu. Uwzględniając błąd oznaczenia można przyjąć, że liczba hydratacji

azotanów magnezu, wapnia, niklu i kobaltu mieści się w granicach 2-3 moli wody na mol elektrolitu, a dla azotanu strontu liczba ta wynosi 3-4. Niskie wartości liczb hydratacji otrzymane dla azotanów metali dwuwartościowych i jednowartościowych potwierdzają przyjęty poprzednio model hydratacji jonów azotanowych [2]. Zgodnie z tym modelem jony azotanowe mają ujemną liczbę hydratacji ( $n = -2$ ), co jest związane z faktem, iż jony te wbudowują się w lodopodobną sieć wodną, przy czym jeden jon zastępuje w węzłach sieci 2 molekuly wody.

Jeśli porównać otrzymane wartości  $n$  dla chlorków i azotanów badanych metali i założyć w pierwszym przybliżeniu, że wpływ kationów na strukturę roztworów jest w jednym i drugim przypadku taki sam, to obserwowane bardzo podobne wartości liczb hydratacji azotanów w różnych współrozpuszczalnikach oraz zbliżanie się tych wartości do siebie w miarę obniżania temperatury do  $0^{\circ}\text{C}$  mogą być dowodem przemawiającym za przyjęciem lodopodobnego modelu struktury takich roztworów.

W punkcie maksimum prędkości ultradźwięków następuje maksymalna stabilizacja struktury/roztworu. Oznacza to w myśl przyjętych założeń, maksymalne zapełnienie klatek lodopodobnej struktury wody przez hydrofobowe grupy węglowodorowe współrozpuszczalnika przy równoczesnym obsadzeniu pewnej ilości węzłów sieci przez grupy hydrofilowe tego współrozpuszczalnika. Jest oczywistym, iż każdy współrozpuszczalnik będzie stabilizował strukturę wody w różnym stopniu w zależności od swojej struktury oraz od specyficznych oddziaływań z samą wodą. Stąd mogą wynikać pewne różnice w wartościach liczb hydratacji poszczególnych substancji otrzymane dla różnych współrozpuszczalników.

Jak się wydaje z dotychczasowych badań, różnice te mogą ulegać zmniejszeniu w przypadku gdy w roztworze znajdują się jony względnie cząsteczki ujemnie hydratowane, ponieważ w wyniku obsadzenia przez nie pewnej ilości węzłów sieci powstaje określona struktura roztworu, której nie mogą zmienić cząsteczki dodanego współrozpuszczalnika. W takim wypadku ilość klatek, do których mogą wchodzić grupy hydrofobowe współrozpuszczalnika może być dla danej substancji rozpuszczonej przyjęta w przybliżeniu jako stała.



W przypadku jonów względnie cząsteczek hydratowanych dodatnio istnieje zawsze prawdopodobieństwo zastąpienia w klatce jonu lub grupy słabiej hydratowanej przez grupę hydrofobową współrozpuszczalnika, co w efekcie może przynieść zmiany w mierzonych wartościach liczb hydratacji.

Przyjmując dla jonów azotanowych liczbę hydratacji wynoszącą ok. -2 otrzymuje się dla jonów  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  i  $Co^{+2}$  liczby hydratacji mieszczące się w granicach 6-7, a dla jonu  $Sr^{+2}$  jest to liczba większa od 7. Dla jonów sodu i potasu wartości liczb hydratacji mieszczą się w granicach 5-6 dla  $Na^{+}$  i 4-4,7 dla  $K^{+}$ . Powyższe wyniki są zgodne z poprzednimi doniesieniami [2,12]. Liczbę sześciu cząsteczek wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej jonów  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  i  $Co^{+2}$  przyjmuje wielu badaczy na podstawie pomiarów przy użyciu różnych technik eksperymentalnych [24-41]. Większe liczby hydratacji jonów  $Sr^{+2}$  i  $Ba^{+2}$  w stosunku do jonów  $Mg^{+2}$  i  $Ca^{+2}$  zostały stwierdzone również w szeregu pracach [28,29,42]. Uwzględniając poprzednio przyjęte założenie, iż liczby hydratacji kationów dwuwartościowych są takie same w chlorkach jak w azotanach, otrzymuje się dla różnych współrozpuszczalników różne liczby hydratacji jonu chlorkowego (1,5 + 4,0). W poprzednich pracach nad hydratacją 1-1 wartościowych elektrolitów [2,3] przyjmowano tę wartość jako równą 2 i wynik ten jest znacznie niższy od wielkości hydratacji jonu chlorkowego jaka jest przypisywana temu jonowi (6-8) w wielu publikacjach [27,34,38,40,43-46]. Przyczyną mniejszych i znacznie różniących się wartości liczb hydratacji anionu chlorkowego otrzymanych w różnych współrozpuszczalnikach jest, jak się wydaje, słabsze oddziaływanie tego anionu z otaczającymi go cząsteczkami wody w porównaniu z oddziaływaniem kationu. Wynika to z jednej strony ze zbyt małej gęstości powierzchniowej ładunku anionu chlorkowego i zdolności jonu do polaryzacji, a z drugiej z samej natury oddziaływania anionu na molekuły wody tworzące lodopodobną strukturę. Aby mogły powstać wiązania anion-woda struktura ta musi ulec częściowemu zniszczeniu, bowiem dipole wody otaczając anion i tworząc z nim trwałe wiązania ulegają reorientacji, podczas gdy kationy nie muszą wywoływać tak silnej reorientacji otaczających je cząsteczek wody. Wysunięto hipotezę, iż cząsteczki wody w pobliżu anionu wykazują tendencję do takiej orientacji, że jedno wiązanie O-H najbliższych cząsteczek wody ustawia się prostopadle do powierzchni jonu

i pomiędzy anionem i otaczającą je wodą, tworzą się wiązania zbliżone do wiązań wodorowych. Cząsteczki wody związane z anionem mają większą swobodę rotacji niż molekuly wody związane z kationem i pozwala to im utworzyć wiązania wodorowe z trzema innymi cząsteczkami wody [47].

Wprowadzenie do roztworu cząsteczek współrozpuszczalnika staje się dodatkowym czynnikiem osłabiającym wiązania anion-woda, ponieważ współrozpuszczalnik konkuruje w przyciąganiu cząsteczek wody. Tak więc jednym z powodów znacznie niższych od literaturowych oraz różnych wartości liczb hydratacji otrzymanych dla jonu chlorkowego mogą być specyficzne oddziaływania dehydratacyjne poszczególnych współrozpuszczalników.

Istotny wpływ na obniżenie wartości liczb hydratacji anionów określanych przy pomocy tej metody pomiaru będzie miał również proces tzw. "zlokalizowanej hydrolizy" [48] polegający na tym, że hydratowane małe kationy układają się wokół anionów tworząc z nimi pary jonowe, wówczas polaryzacja hydratowanych przez kation cząsteczek wody umożliwia utworzenie bezpośrednio wiązań anion-woda hydratacyjna kationu. Mieszany rozpuszczalnik o niższej od wody stałej dielektrycznej będzie dodatkowym czynnikiem ułatwiającym takie oddziaływania.

#### 4. Hydratacja mocznika oraz amidów i ich N-alkilowych pochodnych w binarnych mieszaninach woda - nieelektrolit

Mocznik wywołuje stale duże zainteresowanie fizykochemików i jest tematem wielu publikacji. Wynika to z faktu, iż mocznik tworzy prawie idealne mieszaniny z wodą [49,50], a z drugiej strony wykazuje silne denaturujące własności w stosunku do protein i polipeptydów [51,52], powoduje wzrost rozpuszczalności węglowodorów w wodzie [53,54] oraz jest inhibitorem micelarnej agregacji [55-57].

Pomimo przeprowadzenia rozległych badań przy pomocy różnych technik takich jak: NMR [58-60], spektroskopia Ramana [61,62], kalorymetria [63-65], wiskozymetria [66], metody ultradźwiękowe [67-71], metody komputerowe [72,73] i inne [74-77], struktura wodnych roztworów mocznika oraz mechanizm wymienionych powyżej zjawisk nie są znane do tej pory.



Struktura i fizykochemiczne własności wodnych roztworów amidów były również tematem wielu badań [21,78-85], ponieważ są to substancje zawierające grupy hydrofilowe i hydrofobowe (polifunkcyjne [1]), a równocześnie są one na ogół dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Przeprowadzono badania hydratacji mocznika oraz amidów i ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninach binarnych zawierających jako współrozpuszczalnik następujące substancje: etanol (E), n-propanol (nP), tetrahydrofuran (THF), aceton (Ac) oraz dimetyloformamid (DMF) i dimetylosulfotlenek (DMSO). Wyniki badań zostały opublikowane w pracy [86].

Do badań wzięto substancje chemicznie czyste względnie czyste do analizy takie jak: formamid (F), acetamid (A), propionamid (P), akrylamid (AA), mocznik (M), metyloformamid (MF), dimetyloformamid (DMF), metyloacetamid (MA), dimetyloacetamid (DMA), etyloacetamid (EA), propyloformamid (PF), propyloacetamid (PA), etylomocznik (EM) oraz dietylomocznik (DEM).

Pomiary wykonano w zakresie stężeń 1 - 3 m/kg H<sub>2</sub>O w przedziale temperatur 5 - 35°C. W tym zakresie stężeń otrzymane wartości  $n_t$  w granicach błędu pomiaru były niezależne od stężenia.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 6 - 11.

Poszczególne wartości ujęte w tabelach stanowią średnią z 3-4 pomiarów. Błąd oznaczenia mieścił się w granicach 0,2 - 0,4 mola wody na mol substancji rozpuszczonej. Wartości  $n$  otrzymane z ekstrapolacji analitycznej temperaturowych przebiegów  $n_t$  do temperatury 0°C.

Tabela 6. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-propanol-1 w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C 5	15	25	35
Formamid (F)	-2.0	-1.9	-1.6	-1.3	-0.9
Acetamid (A)	0.0	0.1	0.3	0.6	1.0
Metyloformamid (MF)	0.1	0.3	0.5	0.8	1.2
Dimetyloformamid (DMF)	2.9	3.0	3.3	3.7	4.1
Metyloacetamid (MA)	2.4	2.5	2.8	3.1	3.6
Mocznik (M)	-1.4	-1.3	-1.0	-0.6	-0.2

Tabela 7. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-etanol w zakresie temperatur 5 - 35°C.

	n	$n_t$						
		°C	5	10	15	20	25	30
Formamid (F)	-2.0	-1.7	-1.4	-1.0	-0.7	-0.3	0.2	0.7
Acetamid (A)	0.9	1.2	1.5	1.8	2.2	2.7	3.2	3.7
Propionamid (P)	4.0	4.3	4.6	5.0	5.4	5.8	6.2	6.7
Akrylamid (AA)	2.1	2.4	2.7	3.1	3.6	4.0	4.5	5.0
Mocznik (M)	-1.7	-1.4	-1.1	-0.7	-0.3	0.1	0.5	1.0
Metyloformamid(MF)	0.9	1.2	1.5	1.8	2.2	2.7	3.2	3.7
Dimetyloformamid (DMF)	3.6	3.9	4.2	4.5	4.9	5.3		6.3
Metyloacetamid(MA)	3.4	3.7	4.0	4.4	4.8	5.2	5.7	6.2
Dimetyloacetamid (DMA)	6.4	6.7	7.0	7.4	7.8	8.2		9.2
Propyloformamid(PF)	6.7	7.0	7.3	7.7	8.1	8.5	9.0	9.5
Etyloacetamid (EA)	6.8	7.1	7.4	7.8	8.2	8.6	9.0	9.5
Propyloacetamid(PA)	9.0	9.3	9.7	10.0	10.4	10.8	11.3	11.8
Etylomocznik (EM)	5.4	5.7	6.0	6.4	6.8	7.2	7.6	8.1
Dietylomocznik(DEM)	13.0	13.3	13.6	14.0	14.4	14.8	15.3	15.8

Tabela 8. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-tetrahydrofuran w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
Formamid (F)	-2.3	-2.0	-1.3	-0.5	0.3
Acetamid (A)	0.3	0.6	1.2	1.9	2.6
Metyloformamid (MF)	0.7	1.0	1.7	2.4	3.2
Dimetyloformamid (DMF)	3.6	3.9	4.6	5.4	6.2
Metyloacetamid (MA)	3.1	3.4	4.1	4.9	5.7
Mocznik (M)	-1.9	-1.6	-0.9	0.0	0.9

Tabela 9. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów i ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-aceton w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
Formamid (F)	-0.9	-0.4	0.6	1.6	2.7
Acetamid (A)	1.6	2.1	3.0	4.0	5.1
Metyloformamid (MF)	2.0	2.5	3.5	4.5	5.6
Metyloacetamid (MA)	4.9	5.4	6.4	7.5	8.7
Dimetyloformamid (DMF)	4.9	5.4	6.4	7.4	8.5
Mocznik (M)	-0.8	-0.3	0.7	1.6	2.6

Tabela 10. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów i ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-dimetyloformamid w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
Formamid (F)	-2.0	-1.8	-1.3	-0.8	-0.1
Acetamid (A)	0.5	0.7	1.2	1.8	2.5
Metyloformamid (MF)	0.4	0.6	1.1	1.7	2.4
Metyloacetamid (MA)	2.7	2.9	3.4	4.2	4.9
Etyloacetamid (EA)	5.5	5.7	6.2	6.8	7.5
Mocznik (M)	-1.2	-0.9	-0.3	0.3	1.0

Tabela 11. Wartości  $n_t$  mocznika, amidów i ich N-alkilowych pochodnych w mieszaninie woda-dimetylosulfotlenek w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$			
		°C	5	15	25
Formamid (F)	-1.9	-1.8	-1.5	-1.2	-0.8
Acetamid (A)	0.6	0.7	1.0	1.3	1.7
Metyloformamid (MF)	0.5	0.6	0.9	1.2	1.6
Metyloacetamid (MA)	2.7	2.8	3.1	3.4	3.8
Dimetyloformamid (DMF)	2.6	2.7	3.0	3.3	3.7
Mocznik (M)	-1.1	-1.0	-0.7	-0.4	0.0



Jak widać z tabel, zależności liczb hydratacji  $n_t$  od temperatury dla poszczególnych współrozpuszczalników mają podobne przebiegi dla wszystkich badanych substancji. W przypadku roztworów etanolowo-wodnych (tabela 7) można je opisać analogicznym równaniem jakim opisano temperaturowe zależności  $n_t$  dla cukrów, elektrolitów 1-1 wartościowych oraz kwasów karboksylowych, aminokwasów i peptydów [2-4, 9, 11, 12]:

$$(2) \quad n_t = n + At + Bt^2$$

gdzie  $t$  jest temperaturą w  $^{\circ}\text{C}$ ,  $n$  jest wartością  $n_t$  otrzymaną przez ekstrapolację do temperatury  $0^{\circ}\text{C}$ , a  $A$  i  $B$  są stałymi równymi odpowiednio 0,0383 i 0,0013.

Temperaturowe zależności wielkości  $n_t$  otrzymane dla pozostałych współrozpuszczalników mają nieco inne przebiegi (rys.1 - 4) lecz podobnie jak w roztworach etanolowo-wodnych maleją ze spadkiem temperatury.

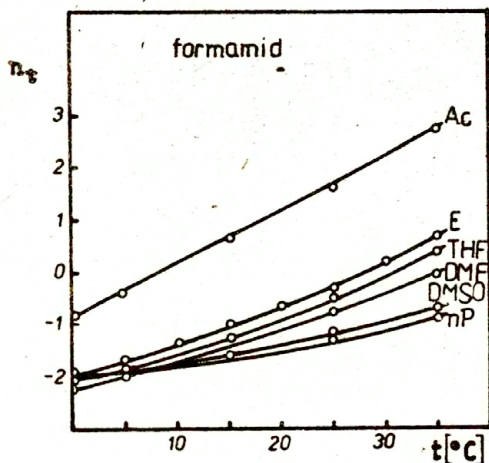
Jak widać z rysunków, wartości  $n_t$  otrzymane w różnych współrozpuszczalnikach, ekstrapolowane do temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  ( $n$ ) są dla danej substancji bardzo zbliżone do siebie (różnice mieszczą się w granicach  $\pm 1$ ). W tym wypadku tendencja zbliżania się do siebie wartości  $n_t$  w miarę obniżania temperatury jest silniej zaznaczona niż to miało miejsce w elektrolitach.

Podobnie jak poprzednio można w przybliżeniu założyć niezależność parametru  $n$  od rodzaju współrozpuszczalnika, a za obserwowane niewielkie różnice oraz za różne współczynniki temperaturowe  $\Delta n_t / \Delta t$  można czynić odpowiedzialnymi specyficzne oddziaływania współrozpuszczalnik-woda i współrozpuszczalnik-współrozpuszczalnik. Jeśli parametr  $n$  jest niezależny od rodzaju współrozpuszczalnika, to można przyjąć tezę, iż jest to związane z tworzeniem się w temperaturach bliskich  $0^{\circ}\text{C}$  określonego typu lodopodobnej struktury.

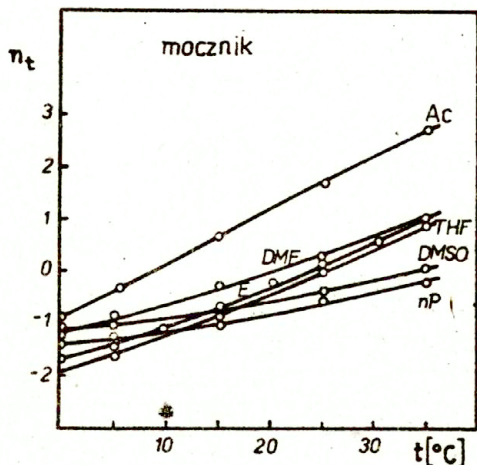
Z porównania wartości  $n$  dla różnych amidów i ich N-alkilowych pochodnych wynikają pewne prawidłowości:

- (1) liczby hydratacji zwiększają się ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych, a średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę metylenową ( $-\text{CH}_2-$ ) wynosi 2-3
- (2) liczby hydratacji izomerów są w granicach błędów takie same.

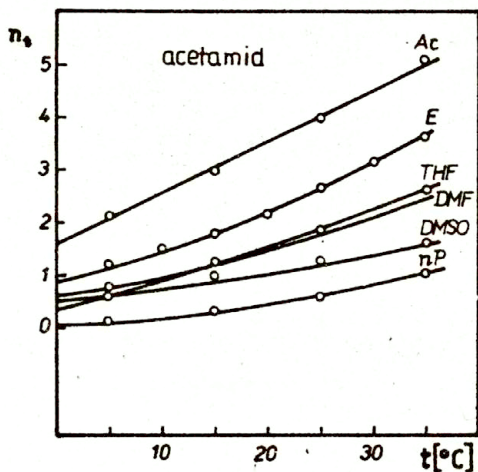




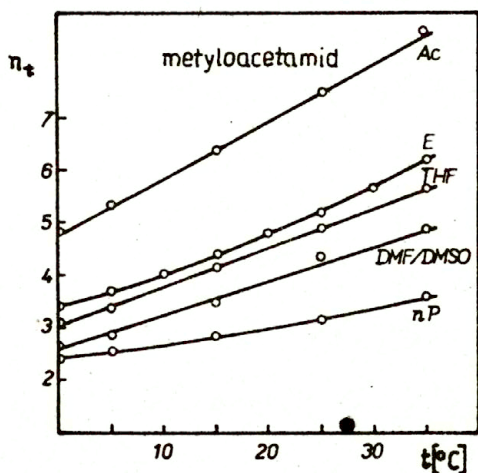
Rys.1. Zależność  $n_t$  od temperatury dla formamidu w różnych współrozpuszczalnikach



Rys.2. Zależność  $n_t$  od temperatury dla mocznika w różnych współrozpuszczalnikach



Rys.3. Zależność  $n_t$  od temperatury dla acetamidu w różnych współrozpuszczalnikach



Rys.4. Zależność  $n_t$  od temperatury dla metyloacetamidu w różnych współrozpuszczalnikach

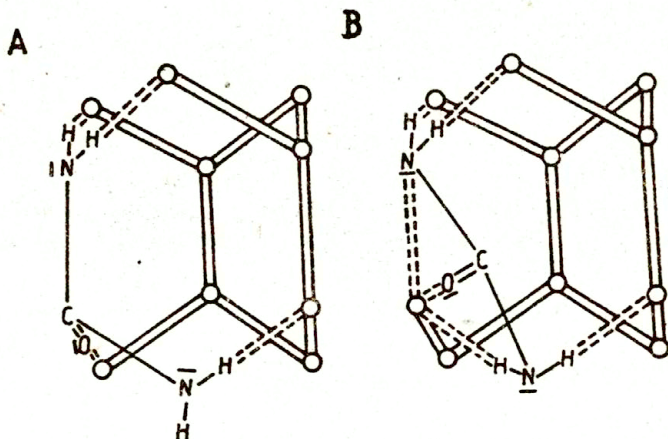
Powyższe spostrzeżenia pokrywają się z wnioskami jakie wysunięto na podstawie pomiarów liczb hydratacji kwasów karboksylowych, aminokwasów i peptydów [9]. Średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę  $-CH_2-$  w aminokwasach, oligopeptydach i kwasach karboksylowych jest przeważnie nieco mniejsza lecz po uwzględnieniu błędów pomiaru, mieści się w tych samych granicach. Liczby hydratacji odpowiednich par izomerycznych dwupeptydów są również takie same: dla glicylo-alaniny i alanylo-glicyny są równe 9 [9], a dla leucylo-glicyny i alanylo-glicyny wynoszą 18 [12]. Nieco większe liczby hydratacji w przeliczeniu na grupę  $-CH_2-$  otrzymano dla N-alkilowych pochodnych mocznika i być może wynika to z faktu specyficznych oddziaływań grup  $-NH_2$ ,  $-NH-$  i  $=CO$  z siatką wody w zależności od obecności grup alkilowych, które będą zwiększały hydrofobowość tych połączeń.

Otrzymane wartości liczb hydratacji grupy metylenowej (2-3) są w zgodzie z wynikami otrzymanymi przez Hertza [87] z pomiarów NMR, a także z wynikami otrzymanymi przez Jorgensena i wsp. [88] na podstawie symulacji komputerowej. Specjalnego komentarza wymagają ujemne liczby hydratacji,  $n$ , otrzymane dla mocznika i formamidu. W świetle przyjętego dwustanowego modelu ciekłej wody ujemnymi liczbami hydratacji będą się charakteryzowały te jony, grupy hydrofilne, względnie całe cząsteczki, które zastępują cząsteczki wody w węzłach lodopodobnej struktury i uczestniczą w tworzeniu klatek, do których mogą wchodzić cząsteczki etanolu lub cząsteczki innego współrozpuszczalnika.

Natomiast jony, grupy względnie całe cząsteczki orientujące się do klatek lodopodobnej struktury będą się charakteryzowały dodatnią hydratacją. Przyjęto poprzednio tezę, iż ujemną hydratację wykazują te jony lub grupy hydrofilne, które odpowiadają w przybliżeniu rozmiarami i konfiguracjami cząsteczkom wody w lodopodobnej strukturze. Do takich grup zalicza się m.in. grupa  $-NH_2$ , która podobnie jak jon amonowy  $NH_4^+$  może zastępować w sieci wodnej jedną cząsteczkę wody.

Tak więc ujemna liczba hydratacji  $n$  mocznika wynika najprawdopodobniej z tego faktu. W lodopodobną klatkę wodną cząsteczki mocznika mogłyby się wbudowywać np. według schematu A i B przedstawionego na rys.5, przy czym obydwie formy egzystowały <sup>by</sup> w roztworze równocześnie w różnych ilościach w zależności od warunków (współrozpuszczalnika).

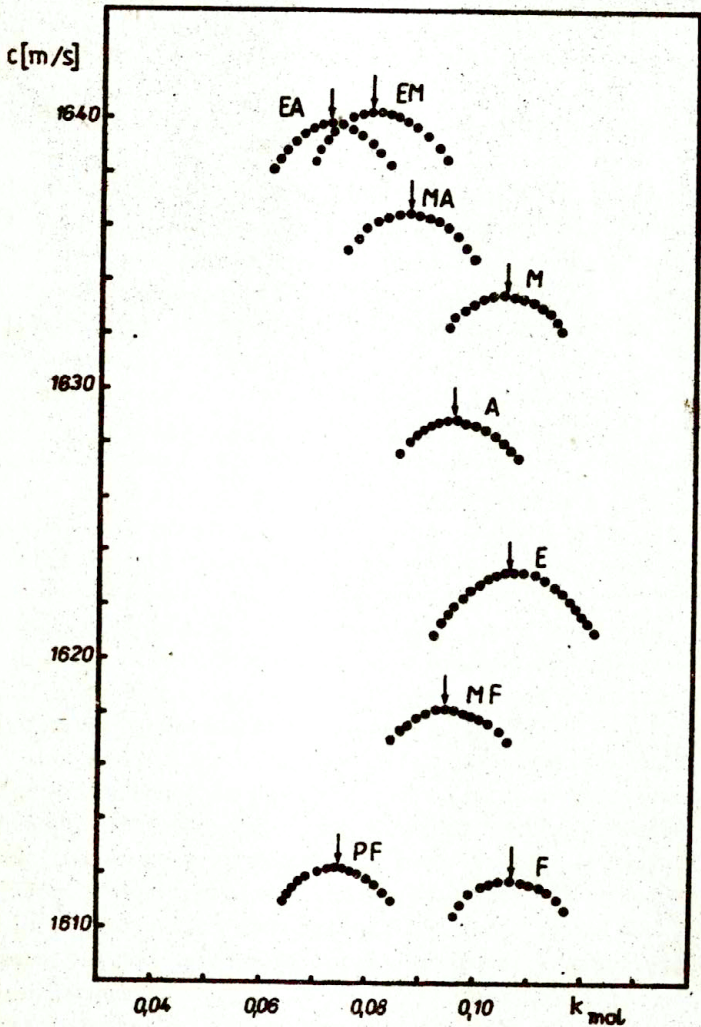




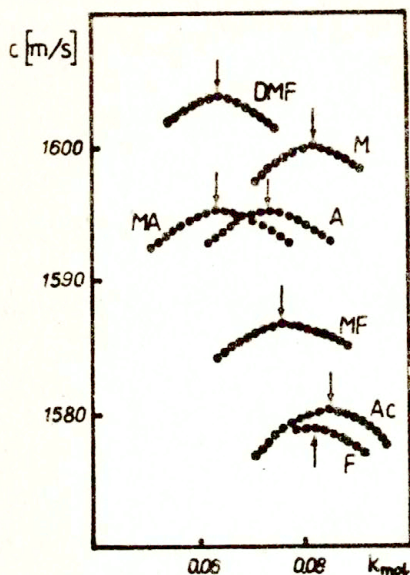
Rys.5. Schematyczne przedstawienie struktur mocznika wbudowanego w siatkę wody  
A -  $n = -3$  ; B -  $n = -1$

Zarówno struktura A jak i struktura B będą wywoływać deformacje sieci wodnej, lecz są to przypuszczalnie oddziaływania krótko-zasięgowe, a bardziej istotne jest w tym wypadku dobre dopasowanie grup końcowych  $-NH_2$  mocznika do struktury wody. Dowodem na poprawność powyższego założenia może być fakt tworzenia pomiędzy grupami  $-NH_2$  mocznika i najbliższymi cząsteczkami wody dość silnych wiązań wodorowych [58,62,68-73]. Inna sytuacja występuje w przypadku formamidu, którego liczba hydratacji jest również ujemna (-2), a z której wynika, iż zarówno grupa  $-NH_2$  jak i grupa aldehydowa  $-COH$  wbudowują się w sieć wodną zastępując w niej dwie cząsteczki wody.

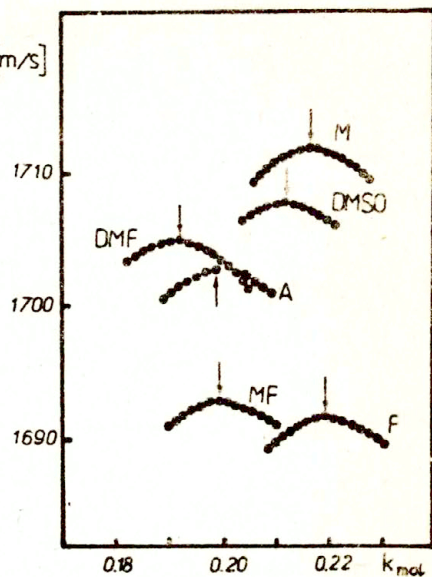
Grupa aldehydowa wbudowując się w sieć wodną przypuszczalnie będzie ją znacznie deformować, ponieważ rozmiary i geometria tej grupy znacznie odbiegają od rozmiarów i geometrii cząsteczki wody. Deformacją sieci wodnej spowodowaną obecnością grupy aldehydowej w cząsteczkach można tłumaczyć znacznie mniejszą prędkość ultradźwięków, jaką zaobserwowano dla roztworów formamidu w porównaniu do innych połączeń tego typu (rys.6 - 11).



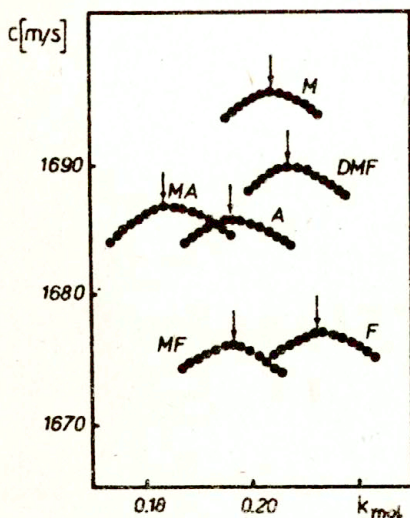
Rys.6. Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego etanolu dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych o stężeniu  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$



Rys.7 Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego acetonu dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$

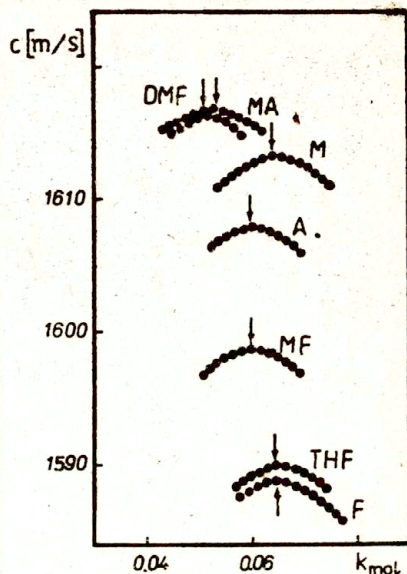
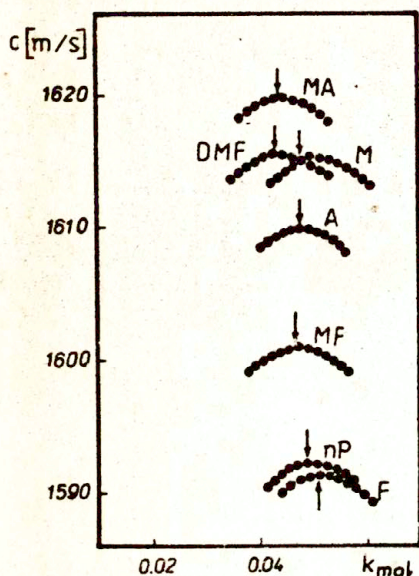


Rys.8 Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego dimetylosulfotlenku dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych o stężeniu  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$



Rys.9 Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego dimetyloformamidu dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych o stężeniu  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$





Rys. 10 Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego propolanu dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych o stężeniu  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$

Rys. 11 Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego tetrahydrofuranu dla mocznika, amidów oraz ich N-alkilowych pochodnych o stężeniu  $m_s = 2\text{m/kg H}_2\text{O}$  w  $25^\circ\text{C}$

Jak widać z rysunków jedynie w roztworach formamidu prędkość ultradźwięków w maksimum jest znacznie mniejsza niż dla pozostałych badanych związków, a także dla dwuskładnikowych mieszanin współrozpuszczalnik-woda, podczas gdy dla roztworów mocznika prędkość ultradźwięków w maksimum jest zawsze większa niż dla układów współrozpuszczalnik-woda. Mniejsze wartości prędkości (większe ściśliwości) świadczą o tworzeniu przez formamid słabiej uporządkowanych struktur. Powyższe wnioski znajdują poparcie w niektórych teoretycznych obliczeniach komputerowych [82,83], gdzie rozpatrywany jest model kompleksu  $F(\text{H}_2\text{O})_4$ . W kompleksie tym występują pentamery zbudowane z cząsteczek formamidu i wody, których geometria nie pasuje do heksagonalnej struktury wody. Do podobnych stwierdzeń odnośnie różnic w zachowaniu się mocznika i formamidu można dojść na podstawie pomiarów współczynników samodyfuzji wody w roztworach tych substancji [89].



Wyniki pomiarów liczb hydratacji mocznika, formamidu, metyloformamidu, metyloacetamidu oraz dimetyloformamidu otrzymane dla dimetylosulfotlenku, a także dla dimetyloformamidu jako współrozpuszczalników są w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi dla pozostałych współrozpuszczalników. Może to być jeszcze jednym z dowodów potwierdzających słuszność przyjętych założeń odnośnie hydratacji tej grupy związków. Zarówno wymienione amidy jak i dimetylosulfotlenek zaliczane są do tzw. substancji polifunkcyjnych [1], w których czynniki hydrofilne mają dominujący wpływ na strukturę roztworów wodnych. Oddziaływania dehydratacyjne dimetyloformamidu i dimetylosulfotlenku dotyczą, jak się wydaje, przede wszystkim wody hydratacyjnej otaczającej grupy alkilowe (dodatnia hydratacja hydrofobowa). Jak pokazują wyniki pomiarów w moczniku oraz w formamidzie hydratacja hydrofobowa nie występuje, a w acetamidzie i w metylowych pochodnych formamidu i acetamidu hydratacja hydrofobowa jest bardzo mała. Stąd może wynikać mały wpływ tych dwóch współrozpuszczalników na hydratację badanych substancji, ponieważ z przeprowadzonych badań wynika (patrz również punkt 5), iż substancje zaliczane do tej grupy oddziałują dehydratująco najsilniej na wodę otaczającą hydrofobowe grupy alkilowe. Na koniec kilka uwag dotyczących specyficznych oddziaływań mocznika powodujących denaturację makromolekuł biologicznych, wzrost rozpuszczalności węglowodorów, czy też inhibitujących micelną agregację w wodnych roztworach.

Proponowany model struktury mocznika w roztworze wodnym (struktura A i B na rys.5) może w stosunkowo prosty sposób wyjaśnić przyczynę tych zjawisk, ponieważ obecność atomu węgla mocznika w węźle lub we wnętrzu klatki lodopodobnej struktury wody może powodować wzrost powinowactwa do wodnego roztworu mocznika hydrofobowych węglowodorów oraz hydrofobowych grup protein i surfaktantów. Związany z tym wzrost oddziaływań hydrofobowych pomiędzy mocznikiem i tymi substancjami będzie powodował w przypadku protein hamowanie rotacji grup alkilowych pociągające za sobą ograniczenie oddziaływań konformacyjnych całej makromolekuły, a tym samym będzie przeciwdziałać jej stabilizacji w roztworze wodnym. W roztworach surfaktantów takie oddziaływania będą częściowo redukować oddziaływania pomiędzy hydrofobowymi łańcuchami surfaktantów powodując, iż krytyczny punkt micelizacji będzie osiągniany przy wyższych stężeniach.



## 5. Hydratacja hydrofobowa i hydrofilowa alkoholi i amin w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit

Własności alkoholi w roztworze wodnym są tematem wielu prac badawczych obejmujących różnorodne techniki eksperymentalne, z uwagi na występowanie w tych związkach chemicznych zarówno grup hydrofobowych (grupy alkilowe) jak i hydrofilowych grup  $-OH$  [1,77,90-105]. Na ogół sądzi się, iż cząsteczki alkoholi stabilizują strukturę wody poprzez oddziaływania hydrofobowe grupy alkilowej, która wchodzi do klatki lodopodobnej struktury oraz poprzez oddziaływania hydrofilowe grupy hydroksylowej, która zastępuje 1 cząsteczkę wody w węźle sieci wodnej [106-110]. W przeciwieństwie do alkoholi wodne roztwory amin nie były tak często badane metodami fizykochemicznymi i na temat ich struktury w wodzie mamy do tej pory niewiele informacji [111-114]. Uwaga ta dotyczy również alkoholi wielowodorotlenowych i diamin. Poprzednio badania hydratacji alkoholi mono i wielowodorotlenowych przy zastosowaniu metody ultradźwiękowej były prowadzone przez Antosiewicza i wsp. [115-117]. Przeprowadzono badania hydratacji 14 substancji należących do alkoholi alifatycznych mono i wielowodorotlenowych oraz alifatycznych amin i dwuamin stosując 3 różne współrozpuszczalniki: etanol, tetrahydrofuran i n-propanol. Celem tych badań było wyjaśnienie wpływu różnych grup hydrofilowych i hydrofobowych na strukturę wody. Wyniki badań zostały ujęte w formie publikacji [118]. Pomiarów w dalszych dwóch współrozpuszczalnikach: dimetyloformamidzie i dimetylosulfotlenku nie dały pozytywnych rezultatów, gdyż wyniki pomiarów liczb hydratacji alkoholi i amin były znacznie mniejsze od liczb hydratacji otrzymanych dla tych substancji w roztworach etanolu, tetrahydrofuranu i acetonu. Jest to, jak wspomniano poprzednio, wynik dehydratującego działania dimetyloformamidu i dimetylosulfotlenku na te substancje, a ściślej oddziaływania dehydratacyjnego na cząsteczki wody otaczające hydrofobowe grupy alkilowe.

Do pomiarów użyto substancje chemicznie czyste względnie czyste do analizy takie jak: metanol, etanol, n-propanol, propanol-2, glikol etylenowy, glikol propylenowy-1,2, glikol butylenowy-1,3, glikol butylenowy-2,3, glikol butylenowy-1,4, gliceryna, n-propyloamina, etylenodiamina, propylenodiamina-1,3 oraz propylenodiamina-1,2.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 12-14.

Dane liczbowe ujęte w tabelach stanowią średnią arytmetyczną z 3-4 pomiarów wykonanych w zakresie stężeń 1-3 m/kg H<sub>2</sub>O.

Błąd pomiarów  $n_t$  wynosił 0,2 - 0,6 mola H<sub>2</sub>O/mol substancji rozpuszczonej.

Dla porównania, w tabeli 12 umieszczono również wyniki pomiarów Antosiewicza i wsp. [117] dotyczące alkoholi mono i wielowodorotlenowych.

Tabela 12. Wartości  $n_t$  alkoholi i amin w mieszaninie woda-etanol w zakresie temperatur 5 - 35°C.

	n	$n_t$				błąd pomiaru $\pm \delta$	dane literat(a)
		°C 5	15	25	35		
Metanol	2,3	2,5	2,8	3,2	3,6	0,2	3,0 [117]
Propanol-1	12,3	12,9	14,2	15,8	17,7	0,6	14,8 [117]
Propanol-2	11,4	11,9	13,0	14,3	15,7	0,6	
Propylamina-1	14,2	14,8	16,0	17,6	19,5	0,6	
Glikol etylenowy	1,7	1,9	2,3	2,7	3,2	0,2	
Glikol propylenowy-1,2	5,0	5,3	6,0	6,9	7,9	0,3	
Glikol butylenowy-1,3	5,8	6,1	6,7	7,6	8,6	0,3	
Glikol butylenowy-2,3	7,0	7,4	8,3	9,3	10,4	0,3	
Glikol butylenowy-1,4	4,4	4,7	5,5	6,3	7,2	0,3	
Gliceryna	2,2	2,3	2,6	2,9	3,3	0,2	2,0 [117]
Etylenodiamina	3,0	3,3	3,9	4,6	5,3	0,3	
Propylenodiamina-1,2	6,2	6,5	7,1	7,8	8,7	0,3	
Propylenodiamina-1,3	4,9	5,2	5,8	6,5	7,3	0,3	
Etanol <sup>(b)</sup>	6,6	6,9	7,5	8,4	9,5	0,2	8,4 [4,117]

(a) - wartości  $n_t$  w 25°C w binarnej mieszaninie woda-etanol

(b) - wartości  $n_t$  określone w binarnej mieszaninie woda-etanol



Tabela 13. Wartości  $n_t$  alkoholi i amin w mieszaninie woda-tetrahydrofuran w zakresie temperatur 5-35°C

	n	$n_t$				błąd pomiaru $\pm \delta$
		°C 5	15	25	35	
Metanol	2,7	2,9	3,3	3,7	4,1	0,2
Etanol	7,6	8,1	9,1	10,2	11,5	0,3
Propanol-1	14,1	15,5	18,4	21,4	24,5	0,6
Propanol-2	13,2	14,5	16,1	17,7	19,4	0,6
Propyloamina-1	15,1	16,2	18,3	20,8	23,4	0,6
Glikol etylenowy	1,9	2,1	2,6	3,1	3,6	0,2
Glikol propylenowy-1,2	5,8	6,2	7,2	8,3	9,5	0,3
Glikol butylenowy-1,3	6,3	6,6	7,3	8,0	8,8	0,3
Glikol butylenowy-2,3	8,5	9,0	10,1	11,3	12,5	0,3
Glikol butylenowy-1,4	5,3	5,6	6,2	6,9	7,6	0,3
Gliceryna	2,2	2,4	2,9	3,4	3,9	0,3
Etylenodiamina	3,5	3,8	4,4	5,1	5,9	0,2
Propylenodiamina-1,2	7,1	7,4	8,1	8,8	9,6	0,3
Propylenodiamina-1,3	5,5	5,8	6,4	7,1	7,8	0,3

Tabela 14. Wartości  $n_t$  alkoholi i amin w mieszaninie woda-propanol-1 w zakresie temperatur 5 - 35°C

	n	$n_t$				błąd pomiaru $\pm \delta$
		°C 5	15	25	35	
Metanol	2,0	2,1	2,4	2,8	3,2	0,2
Etanol	6,6	7,0	7,9	8,8	9,8	0,2
Propanol-2	11,7	12,5	14,3	16,2	18,2	0,4
Propyloamina	16,6	17,5	19,4	21,5	23,2	0,4
Glikol etylenowy	1,4	1,5	1,7	1,9	2,2	0,2
Glikol propylenowy-1,2	4,2	4,6	5,4	6,3	7,3	0,3
Glikol butylenowy-1,3	5,0	5,3	6,1	7,0	8,0	0,3
Glikol butylenowy-2,3	6,6	7,1	8,2	9,2	10,3	0,3
Glikol butylenowy-1,4	3,6	3,8	4,3	4,9	5,5	0,3
Gliceryna	1,3	1,4	1,6	1,9	2,2	0,2
Etylenodiamina	2,4	2,5	2,8	3,1	3,4	0,2
Propylenodiamina-1,2	5,0	5,3	6,1	6,9	7,8	0,3
Propylenodiamina-1,3	4,0	4,2	4,6	5,0	5,5	0,3
Propanol-1 (a)	14,7	15,7	17,7	19,9	22,1	0,4

(a) - wartości  $n_t$  określone w binarnej mieszaninie woda-propanol-1

Jak widać z tabel wartości liczb hydratacji rosną ze wzrostem temperatury, a temperaturowe zależności  $n_t$  wykazują indywidualny charakter dla każdej z badanych substancji.

Podobnie jak poprzednio wartości  $n_t$  otrzymane dla poszczególnych substancji rozpuszczonych w wodnych roztworach różnych współrozpuszczalników są w większości przypadków bliskie sobie w granicach 1 mola  $H_2O$  na mol substancji rozpuszczonej i te granice ulegają zmniejszeniu w miarę zbliżania się do temperatury  $0^\circ C$ , przy czym wartości  $n_t$  i  $n$  otrzymane dla roztworów etanolowych stanowią na ogół średnią arytmetyczną wartości tych parametrów otrzymanych dla pozostałych współrozpuszczalników: propanolu i tetrahydrofuranu. Tak więc można przyjąć, iż wartości  $n_t(n)$  określone dla roztworów etanolowo-wodnych badanych substancji są reprezentatywne dla tej grupy współrozpuszczalników i dalsze rozważania oraz wynikające z nich konkluzje będą odnosić się do wyników otrzymanych z pomiarów w roztworach tego współrozpuszczalnika. Bardzo zbliżone do siebie wartości  $n_t$  otrzymane dla roztworów etanolu, propanolu i tetrahydrofuranu jako współrozpuszczalników, potwierdzają w pewnym stopniu quasi chemiczny model hydratacji nieelektrolitów zaproponowany przez Antosiewicza i wsp. [119].

Na podstawie zmian wartości  $n_t$  z temperaturą,  $\Delta n_t / \Delta t$ , badane substancje można podzielić umownie na 3 grupy:

- I. metanol, glikol etylenowy, gliceryna;  $\Delta n_t / \Delta t < 0,05$
- II. etylenodiamina, glikol propylenowy-1,2, glikol butylenowy-1,3, glikol butylenowy-2,3, glikol butylenowy-1,4, propylenodiamina-1,2, propylenodiamina-1,3, etanol;  
 $0,05 < \Delta n_t / \Delta t \leq 0,1$
- III. propanol-1, propanol-2, propyloamina-1;  $\Delta n_t / \Delta t > 0,1$ .

Niskie wartości  $n_t$  oraz małe zmiany tego parametru ze zmianą temperatury dotyczą substancji wykazujących silnie hydrofilowy charakter takich jak: glikol etylenowy i gliceryna.

Raczej nieoczekiwana jest obecność w tej grupie metanolu.

Wyjaśnienie tego faktu zostanie podane w dalszej części pracy. W drugiej grupie substancji znalazły się te związki chemiczne, w których ujawnia się zarówno hydrofilowy jak i hydrofobowy charakter.



Natomiast w trzeciej grupie występują te substancje, w których czynnik hydrofobowy zdecydowanie przeważa nad czynnikiem hydrofilowym. Substancje te mają dość wysokie wartości liczb hydratacji i na ogół uważa się, iż jest to hydratacja typu klatratowego [96, 120-123]. Obserwowane zmiany wartości  $n_t$  z temperaturą dla badanych nieelektrolitów są zgodne z oczekiwaniami, bowiem im większa hydrofilowość, a tym samym większe powinowactwo molekuł nieelektrolitu do wody, tym ich silniejsze oddziaływanie z molekułami wody i mniejsze powinny być temperaturowe zmiany parametrów fizykochemicznych charakteryzujących stan tego nieelektrolitu w roztworze wodnym.

Z porównania wartości  $n$  badanych substancji wynikają pewne ciekawe spostrzeżenia:

- 1) liczby hydratacji alkoholi i glikoli są o 1-2 moli wody/mol nieelektrolitu mniejsze niż liczby hydratacji porównywalnych amin i dwuamin
- 2) liczby hydratacji znacznie maleją ze wzrostem ilości grup wodorotlenowych lub aminowych, przy czym obserwuje się równocześnie wyraźną zależność  $n_t$  od wzajemnego położenia tych grup w łańcuchu alkilowym
- 3) w homologach glikoli i dwuamin, w których grupy OH lub  $NH_2$  występują w takich samych położeniach względem siebie (np. glikol etylenowy, glikol propylenowy-1,2, glikol butylenowy-2,3 lub etylenodiamina i propylenodiamina-1,2), ze wzrostem długości łańcucha alkilowego o grupę  $-CH_2-$  liczby hydratacji wzrastają o 2-3 moli wody na mol nieelektrolitu.

Ten ostatni wniosek jest w pełni zgodny z poprzednimi badaniami dotyczącymi hydratacji homologów kwasów karboksylowych, aminokwasów, amidów i oligopeptydów [9, 12, 86], a także z wynikami pomiarów NMR [87] oraz z symulacjami komputerowymi przeprowadzonymi przez Jorgensena i wsp. [88]. Obserwowane zmiany parametru  $n_t$  z temperaturą, jak też zmiany tego parametru związane z samą budową molekularną badanych substancji potwierdzają w pełni przedstawioną poprzednio koncepcję struktury wodnych roztworów alkoholi i amin opartą na lodopodobnym modelu wody. Podobnie jak w przypadku elektrolitów i amidów przyjęcie lodopodobnego modelu

struktury wody może również uzasadniać fakt, iż w miarę zbliżania się do temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  obserwuje się zmniejszanie się różnic pomiędzy wartościami parametru  $n_t$  otrzymanymi dla różnych współrozpuszczalników. W myśl proponowanego modelu struktury wodnych roztworów takich substancji, alkohole wbudowują się w strukturę wody w ten sposób, że grupy hydrofobowe orientują się do klatek lodopodobnej struktury wody, a hydrofilowe grupy hydroksylowe obsadzają węzły sieci wodnej, przy czym każda grupa  $-\text{OH}$  zastępuje 1 cząsteczkę wody i taka zmiana nie powoduje wyraźnych zaburzeń w lodopodobnej sieci wodnej [106-110].

Nieco inaczej oddziałują grupy aminowe.

Z poprzednich badań nad hydratacją jonu amonowego [2,48,124,125] oraz z pomiarów liczb hydratacji aminokwasów i oligopeptydów [9] wynika, że jon  $\text{NH}_4^+$ , a także grupy  $-\text{NH}_3^+$  i  $-\text{NH}_2$  posiadając rozmiary i geometrię zbliżoną do molekuł wody mogą wchodzić zarówno do węzłów sieci wodnej jak też w przestrzenie międzywęzłowe (klatki) w lodopodobnej strukturze wody bez zaburzenia tej struktury.

Hydratacja grupy  $-\text{OH}$  jest więc równa  $-1$ , a hydratacja grupy aminowej może się zawierać w przedziale  $-1$   $+1$  w zależności od struktury cząsteczki, której stanowi część składową oraz od rodzaju współrozpuszczalnika. Dla większości badanych substancji takich jak aminokwasy i peptydy oraz amidy i ich pochodne hydratacja grupy aminowej mieściła się w przedziale  $-1$   $+0$ . Porównując otrzymane wyniki dla alkoholi i amin widać, że powyższe założenia można również odnieść do tych grup związków, bowiem liczby hydratacji alkoholi są mniejsze od liczb hydratacji odpowiednich amin. Również wyniki pomiarów liczb hydratacji hydroksykwasów porównane z wartościami liczb hydratacji kwasów karboksylowych [9] potwierdzają słuszność tych założeń (tabela 15).

Tabela 15. Porównanie wartości  $n_t$  kwasów karboksylowych i hydroksykwasów w  $25^{\circ}\text{C}$

	$n_t$
Kwas octowy	4,8
Kwas glikolowy	2,7
Kwas propionowy	8,0
Kwas mlekowy	5,8

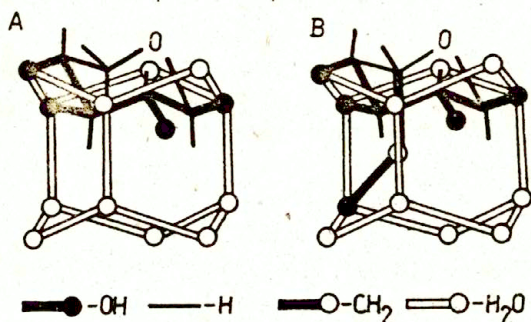


Hydratacja hydrofobowa grup alkilowych glikoli i dwuamin zależy od położenia grup hydrofilowych w łańcuchu. W izomerach, w których grupy  $-OH$  i  $-NH_2$  znajdują się w krańcowych położeniach w łańcuchu (glikol butylenowy-1,4 i propylenodiamina-1,3) obserwuje się mniejsze wartości liczb hydratacji niż dla pozostałych izomerów. Najwyższe liczby hydratacji mają izomery, w których grupy  $-OH$  wzgl.  $-NH_2$  znajdują się przy sąsiednich atomach węgla. W tym wypadku hydratację można korelować z wartościami pola powierzchni hydrofobowej części cząsteczki [117,126], a ściślej z wartościami pola hydrofobowej powierzchni dostępnej dla wody [127]. Wydaje się, iż metylowe grupy glikolu propylenowego-1,2, glikolu butylenowego-1,3 oraz glikolu butylenowego-2,3, a także grupa metylowa propylenodiaminy-1,2 mają większe pola hydrofobowej powierzchni dostępnej dla wody niż odpowiednie grupy alkilowe bezpośrednio związane z grupami hydrofilowymi lub znajdującymi się pomiędzy takimi grupami.

Podsumowując wyniki uzyskane z poprzednich badań kwasów karboksylowych, aminokwasów i peptydów [9], soli czteroalkiloamonijowych [3], amidów i ich N-alkilowych pochodnych [86], cukrów i ich O-metylowych pochodnych [4,5] oraz z obecnych badań alkoholi i amin można wyciągnąć wniosek, że liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę alkilową w hydrofobowej hydratacji odpowiada w przybliżeniu ilości atomów wodoru w danej grupie. Jeśli przyjąć to założenie, a jednocześnie uwzględnić hydratację hydrofilową grup  $-OH$  i  $-NH_2$  ( $n_{OH} = -1$ ,  $n_{NH_2} = -1 + 0$ ), to wyliczone w ten sposób teoretyczne liczby hydratacji  $n_{teor.}$ , są w dobrej zgodności z otrzymanymi wartościami  $n$  dla metanolu, glikolu etylenowego, gliceryny, etylenodiaminy, propylenodiaminy-1,2, glikolu propylenowego-1,2 i glikolu butylenowego-2,3. Dla pozostałych glikoli i diaminy otrzymane wartości są mniejsze ze względu na najprawdopodobniej mniejsze pola hydrofobowej powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika.

Wartości  $n$  otrzymane dla metanolu i etanolu są zgodne z wynikami uzyskanymi z pomiarów spektroskopowych [128-131]. Ponadto powyższe wnioski są zgodne z wynikami pomiarów otrzymanymi dla cukrów i ich pochodnych [4,5,132]. Stwierdzono bowiem większą o 1 liczbę hydratacji heksoz w stosunku do pentoz, co jest związane z hydratacją grupy hydroksymetylenowej heksoz przez jedną cząsteczkę wody. Opierając się na teorii "specyficznej hydratacji cukrów" [1] oraz uwzględniając

wnioski wynikające z niniejszych badań, proponuje się następujący model lodopodobnej klatki z wbudowanymi w nią pierścieniami piranozowymi pentozy i heksozy (rys.12).



Rys.12 Schematyczne przedstawienie struktur pentozy (A) i heksozy (B) wbudowanych w siatkę wody.

## 6. Podsumowanie

Przeprowadzone pomiary liczb hydratacji elektrolitów, mocznika, amidów oraz alkoholi i amin w wodnych roztworach różnych współrozpuszczalników takich jak: propanol-1, propanol-2, tetrahydrofuran, aceton, dioksan, dimetylosulfotlenek i dimetyloformamid, potwierdziły w całej rozciągłości wnioski wysunięte poprzednio na podstawie ultradźwiękowych badań jonów, cząsteczek i makrocząsteczek w roztworach etanolowo-wodnych. Badania przyniosły nowe i bardzo istotne elementy potwierdzające przyjęty model struktury badanych roztworów:

- 1) W wodnych roztworach współrozpuszczalników zaliczanych do tzw. substancji monofunkcyjnych, które są promotorami struktury wody, takich jak: etanol, propanole, tetrahydrofuran, aceton i dioksan, liczby hydratacji n otrzymane dla azotanów metali jedno i dwuwartościowych, mocznika, amidów i ich N-metylowych pochodnych oraz alkoholi i amin są bliskie sobie w granicach  $\pm 1$  mol wody/mol substancji rozpuszczonej.
- 2) Niewielkie różnice w wartościach liczb hydratacji otrzymanych z pomiarów w takich współrozpuszczalnikach mogą wskazywać na tworzenie się w badanych roztworach określonego typu struktury,



a zbliżanie się tych wartości do siebie w miarę zbliżania się do temperatury  $0^{\circ}\text{C}$  może świadczyć o tym, że jest to struktura lodopodobna.

- 3) Współrozpuszczalniki zaliczane do tzw. substancji polifunkcyjnych, które burzą dalekozasięgowy porządek w ciekłej wodzie, takie jak: dimetylosulfotlenek i dimetyloformamid powodują częściową dehydratację elektrolitów oraz alkoholi i amin. Szczególnie widoczne są efekty oddziaływań dehydratacyjnych tych substancji na cząsteczki wody otaczające hydrofobowe grupy alkilowe.
- 4) Liczby hydratacji otrzymane dla azotanów metali jedno i dwuwartościowych w wodnych roztworach różnych współrozpuszczalników potwierdzają poprzednio przyjęty model hydratacji jonu azotanowego, w którym każdy jon azotanowy zastępuje dwie cząsteczki wody w węzłach lodopodobnej sieci wodnej ( $n_{\text{NO}_3^-} = -2$ ).
- 5) Liczby hydratacji chlorków metali jedno i dwuwartościowych zależą od rodzaju współrozpuszczalnika, w którym zostały oznaczone. Przyjęto założenie, iż jest to spowodowane oddziaływaniami dehydratacyjnymi współrozpuszczalników na otoczkę hydratacyjną jonu chlorkowego i wynika ze słabszego wiązania wody otaczającej taki anion w porównaniu z wiązaniem cząsteczek wody przez kation.
- 6) Liczby hydratacji formamidu i mocznika są ujemne (-2) i niezależne od rodzaju współrozpuszczalników zarówno monofunkcyjnych jak i polifunkcyjnych, co jest wynikiem wchodzenia cząsteczek wymienionych substancji do węzłów lodopodobnej sieci wodnej. Taki model struktury wodnych roztworów tych połączeń może pomóc wyjaśnić szczególne zachowanie się mocznika w procesach denaturacji białek i peptydów, micelizacji surfaktantów oraz w procesie rozpuszczania węglowodorów w wodzie.
- 7) Liczby hydratacji izomerycznych amidów i ich N-alkilowych pochodnych są w granicach błędu takie same, co potwierdza poprzednie wyniki pomiarów otrzymane dla izomerycznych oligopeptydów.

- 8) Liczby hydratacji znacznie maleją ze wzrostem ilości grup wodorotlenowych lub aminowych, przy czym obserwuje się równocześnie wyraźną zależność wartości  $n_t$  od wzajemnego położenia tych grup w łańcuchu alkilowym.
- 9) Liczby hydratacji alkoholi i glikoli są o 1-2 moli wody/mol nieelektrolitu mniejsze niż liczby hydratacji porównywalnych amin i dwuamin.
- 10) Na podstawie wniosków sformułowanych w punktach 8 i 9 przyjęto założenie, iż hydrofilowe grupy  $-OH$  i  $-NH_2$  wchodzą do węzłów lodopodobnej sieci wodnej:  $n_{OH} = -1$ ,  $n_{NH_2} = -1 + 0$ .
- 11) W amidach i ich N-alkilowych pochodnych oraz w homologach glikoli i dwuamin, w których grupy  $-OH$  lub  $-NH_2$  występują w takich samych położeniach względem siebie, ze wzrostem długości łańcucha alkilowego o grupę  $-CH_2-$  liczby hydratacji wzrastają o 2-3 moli wody na mol nieelektrolitu.

Wykorzystując powyższe spostrzeżenia, a także opierając się na poprzednich badaniach dotyczących hydratacji kwasów karboksylowych, aminokwasów, oligopeptydów, hydroksykwasów, soli czteroalkiloamoniowych oraz cukrów i ich O-metylowych pochodnych można sformułować wniosek, że liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę alkilową w hydrofobowej odpowiada w przybliżeniu ilości atomów wodoru w danej grupie alkilowej.

Tak więc prędkość ultradźwięków określająca de facto ściślność w roztworze opisuje oddziaływania hydrofobowe w analogiczny sposób w różnych układach trójskładnikowych woda-współrozpuszczalnik-substancja rozpuszczona. Świadczy o tym prawie taka sama zależność  $n_t$  od długości łańcucha alkilowego jaką otrzymano dla amidów i ich pochodnych, glikoli, dwuamin, kwasów karboksylowych, hydroksykwasów, aminokwasów i oligopeptydów.

## 7. Wykaz publikacji

1. F. Franks, The solvent properties of water, Water - a comprehensive treatise, F. Franks Ed., Plenum Press, New York-London 1973, vol.2, chapt.1.
2. A. Juskiewicz, Pol. J. Chem., 58, 1115 (1984).
3. A. Juskiewicz, Pol. J. Chem., 59, 1209 (1985).



4. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust., 6, 307 (1981).
5. A.Juszkiewicz, J.Antosiewicz, Zeit.Phys.Chem., Neue Folge, 148, 185 (1986).
6. J.Antosiewicz, A.Juszkiewicz, D.Shugar, J.Phys.Chem., 86, 4831 (1982).
7. A.Juszkiewicz, Akustyka molekularna i kwantowa, vol.3, 37 (1982).
8. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust., 11, 91 (1986).
9. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust., 10, 151 (1985).
10. A.Juszkiewicz, J.Potaczek, Archives of Acoust., 2, 207 (1977).
11. A.Juszkiewicz, J.Potaczek, Archives of Acoust., 6, 401 (1981).
12. A.Juszkiewicz, Prace IPPT 31/1985.
13. R.L.Forgacs, IRE Transactions on Instrumentation (1960) 359.
14. R.L.Forgacs, J.Acoust.Soc.Am., 32, 1697 (1960).
15. A.Juszkiewicz, J.Ranachowski, Wiss.Zeit.TH Leuna-Merseburg, 24, 275 (1982).
16. P.Assarson, F.R.Eirich, J.Phys.Chem., 72, 2710 (1968).
17. G.J.Safford, P.C.Scheffer, P.S.Leung, G.F.Doebbler, G.W.Brady, E.F.X.Lyden, J.Chem.Phys., 50, 2140 (1969).
18. K.J.Packer, D.J.Tomlison, Trans.Faraday Soc., 67, 1302 (1971).
19. A.K.Covington, I.R.Lantzke, J.M.Thain, Faraday Trans.I, 70, 1869 (1974).
20. A.K.Covington, J.M.Thain, Faraday Trans.I, 70, 1879 (1974).
21. W.F. Stołypin, J.M.Kessler, Żur.Fiz.Chim., 59, 2566 (1965).
22. E.F.Yudgin Templeton, G.A.Kenney-wallace, J.Phys.Chem., 90, 2896 (1986).
23. A.Juszkiewicz, Ultrasonic study on hydration of 2-1 electrolytes, Pol.J.Chem., praca wysłana do druku.
24. S.Broersma, J.Chem.Phys., 28, 1158 (1958).
25. M.Eigen, G.G.Hammes, J.Am.Chem.Soc., 82, 5951 (1960).
26. M.Eigen, Zeit.Elektrochem., 64, 115 (1960).
27. H.G.Hertz, M.D.Zeidler, Ber.Bunsenges., 67, 774 (1963).
28. J.E.Desnoyers, B.E.Conway, J.Phys.Chem., 68, 2305 (1964).
29. T.J.Swift, N.G.Sayre, J.Chem.Phys., 44, 3567 (1966).
30. D.Fiat, Z.Luz, B.L.Silver, J.Chem.Phys., 49, 1376 (1968).
31. R.W.Creekmore, C.N.Reilley, J.Phys.Chem., 75, 1563 (1969).
32. W.Bol, G.J.A.Gerrits, C.L.van Panteleon van Eck, J.Appl. Crystallogr., 3, 486 (1970).



33. J.N. Albright, J.Chem.Phys., 56, 3783 (1972).
34. G.Licheri, G.Piccaluga, G.Pinna, J.Chem.Phys., 63, 4412 (1975);  
ibid., 64, 2437 (1976).
35. R.Caminiti, G.Licheri, G.Piccaluga, G.Pinna, Chem.Phys.Lett.,  
47, 275 (1977).
36. A.K.Soper, J.Phys.C, 10, 1793 (1977).
37. J.R.Newsome, M.Sandstrom, G.W.Neilson, J.E.Enderby, Chem.Phys.  
LeH., 82, 399 (1981).
38. J.E.Enderby, G.W.Neilson, Rep.Prog.Phys., 44, 38 (1981).
39. G.W.Neilson, Physica, 120B, 325 (1983).
40. R.W.Impey, P.A.Madden, I.R.Mc Donald, J.Phys.Chem., 87,  
5071 (1983).
41. N.A.Hewish, J.E.Enderby, W.S.Hewells, J.Phys.C, 16, 1777 (1983).
42. A.Lo Surdo, F.J.Millero, J.Phys.Chem., 84, 710 (1980).
43. A.H.Narten, J.Phys.Chem., 74, 765 (1970).
44. A.H.Narten, F.Vaslow, H.A.Levy, J.Chem.Phys., 58, 5017 (1973).
45. E.Clementi, R.Barsotti, Chem.Phys.Lett., 59, 21 (1978).
46. M.Mezei, L.Beveridge, J.Chem.Phys., 74, 6902 (1981).
47. J.Lee Kavanau, Water and solute - water interactions,  
San Francisco-London-Amsterdam 1964.
48. R.A.Robinson, R.H.Stokes, Electrolyte solutions, London 1959.
49. R.H.Stokes, Aust.J.Chem., 20, 2087 (1967).
50. H.D.Ellerton and P.J.Dunlop, J.Phys.Chem., 70, 1831 (1966).
51. J.F.Brandts, L.Hunt, J.Am.Chem.Soc., 89, 4826 (1967).
52. O.Enea, C.Jolicoeur, J.Phys.Chem., 86, 3870 (1982).
53. D.B.Wetlaufer, S.K.Malik, L.Stoller, R.L.Coffin, J.Am.Chem.  
Soc., 86, 508 (1964).
54. H.S.Frank, F.Franks, J.Chem.Phys., 48, 4746 (1968).
55. W.Bruning, A.Holtzer, J.Am.Chem.Soc., 83, 4865 (1961).
56. P.Mukerjee, A.Ray, J.Phys.Chem., 67, 190 (1963).
57. M.J.Schick, J.Phys.Chem., 68, 3585 (1964).
58. E.G.Finer, F.Franks, M.J.Tait, J.Am.Chem.Soc., 94, 4424 (1972).
59. J.A.Glasel, J.Am.Chem.Soc., 92, 372 (1970).
60. S.Subramanian, D.Balasubramanian, J.C.Ahluwalia, J.Phys.Chem.,  
73, 266 (1969).
61. G.E.Walrafen, J.Chem.Phys. 44, 3726 (1966).
62. O.D.Bonner, G.B.Woolsey, J.Phys.Chem., 72, 899 (1968).
63. M.Abu-Hamdiyyah, J.Phys.Chem., 69, 2720 (1965).
64. S.Subramanian, D.Balasubramanian, J.C.Ahluwalia, J.Phys.Chem.  
75, 815 (1971).

65. R.B.Cassel, R.H.Wood, J.Phys.Chem., 78, 2465 (1974).
66. J.A.Rupley, J.Phys.Chem., 68, 2002 (1964).
67. G.G.Hammes, P.R.Schimmel, J.Am.Chem.Soc., 89, 442 (1967).
68. D.V.Bearegard, R.E.Barrett, J.Chem.Phys., 49, 5241 (1968).
69. K.Arakawa, N.Takenaka, K.Sasaki, Bull.Chem.Soc.Japan 43, 636 (1970).
70. H.Endo, Bull.Chem.Soc.Japan 46, 1106, 1596 (1973).
71. T.Ogawa, M.Yasuda, K.Mizutami, Bull.Chem.Soc.Japan 57, 662 (1984).
72. R.A.Kuharski, P.J.Rossky, J.Am.Chem.Soc., 106, 5786 (1984).
73. H.Tanaka, H.Touhara, K.Nakanishi, N.Watanabe, J.Chem.Phys., 80, 5170 (1984).
74. M.Roseman, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 97, 631 (1975).
75. A.Holtzer, M.F.Emerson, J.Phys.Chem., 73, 26 (1969).
76. A.Shibata, S.Yamashita, T.Yamashita, Bull.Chem.Soc.Japan 57, 873 (1984).
77. F.Franks, The hydrophobic interaction: Water - a comprehensive treatise, F.Franks Ed., Plenum Press, New York-London 1973, vol.4, chapt.1.
78. P.Assarsson, F.R.Eirich, J.Phys.Chem., 72, 2710 (1968).
79. J.E.Del Bene, J.Chem.Phys., 62, 1969 (1975).
80. J.E.Desnoyers, G.Perron, L.Avédikian, J.P.Morel, J.Solution Chem., 2, 631 (1976).
81. J.F.Hinton, R.D.Harpool, J.Am.Chem.Soc., 99, 349 (1977).
82. A.Pullman, H.Berthod, C.Giessner-Prettre, J.F.Hinton, R.D.Harpool, J.Am.Chem.Soc., 100, 3991 (1978).
83. C.de Visser, W.J.M.Heuvelsland, L.A.Dunn, G.Somsen, J.Chem.Soc., Faraday Trans.I 74, 1159 (1978).
84. J.N.Spencer, S.K.Berger, C.R.Powell, B.D.Hennig, G.S.Furman, W.M.Loffredo, E.M.Rydberg, R.A.Neubert, C.E.Snoop, D.N.Blauch, J.Phys.Chem., 85, 1236 (1981).
85. F.T.Marchese, P.K.Mehrotra, D.L.Reveridge, J.Phys.Chem., 88, 5692 (1984).
86. A.Juszkiewicz, Study of urea and amides by use of ultrasonic method, Zeit.Phys.Chem., w druku.
87. H.G.Hertz, M.D.Zeidler, Ber.Bunsenges., 68, 821 (1964).
88. W.L.Jorgensen, J.Gao, C.Ravimohan, J.Phys.Chem. 89, 3470 (1985).



89. I.W.Matiash, A.I.Torianik, W.W.Kisielnik, Zhur.Strukt. Khim., 8, 418 (1967).
90. F.Franks, D.J.G.Ives, Quart.Rev.Chem.Soc., 20, 1 (1966).
91. F.Franks, D.S.Reid, Thermodynamic properties, Water - a comprehensive treatise, F.Franks Ed., Plenum Press, New York 1973, vol.2, chapt.5.
92. F.Franks, M.Podley, D.S.Reid, J.C.S., Faraday Trans.I 72, 359 (1976).
93. F.Franks, J.C.S., Faraday Trans.I 73, 830 (1977).
94. F.Franks, M.D.Pedley, J.C.S., Faraday Trans.I 79, 2249 (1983).
95. K.C.Pratt, W.A.Wakeham, Proc.Roy.Soc. (London) A 393, 336 (1975).
96. K.Iwasaki, T.Fujiyama, J.Phys.Chem., 81, 1908 (1977);  
ibid. 83, 463 (1979).
97. A.D<sup>3</sup>Arpano, I.D.Donato, E.Caponetti, V.Agrigente, J.Solution Chem., 8, 793 (1979).
98. A.B.Poray-Koshic, O.P.Yakorev, A.A.M.Sazonov, G.A.Shmuylovich, Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., Khim.I, Khim.Tekhnol., 24, 1230 (1981).
99. J.Lara, J.E.Desnoyers, J.Solution Chem., 10, 465 (1981).
100. H.G.Hertz, H.Leiter, Z.Phys.Chem., Neue Folge 133, 45 (1982).
101. Y.Maham, G.R.Freeman, J.Phys.Chem., 89, 4347 (1985).
102. Yu.I.Khurgin, W.A.Kudriashova, W.A.Zavizion, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., 6, 1456 (1985).
103. S.Okazaki, H.Touhara, K.Nakanishi, J.Chem.Phys., 81, 890 (1984).
104. Z.J.Derlacki, A.J.Easteal, A.V.Edge, L.A.Woolf, Z.Roksandic, J.Phys.Chem., 89, 5318 (1985).
105. T.M.Bender, R.Pecora, J.Phys.Chem., 90, 1700 (1986).
106. O.Ya.Samoilov, Zhur.Fiz.Khim., 20, 1411 (1946).
107. G.G.Malenkov, Zhur.Strukt.Khim., 7, 331 (1966).
108. N.W.Tschekalin, B.M.Grinberg, Zhur.Strukt.Khim., 12, 536 (1971).
109. G.S.Beddard, T.Doust, J.Hudales, Nature 294, 145 (1981).
110. W.J.Jorgensen, J.D.Madura, J.Am.Chem.Soc., 105, 1407 (1983).
111. J.H.Andreae, P.D.Edmonds, J.F.Mc Keller, Acustica 15, 74 (1965).
112. M.J.Blandamer, N.J.Hidden, M.C.R.Symons, Trans.Faraday Soc., 66, 316 (1970).



113. K.Sasaki, K.Arakawa, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 3287 (1972).
114. K.Sasaki, Kitami Kogyo Deigaku Kenkyu Hokoku 8, 181 (1977).
115. J.Antosiewicz, D.Shugar, J.Solution Chem., 12, 123, 783 (1983).
116. J.Antosiewicz, D.Shugar, Acustica 56, 57 (1984).
117. J.Antosiewicz, D.Shugar, J.Solution Chem., 13, 493 (1984).
118. A.Juszkiewicz, Ultrasonic studies on hydrophobic and hydrophilic hydration of nonelectrolytes, J.Solution Chem., praca wysłana do druku.
119. J.Antosiewicz, M.Żółkiewski, D.Shugar, H.Holland, J.Solution Chem., w druku.
120. E.K.Baumgartner, G.Atkinson, J.Phys.Chem., 75, 2336 (1971).
121. H.Endo, Bull.Chem.Soc.Jpn., 46, 1106, 1596 (1973).
122. K.Tamura, M.Maekawa, T.Yasunaga, J.Phys.Chem., 81, 2122 (1977).
123. N.Ito, K.Saito, T.Kato, T.Fujiyama, Bull.Chem.Soc.Jpn., 54, 991 (1981).
124. J.L.Kavanau, Water and solute - water interactions, Holden-Day Inc., San Francisco-London-Amsterdam 1964.
125. A.H.Narten, J.Phys.Chem., 74, 765 (1970).
126. R.B.Hermann, J.Phys.Chem., 76, 2754 (1972); Proc.Natl. Acad.Sci USA 74, 4144 (1977).
127. C.Jolicoeur, B.Riedl, D.Desrochers, L.L.Lemelin, R.Zamojska, O.Enea, J.Solution Chem., 15, 109 (1986).
128. Z.Kecki, W.Kołos, W.Libus, S.Minc, L.Stolarczyk, Spektralne badania struktury roztworów elektrolitów, PWN, Warszawa 1969.
129. A.P.Zhukovsky, A.I.Sidirova, Zhur.Strukt.Khim., 12, 534 (1971).
130. A.P.Zhukovsky, M.W.Dengina, Zhur.Strukt.Khim., 17, 446 (1976).
131. A.P.Zhukovsky, M.W.Dengina, Vestn.Leningr.Univ., 10, 60 (1977).
132. A.Juszkiewicz, Archiwum Akustyki, 21, 143 (1986).

S p i s t r e ś c i	str.
Streszczenie	3
1. Wstęp	5
2. Wykonanie pomiarów	8
3. Hydratacja elektrolitów w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit	9
4. Hydratacja mocznika oraz amidów i ich N-alkilowych pochodnych w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit	16
5. Hydratacja hydrofobowa i hydrofilowa alkoholi i amin w binarnych mieszaninach woda-nieelektrolit	29
6. Podsumowanie	36
7. Wykaz publikacji	38