

2.22 — akustyczne metody badania  
materiałów.

Badanie budowy molekularnej i strukturalnej cieczy

Adam Juszkiewicz

HYDRATACJA JONÓW  
CZĄSTECZEK I MAKRO CZĄSTECZEK  
W ROZTWORACH ETANOŁOWO-WODNYCH

31/1985

Praca habilitacyjna

P. 269



WARSZAWA 1985

ISSN 0208-5658

Praca habilitacyjna

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 21 maja 1985 r.



56914



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 140 egz. Ark.wyd. 5,5 Ark.druk. 7,75

Oddano do drukarni w sierpniu 1985 r.

Nr zamówienia 499/85

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

Adam Juszkiewicz  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Chemii - Zakład Chemii Ogólnej

HYDRATACJA JONÓW, CZĄSTECZEK I MAKROCZĄSTECZEK  
W ROZTWORACH ETANOLOWO-WODNYCH

Streszczenie

Wyznaczono liczby hydratacji elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych, soli czteroalkiloamoniumowych, cukrów, kwasów karboksylowych, amidów, aminokwasów, peptydów, nukleozydów, nukleotydów, soli sodowych i potasowych DNA i RNA oraz dekstranu, glikoli polietylenowych, poliakrylamidu o różnych ciężarach cząsteczkowych, a także niektórych protein oraz kazeiny i jej frakcji, stosując metodę Yasunagi. Metoda ta polega na pomiarze prędkości ultradźwięków w układzie etanol-woda-substancja rozpuszczona i w układzie etanol-woda przy zmieniającym się stężeniu etanolu i określeniu zmiany położenia maksimum prędkości ultradźwięków spowodowaną obecnością substancji rozpuszczonej.

Pomiary liczb hydratacji w zależności od temperatury w przedziale temperatur 5-35°C wykazały, że dla większości badanych substancji za wyjątkiem elektrolitów 2-1 wartościowych temperaturowe zależności liczb hydratacji opisuje takie samo równanie jakie opisuje temperaturowe zmiany położenia maksimum prędkości ultradźwięków w układzie etanol-woda typu:  $n_t = n + At + Bt^2$ , w którym  $n_t$  określa liczbę hydratacji w temperaturze  $t$ ,  $n$  określa liczbę hydratacji w temperaturze 0°C, a  $A$  i  $B$  są stałymi równymi odpowiednio 0,0383 i 0,0013. Podano fizykochemiczną interpretację tego zjawiska przyjmując za podstawę dwustanowy model struktury wody. W modelu tym cząsteczki wody występują w stanie uporządkowanym, który opisany jest przez struktury zbliżone do struktury lodu I oraz w stanie nieuporządkowanym.

Lodopodobna struktura wody ulega rozpadowi ze wzrostem temperatury i wzrasta ilość cząsteczek wody w stanie nieuporządkowanym.

Wzrost tej formy wody wraz ze wzrostem temperatury opisuje czynnik  $At + Bt^2$  w równaniu opisującym temperaturową zależność liczb hydratacji  $n_t$ .

Cząsteczki etanolu, a także inne cząsteczki oraz jony dodatnio hydratujące wchodzą w klatki lodopodobnej struktury wody tworząc wiązania wodorowe z cząsteczkami wody znajdującymi się w najbliższym sąsiedztwie. Cząsteczki oraz jony ujemnie hydratujące wchodzą do węzłów zdefektowanej struktury wody powodując wzrost uporządkowania roztworu i wzrost liczby klatek, do których mogą wchodzić zarówno cząsteczki etanolu, jak też cząsteczki lub jony substancji rozpuszczonej. Otrzymane liczby hydratacji dotyczą pierwszej warstwy hydratacyjnej i są na ogół zgodne z wartościami otrzymanymi przy pomocy innych technik eksperymentalnych, a także z wartościami otrzymanymi z obliczeń teoretycznych.

W części literaturowej przedstawiono opis stosowanego modelu struktury wody oraz opis metod wyznaczania liczb hydratacji.

## P r z e d m o w a

Niniejsza rozprawa stanowi zbiór 11 prac naukowych, z których część została opublikowana w ostatnich 8 latach, część znajduje się w druku, a część została wysłana do druku. Ponadto rozprawa zawiera ok. 30% materiału doświadczalnego, który do tej pory nie został opublikowany oraz studium literaturowe na temat struktury wody, hydratacji i metod jej wyznaczania. Przegląd literaturowy jest raczej szerszym streszczeniem i dotyczy jedynie tych pozycji literaturowych, które wiążą się z koncepcjami autora. Pełny przegląd literaturowy opublikowanej w ciągu ostatnich 80-ciu lat systematycznych badań nad strukturą wody i roztworów wodnych obejmuje, według szacunkowych danych, kilkadziesiąt tysięcy pozycji literaturowych i nie jest możliwe wykonanie takiej pracy przez jednego człowieka.

Badania stanowiące treść rozprawy były finansowo popierane przez dwóch sponsorów. W poprzedniej pięcioletce prace były częściowo finansowane przez Departament Rolnictwa Stanów Zjednoczonych AP w ramach programu PL-480 Grant No FG-Po-321. W bieżącej pięcioletce badania są częściowo finansowane z funduszy problemu międzyresortowego MR.I.24 koordynowanego przez Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN.

Współpraca autora z Instytutem Podstawowych Problemów Techniki PAN obejmuje okres przeszło 16 lat i dotyczy badań nad zastosowaniem metod ultradźwiękowych w fizykochemii cieczy i roztworów, a w szczególności badań nad modyfikacjami i optymalizacją aparatury ultradźwiękowej produkowanej przez IPPT pod kątem jej zastosowań w chemii. Efektem tych badań jest również aparatura zastosowana w niniejszej pracy do pomiarów liczb hydratacji jonów, cząsteczek i makrocząsteczek.

## 1. W s t ę p

Woda jest związkem chemicznym o szczególnych własnościach, które spowodowały, że odgrywa ona w życiu naszej planety bardzo istotną rolę. Woda jest obecna we wszystkich organizmach żywych i znaczenie wody w strukturze i aktywności różnych układów biologicznych potwierdziły liczne badania prowadzone przy pomocy wielu technik eksperymentalnych i teoretycznych.

W żywych komórkach i w roztworach wodnych substancje biologicznie aktywne oddziałują z cząsteczkami wody, wiążą je strukturalnie i prowadzi to do utworzenia wokół nich warstwy hydratacyjnej określanej mianem uwodnienia lub hydratacji. Hydratacja makrocząsteczek biologicznych odgrywa rolę czynnika stabilizującego strukturę tych połączeń.

Znajomość stopnia uwodnienia jonów, cząsteczek i makrocząsteczek ma duże znaczenie w fizykochemii przy opisie różnych zjawisk występujących podczas ich transportu w roztworach wodnych. W zasadzie wszystkie dziedziny fizykochemii zajmujące się badaniami roztworów wodnych muszą przy opisie procesów zachodzących w tych roztworach uwzględniać hydratację substancji rozpuszczonej.

Tymczasem pomimo bardzo szerokich i systematycznych badań od ponad 80 lat, stan naszej wiedzy na ten temat jest wciąż niezadawalający. Do tej pory nie udało się stworzyć jednolitej teorii roztworów wodnych, w której ważnym elementem będzie niewątpliwie model struktury wody otaczającej jony, cząsteczki obojętne oraz makrocząsteczki. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest brak jednoznacznej definicji liczby hydratacji, a więc liczby cząsteczek wody oddziałujących z cząsteczką wzgl. jonami substancji rozpuszczonej i będących w innym termodynamicznie stanie niż cząsteczki w czystej wodzie.

Hydratację badano wieloma technikami doświadczalnymi i teoretycznymi. Wyniki tych badań są częstokroć sprzeczne lub rozbieżne nawet w obrębie tej samej metody.

Przedstawiona powyżej sytuacja była przyczyną podjęcia

badan nad hydratacją różnych rodzajów substancji jonowych i niejonowych.

Do pomiarów liczb hydratacji użyto metody zaproponowanej przez Yasunagę, która została znacznie rozwinięta przez autora. Opis metody został szczegółowo przedstawiony w punkcie 3. Walorem tej metody jest duża prostota pod względem eksperymentalnym oraz fakt, iż nie wymaga ona wprowadzenia praktycznie żadnych założeń teoretycznych, gdyż liczby hydratacji wyraża się w tej metodzie poprzez względną zmianę położenia maksimum prędkości ultradźwięków w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym spowodowaną obecnością substancji rozpuszczonej.

Badaniami objęto stosunkowo dużą grupę związków chemicznych: elektrolitów, nieelektrolitów oraz makrocząsteczek. Ponadto przeprowadzono badania spektroskopowe w podczerwieni w roztworach wodnych etanolu i niektórych cukrów prostych oraz badania NMR techniką echa spinowego w wodnych roztworach glikoli polietylenowych. Celem tych badań była weryfikacja wyników otrzymanych z pomiarów ultradźwiękowych.

## 2. S t r u k t u r a   w o d y

Panuje ogólny pogląd, że w cieczach polarnych takich jak woda, istnieje quasikrystaliczna struktura wywołana pewnym uporządkowaniem. Uporządkowanie to jest spowodowane tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody. Charakterystyczne własności ciekłej wody przypisuje się częściowemu zachowaniu tetraedrycznego układu wiązań wodorowych występującego w krystalicznej strukturze lodu, przy czym długość wiązań O...H...O w fazie ciekłej jest większa niż w fazie stałej.

Obecnie liczą się w zasadzie trzy modele struktury ciekłej wody:

1. Model Samojłowa [1-3] i Forslinda [4] rozwinięty przez Danforda i Levy [5,6] zakładający, iż struktura ciekłej wody jest podobna do heksagonalnej struktury lodu I. Różnica polega jedynie na tym, że ciecz wykazuje większą gęstość na skutek pojawienia się pewnej ilości cząsteczek

wody w pozycjach międzywęzłowych.

2. Model hydratów wody Paulinga [7,8] zakładający tworzenie się w ciekłej wodzie stosunkowo dużych pustych klatek (klatratów), do których może wchodzić niezasocjowana cząsteczka wody, a także cząsteczki obojętnych gazów i nie-elektrolitów. Powierzchnie boczne klatek stanowią pięcio- i sześciokąty utworzone przez cząsteczki wody powiązane wiązaniami wodorowymi. Kąty pomiędzy wiązaniami i odległości międzycząsteczkowe są w zasadzie takie same jak w lodzie.
3. Model zmiennych grup cząsteczek Franka [9-12] zakładający tworzenie w wodzie krótkotrwałych, o zmiennych rozmiarach skupisk cząsteczek wody powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi. Grupy powiązanych cząsteczek wody są przemieszane z cząsteczkami nie powiązanymi wiązaniami wodorowymi i może następować wymiana pomiędzy nimi.

Powyższe modele są pod wieloma względami sprzeczne ze sobą i każdy z nich tłumaczy zaledwie część charakterystycznych własności samej wody, jak też wody występującej w otoczeniu rozpuszczonych substancji.

Wszystkie teorie dotyczące struktury wody są zgodne co do faktu, że cząsteczki w ciekłej wodzie podobnie jak w lodzie są zdolne do tworzenia tetraedrycznych wiązań wodorowych. Woda jest więc mieszaniną pewnych trójwymiarowych struktur. Każda z współistniejących struktur odpowiada charakterystycznej energii swobodnej, charakterystycznym własnościom dielektrycznym, charakterystycznej objętości cząsteczek itp. Zmiana temperatury prowadzi do zmiany względnej liczby cząsteczek zasocjowanych w poszczególnych konfiguracjach i przesunięcia te stanowią wytłumaczenie wyjątkowych własności wody [4]. Opis różnych modeli struktury wody jak też argumenty za i przeciw poszczególnym modelom można znaleźć w wielu monografiach [3,4, 13-17] i pracach przeglądowych [18-21].

W niniejszej pracy zostanie przedstawiony model struktury wody najbardziej zbliżony do modelu Samożłowa, który zawiera niektóre elementy pozostałych dwóch modeli, a który najlepiej odpowiada wynikom przeprowadzonych badań.



Oto szczegółowy opis tego modelu:

Podczas przejścia lodu w ciekłą wodę struktura wody staje się bardziej rozluźniona. Odległości pomiędzy cząsteczkami wody ulegają zwiększeniu i wzrastają również długości wiązań O...H...O. Przestrzenie międzywęzłowe pomiędzy cząsteczkami skoordynowanymi tetraedrycznie stają się tak duże, że mogą przyjąć niezasocjowane cząsteczki wody bez większego zakłócenia struktury. W momencie topnienia część cząsteczek wody jest uwalniana z węzłów sieci lodu na skutek fluktuacji termicznych i zajmuje przestrzenie międzywęzłowe. Powstają w ten sposób defekty sieci. Tym można wytłumaczyć wzrost gęstości występujący podczas przejścia lodu w wodę. Równocześnie cząsteczki wody w przestrzeniach międzywęzłowych powodują osłabienie ruchów termicznych cząsteczek znajdujących się w węzłach sieci. Wzrost gęstości zachodzi do momentu, gdy amplitudy termiczne cząsteczek w węzłach sieci zostaną na tyle osłabione przez cząsteczki międzywęzłowe, że nie powstają nowe defekty, tzn. do momentu, w którym układ nie osiągnie równowagi termicznej. W stanie ciekłym cząsteczki wody występują więc w dwóch stanach: - w stanie quasikrystalicznym, w którym cząsteczki powiązane tetraedrycznie tworzą lodopodobne struktury i w stanie słabo uporządkowanym o większej gęstości (woda "swobodna"), w którym cząsteczki wody nie tworzą lodopodobnych szkieletów.

W określonych termodynamicznie warunkach ciśnienia i temperatury wzajemny stosunek ilości obydwu form jest ściśle określony.

Przyjmując oznaczenia podane przez Franksa [16] dwustanowy model wody można przedstawić przy pomocy następującego prostego schematu:



gdzie  $(H_2O)_b$  oznacza wodę związaną (bulky), a  $(H_2O)_d$  oznacza wodę "swobodną" (dense).

Za wzrostem temperatury krystaliczność wody zmniejsza się i

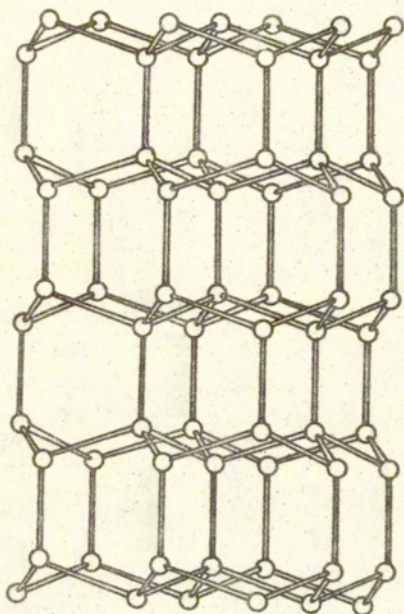
równowaga przesuwana się w kierunku wzrostu ilości wody "swobodnej". W quasikrystalicznych formach wody ( $H_2O$ )<sub>b</sub> mogą występować różne skupiska grupy cząsteczek; i takie, które tworzą zamknięty lodopodobny szkielec, i takie, w których występują defekty sieci i nie wszystkie cząsteczki wody są powiązane ze sobą tetraedrycznie. Podobnie w wodzie "swobodnej" mogą występować niewielkie skupiska cząsteczek wody powiązane ze sobą za pomocą wiązań wodorowych. Ciekła woda jest więc układem, w którym występują różnorodne formy strukturalne, które przenikają się wzajemnie. Lokalne fluktuacje termiczne mogą powodować przechodzenie jednych form w drugie.

W temperaturach bliskich 0°C większość cząsteczek wody będzie się znajdowała w lodopodobnej strukturze i z przeprowadzonych badań ultradźwiękowych i spektroskopowych wynika, że są to struktury heksagonalne zbliżone do struktury lodu I.

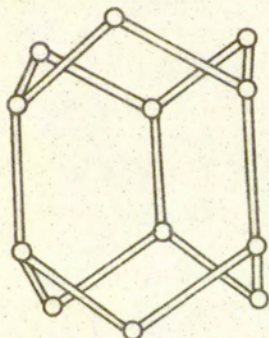
Niskociśnieniowy lód I ma strukturę podobną do struktury trydymitu, w której każdy atom tlenu otaczają cztery inne atomy tlenu ułożone tetraedrycznie, przy czym w sieci tworzą się warstwy powyginanych pierścieni sześcioczłonowych (rys.1). W strukturze ciekłej wody najmniejszy pusty obszar klatkę będą tworzyły dwie stykające się warstwy o symetrii lustrzanej (rys.2).

Większe klatki mogą być utworzone z parzystej ilości sześcioczłonowych pierścieni stykających się ze sobą. W obrębie klatek mogą występować luki sieci. Wtedy tak duży obszar spełnia rolę klatki klatratowej (w rozumieniu Paulinga).

Woda uporządkowana ( $H_2O$ )<sub>b</sub> powiązana ze sobą tetragonalnie i trygonalnie jest zmieszana z wodą "swobodną" ( $H_2O$ )<sub>d</sub> gdzie cząsteczki wody mogą być związane pojedynczo lub podwójnie, względnie mogą być nie powiązane z sąsiednimi cząsteczkami. Na granicach obszarów może następować wzajemna wymiana cząsteczek wody. Swobodna cząsteczka wody może obsadzać lukę w sieci wody, a cząsteczka znajdująca się w węźle sieci może przenieść się do pozycji międzywęzłowej. Na granicy faz w wodzie uporządkowanej ( $H_2O$ )<sub>b</sub> będą przeważały otwarte struktury zawierające większą ilość defektów sieci.



Rys. 1. Schemat struktury lodu I.



Rys. 2. Schemat pojedynczej klatki w strukturze ciekłej wody opartej na strukturze lodu I.

Jony względnie cząsteczki substancji niejonowych rozpuszczalne w wodzie będą na ogół wchodziły w puste klatki i oddziaływały specyficznie z otaczającymi je cząsteczkami wody. Efektem tych oddziaływań jest wzrost "krystaliczności" roztworu, gdyż następuje ograniczenie hamowanej rotacji cząsteczek wody, które otaczają cząsteczki wzgl. jony substancji rozpuszczonej.

Charakter, zasięg i specyficzność oddziaływań zależy od natury substancji rozpuszczonej. Jony będą wykazywały duży wpływ na strukturę wody na skutek polaryzacji, unieruchomienia i ściśnięcia cząsteczek wody znajdujących się w ich pobliżu. Substancje niejonowe będą wpływały na strukturę wody znacznie słabiej poprzez oddziaływanie grup hydrofilowych i hydrofobowych.

Obecnie przeważa opinia, że rozpuszczenie jakiegokolwiek substancji nie powoduje zniszczenia pierwotnej struktury wody; lodopodobna siatka wody zostaje zachowana i możliwe są jedynie niewielkie jej zniekształcenia.

Struktura lodu I została przyjęta przez wielu autorów do opisu struktury wodnych roztworów różnych substancji. A więc, Narten Danford i Levy [22-25] wyniki pomiarów rentgenowskich w wodnych roztworach różnych soli interpretowali opierając się na tym modelu. Radialne funkcje rozkładu obliczone na podstawie założeń wziętych z tego modelu okazały się zgodne z funkcjami radialnymi określonymi doświadczalnie.

Przy pomocy struktury lodu I Franks [16] i Suggett [26] opisali strukturę wodnych roztworów cukrów, a Jacobson [27-29] tym samym modelem opisał strukturę roztworu DNA. Jak wykazały obliczenia Jacobsona, istnieje dobre dopasowanie podwójnej spirali DNA do struktury sieci wodnej, gdyż powtarzająca się odległość wzdłuż osi spirali jest równa siedmiu odcinkom idealnej sieci lodu.

### 3. Hydratacja i metody jej wyznaczenia

Wiele prac badawczych teoretycznych i doświadczalnych starało się opisać ilościowo procesy fizykochemiczne zach-

dzące w roztworze wodnym na skutek obecności w nim cząsteczek substancji rozpuszczonej.

Do tej pory jednak model struktury wody otaczającej zarówno jony jak też cząsteczki substancji obojętnych, nie został rozwiązany. Jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest brak jednoznacznej definicji liczby hydratacji, a więc liczby cząsteczek wody oddziaływujących z cząsteczką (wzgl. jonami) substancji rozpuszczonej i będących w innym termodynamicznie stanie niż cząsteczki czystej wody.

W zasadzie każda własność fizykochemiczna, która jest mierzalna dla czystych składników i roztworów mogłaby służyć do wyznaczenia liczby hydratacji, jeżeli przyjmie się uproszczenie, że odchylenia od reguł addytywności otrzymane dla roztworów są spowodowane hydratacją.

Przyjmuje się więc, że związana woda jest zdefiniowana zgodnie z metodą pomiaru i posiada jedynie znaczenie względne, charakterystyczne dla stosowanej metody. Tak np. przy oznaczaniu związanej wody z pomiaru lepkości lub współczynników dyfuzji, związaną wodę traktuje się jako tę, która porusza się razem z cząsteczkami substancji rozpuszczonej, a w przypadku oznaczania wody hydratacyjnej przy pomocy pomiarów absorpcji ultradźwięków w roztworach nieelektrolitów, związaną wodę określa się ilością cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi z cząsteczką nieelektrolitu.

Hydratację a ogólnie solwatację cząsteczek substancji rozpuszczonej badano wieloma metodami. Do najczęściej stosowanych metod należą metody: wolumetryczna [30-41], kalorymetryczna [42-44], osmometryczna [45], wiskozymetryczna [46,47], dielektryczna [29,48-50], spektroskopii NMR [18,19,51-55], rentgenowska [22-25] ultradźwiękowa i inne [56-67].

W dotychczasowych badaniach nad określeniem liczb hydratacji przy użyciu tych metod stosowano często pewne założenia, których nie można zweryfikować eksperymentalnie. Skutkiem tego nawet w obrębie tej samej metody uzyskiwano wyniki znacznie różniące się od siebie. Hinton i Amis [53] podają, że w pomiarach NMR w zależności od tego czy do określenia liczby hydratacji użyje się czasu relaksacji protonu, czy też che-

miczne przesunięcie protonu, liczby hydratacji dla jonu  $\text{Li}^+$  wynoszą odpowiednio 1 lub 4, dla jonu  $\text{Cs}^+$  15 lub 1, a dla jonu  $\text{F}^-$  9,9 lub 1,6.

Jedną z pierwszych metod określania liczb hydratacji, która potem doczekała się wielu modyfikacji, była metoda Pasynskiego [68]. Pasynski założył, że zmniejszanie się ściśliwości roztworu jest związane z silnym ściśnięciem cząsteczek wody w polu jonów i to zmniejszenie ściśliwości przypisał hydratacji. Podał następujące wyrażenie na liczbę hydratacji cząsteczek substancji rozpuszczonej w roztworze wodnym:

$$(1) \quad n_h = (1 - \beta_T / \beta_T^0) \frac{100 - x}{M_0} \frac{M_2}{x}$$

gdzie  $\beta_T$  i  $\beta_T^0$  są izotermicznymi współczynnikami ściśliwości roztworu i rozpuszczalnika,  $x$  - jest procentem wagowym substancji rozpuszczonej,  $M_0$  jest ciężarem cząsteczkowym rozpuszczalnika, a  $M_2$  jest ciężarem cząsteczkowym substancji rozpuszczonej. Dla roztworów rozcieńczonych ściśliwości izotermiczne można zastąpić ściśliwościami adiabatycznymi  $\beta_{ad}$ , które można wyznaczyć z pomiarów prędkości ultradźwięków  $c$  i gęstości  $d$ , bowiem  $\beta_{ad} = 1/dc^2$ .

Wszystkie pozostałe metody wykorzystujące pomiary prędkości ultradźwięków do określania liczb hydratacji opierają się na tym wyrażeniu [69-80]. Przy wyprowadzeniu wyrażenia (1) Pasynski założył, że jon wraz z otoczką hydratacyjną jest nieściśliwy. Inni autorzy zakładali nieściśliwość jonu, natomiast ściśliwość wody w otoczce hydratacyjnej przyjmowali za równą ściśliwości normalnej wody.

Jak podaje Desnoyers i wsp. [81] nieściśliwość hydratowanego jonu jest do przyjęcia jedynie dla małych jonów takich jak jony  $\text{Mg}^{+2}$  i  $\text{Li}^+$ . Dla większych jonów pole elektryczne jonów oddziaływujące na cząsteczki wody zmienia się w dość szerokich granicach i zmienia się również lokalna ściśliwość cząsteczek wody w otoczkach hydratacyjnych ( $0 - 4,5 \times 10^{-10} \text{N}^{-1} \text{m}^2$ ). Niemożność wyznaczenia lokalnej ściśliwości wody w otoczkach

hydratacyjnych jonów powoduje, że otrzymane przez różnych autorów w oparciu o różne założenia, liczby hydratacji są nieporównywalne.

Sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana w przypadku słabszych oddziaływań z cząsteczkami wody cząsteczek nieelektrolitów i makrocząsteczek. Ukazujące się sporadycznie publikacje na ten temat podają często sprzeczne dane uniemożliwiające ujęcie zagadnienia hydratacji jonowej i niejonowej jakimś jednym prostym modelem.

To było powodem poszukiwań takiej metody pomiaru liczb hydratacji, która byłaby stosunkowo prosta w założeniach i równocześnie umożliwiłaby wykonanie pomiarów w różnych typach substancji dobrze rozpuszczalnych w wodzie, bowiem uznano za pewnik tezę, że substancje rozpuszczalne w wodzie są hydrutowane.

Wybór padł na metodę zaproponowaną przez Yasunagę i wsp. [82,83], w której hydratację określa się z pomiarów prędkości ultradźwięków w roztworach etanolowo-wodnych.

#### 4. O p i s metody pomiaru i stosowanej aparatury

Jak wiadomo [84], zależność prędkości ultradźwięków w układzie etanol-woda od stężenia alkoholu jest typu paraboli, a maksimum jest ściśle określone dla danej temperatury. Dodatek dowolnej substancji rozpuszczalnej w wodzie przesuwając punkt maksimum w kierunku mniejszego stężenia alkoholu. Różnica pomiędzy stężeniami w punktach maksimum prędkości ultradźwięków jest spowodowana związaniem części wody przez cząsteczki substancji rozpuszczonej.

Przy tym założeniu jest spełniona następująca zależność:

$$(2) \quad \frac{A_0}{W_0} = \frac{A_1}{W_1 - W_x}$$

gdzie  $A_0$  i  $W_0$  są ilościami etanolu i wody w punkcie maksimum

dla układu alkohol-woda,  $A_1$  i  $W_1$  są ilościami alkoholu i wody w punkcie maksimum dla roztworów alkoholowo-wodnych zawierających określoną ilość substancji rozpuszczonej,  $W_x$  w tym wyrażeniu określa ilość wody związanej z substancją rozpuszczoną.

Znajomość  $W_x$  umożliwia wyliczenie liczby hydratacji z zależności:

$$3 \quad n_h = \frac{M d_o W_x}{M_o m}$$

gdzie  $d_o$  jest gęstością wody,  $m$  jest stężeniem substancji rozpuszczonej wyrażonym w jednostkach masy,  $M_o$  jest ciężarem cząsteczkowym wody, a  $M$  jest ciężarem cząsteczkowym substancji rozpuszczonej.

Wyrażając ilości alkoholu w punktach maksimum oraz ilość substancji rozpuszczonej przy pomocy stężeń molalnych na 1 kg wody  $n_h$  można określić z następującej zależności:

$$4 \quad n_h = \frac{m_o - m_1}{m_o m_s M_o}$$

gdzie  $m_o$  i  $m_1$  oznaczają stężenia molalne etanolu w punktach maksimum prędkości odpowiednio dla roztworu dwu- i trójskładnikowego,  $m_s$  jest stężeniem molalnym substancji rozpuszczonej, a  $M_o$  jest ciężarem cząsteczkowym wody wyrażonym w kg.

Prezentowana metoda jest bardzo prosta pod względem założeń teoretycznych. Zakłada ona bowiem, że wzrost prędkości ultradźwięków aż do punktu maksimum jest spowodowany wzrostem upakowania roztworu na skutek tworzenia się bardziej zwartych struktur hydratacyjnych substancji rozpuszczonej i alkoholu. Przy określonych stężeniach obydwu składników maksymalna wartość prędkości ultradźwięków oznacza taki stan układu, w którym wszystkie cząsteczki wody są związane w kompleksach hydratacyjnych substancji rozpuszczonej i alkoholu. Niewielka zmiana stężenia jednego ze składników zapoczątkowuje proces rozpadu tych kompleksów i tworzenia nowych struktur mniej



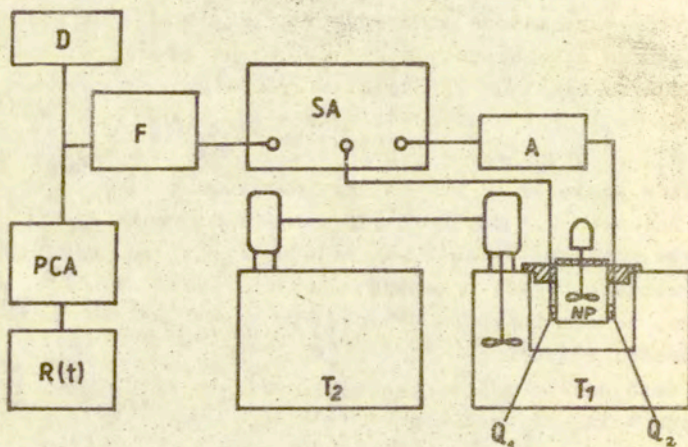
zwartych, o większej ściślności. Jeśli zmiane ulega stężenie alkoholu, to od punktu maksimum prędkości następuje proces dehydratacji substancji rozpuszczonej. W układzie woda-etanol spadek prędkości ultradźwięków przy stężeniach alkoholu większych od stężenia maksimum prędkości ultradźwięków może oznaczać jedynie rozpad kompleksów hydratacyjnych alkoholu. Opis struktury roztworu wodno-etanolowego oraz roztworu trójskładnikowego woda-etanol-substancja rozpuszczona oparty o model lodu I zostanie przedstawiony w dalszych częściach pracy.

Powyższa metoda pomiaru polega na określeniu ilości bezwodnego alkoholu etylowego (w ml) potrzebnej do osiągnięcia punktu maksimum prędkości ultradźwięków w układzie woda-etanol ( $A_0$ ) oraz w układzie woda-etanol-substancja rozpuszczona ( $A_1$ ). Warunkiem uzyskania powtarzalnych i wiarygodnych wyników pomiarów tą metodą jest dokładność oznaczenia  $A_0$  i  $A_1$  w granicach  $\pm 0.1$  ml. Zmiany prędkości ultradźwięków odpowiadające tym zmianom stężenia alkoholu są rzędu 1-2 cm/sek. Warunek ten narzuca bardzo precyzyjny pomiar prędkości ultradźwięków z tym, że nie muszą to być pomiary bezwzględnych wartości prędkości a wystarczą pomiary względne.

Tak dużą dokładność pomiarów prędkości ultradźwięków umożliwia metoda "sing around" [85,86].

W Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie został opracowany przy współudziale autora miernik "sing around" typ SA-1000, którym jeśli tylko zostanie zapewniona odpowiednia stabilizacja temperaturowa cieczy pomiarowej, można mierzyć zmiany prędkości rzędu 0,5-1/cm sek. Działanie przyrządu oparte jest o zasadę krążącego impulsu ("sing around"). Nadajnik generuje pojedynczy impuls elektryczny, który w przetworniku nadawczym generuje impuls ultradźwiękowy wysokiej częstotliwości. Impuls ten po przejściu przez ośrodek badany jest odbierany przez przetwornik odbiorczy, a po wzmocnieniu i odpowiednim uformowaniu jest doprowadzony do nadajnika, który generuje następny impuls nadawczy. W opisanym sposobie powstaje ciąg impulsów o częstotliwości powtarzania zależnej od czasu przejścia pojedynczego impulsu przez ośrodek badany. Częstotliwość powtarzania impulsów jest mierzona przy

pomocy zewnętrznego falomierza cyfrowego. Przy częstotliwości generacji 10 MHz i odległości przetwornika nadawczego od odbiorczego 50 mm zmiana ostatniej cyfry na wyświetlaczu falomierza oznacza zmianę prędkości rzędu 0,5 cm/s. W celu wykonania pomiarów z tego rzędu z dokładnością zbudowano stanowisko pomiarowe, którego schemat blokowy przedstawiono na rys. 3 [87,88] .



Rys. 3. Schemat blokowy układu do precyzyjnych pomiarów prędkości ultradźwięków metodą "sing around": SA - miernik prędkości ultradźwięków typ SA-1000, A - tłumik,  $T_1, T_2$  - termostat dwustopniowy, NP - naczynie pomiarowe z mieszałem i przetwornikami nadawczym i odbiorczym  $Q_1, Q_2$ ; F - falomierz, D - drukarka, PCA - przetwornik cyfrowo-analogowy, R - rejestrator  $x(t)$  .

Cylindryczne naczynie pomiarowe ze stali nierdzewnej o znanym współczynniku rozszerzalności o średnicy 50 mm jest zanurzone na stałą głębokość w termostacie o podwójnych ściankach poj. 25 dm<sup>3</sup> zasilanym i sterowanym przez regulator temperatury typ 650 i tyrystorową przystawkę mocy typ 651 produkcji UNPAN Warszawa. Regulator jest sterowany przez czujnik oporowy

platynowy typ 2100 s-3 wiere 100 om. Temperaturę w naczyniu pomiarowym mierzy się przy pomocy drugiego takiego samego czujnika temperaturowego z dokładnością  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ . Termostat jest chłodzony wodą z drugiego termostatu, w którym temperatura cieczy termostatującej jest o  $2-3^{\circ}\text{C}$  niższa od temperatury w głównym termostacie. Dzięki zastosowaniu takiego dwustopniowego układu termostatowania uzyskano możliwość stabilizacji temperatury w naczyniu pomiarowym z dokładnością do  $0,001^{\circ}\text{C}$ .

W celu zapewnienia stabilnej pracy układów elektronicznych miernika "sing around", falomierza i regulatora, temperatura otoczenia stanowiska pomiarowego jest stała:  $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Zmiany prędkości ultradźwięków są rejestrowane automatycznie przy pomocy drukarki lub przy pomocy układu rejestrującego składającego się z przetwornika cyfrowo-analogowego i rejestratora  $x(t)$ .

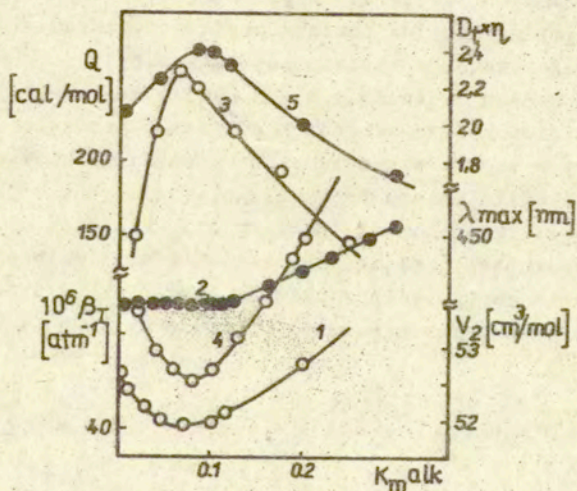
Dzięki pomiarom prędkości ultradźwięków z dokładnością do  $10^{-6}$  można badać efekty różnych oddziaływań molekularnych, których obecność ujawnia się dopiero na tym poziomie. Między innymi precyzyjne pomiary prędkości ultradźwięków zostały zastosowane do badania anomalii wody w  $4^{\circ}\text{C}$  [89], w badaniach procesu kwaśnienia mleka [90] i innych [91]. Odchylenia od liniowości zależności prędkości ultradźwięków od temperatury w wodzie w pobliżu  $4^{\circ}\text{C}$  są rzędu kilkudziesięciu cm/s, a całkowita zmiana prędkości ultradźwięków w procesie kwaśnienia mleka od momentu pomiaru w mleku świeżym do momentu jego skwaśnienia wynosi ok. 1,5 m/s. Nic więc dziwnego, że takie badania mogły być przeprowadzone dopiero w układzie pomiarowym pozwalającym mierzyć prędkość względną z dokładnością  $10^{-6}$ .

## 5. S t r u k t u r a   r o z t w o r ó w   e t a n o l o w o - - w o d n y c h

Dodatek do wody niewielkiej ilości nieelektrolitu powoduje stabilizację struktury wody [16,21, 92-98]. Przez stabilizację struktury rozumie się proces związany z

wchodzeniem cząsteczek nieelektrolitu w klatki tej struktury, efektem czego jest zmiana własności roztworu. Obecność w klatkach cząsteczek nieelektrolitu prowadzi do osłabienia translacyjnej ruchliwości cząsteczek wody. To w efekcie powoduje zmniejszenie współczynnika samodyfuzji wody i zmianę kinetycznych i równowagowych własności roztworu.

Cząsteczki etanolu mają rozmiary zbliżone do rozmiarów klatki w lodopodobnej strukturze wody [99] i wbudowują się w strukturę wody w ten sposób, że grupy hydroksylowe są umiejscowione w lodopodobnym szkielecie, a grupy hydrofobowe orientują się do pustych klatek lodopodobnej struktury wody. Struktura roztworu jest bardziej upakowana. Zmiany z tym związane powodują występowanie anomalii w przebiegu szeregu własności roztworu w zakresie stężeń 0,03-0,2 ułamka molowego alkoholu [16,21]. Na rys. 4 przedstawiono przebieg kilku wybranych parametrów fizykochemicznych w roztworach etanolu w zależności od stężenia etanolu.



rys. 4. Ekstremalne zależności kilku parametrów fizykochemicznych w zakresie małych stężeń etanolu.

Jak widać z rysunku dla zależności parcjalnej molowej objętości (1) [100-102], położenia maksimum pasma luminescencji kwasu salicylowego (2) [103], ciepła mieszanina (3) [104], ściśliwości izotermicznej (4) [99,105] i izolepkościowego współczynnika samodyfuzji wody (5) [106], w zakresie stężeń 0,05-0,1  $k_{mol}$  występują charakterystyczne punkty ekstremalne. Wielu autorów wiąże powyższe ekstrema z maksymalnym wypełnieniem lodopodobnych klatek przez cząsteczki alkoholu w tym zakresie stężeń. Samoźłow i wsp. [105,107] uważają, że przy stężeniach mniejszych od stężenia minimum ściśliwości, zmniejszenie się ściśliwości jest spowodowane wypełnianiem klatek lodopodobnej struktury przez cząsteczki alkoholu i w związku z tym zmniejszaniem się azurowości roztworu, a przy stężeniach większych od stężenia minimum ściśliwości, wzrost ściśliwości jest spowodowany rozbitiem pierwotnej struktury wody. Punkt minimum ściśliwości oznacza stan maksymalnego wypełnienia lodopodobnych klatek przez cząsteczki alkoholu. Wg Samoźłowa oddziaływanie grup hydrofobowych nieelektrolitu na strukturę wody jest reprezentowane w mierzonej ściśliwości  $\beta_T$  przez pochodną cząstkową  $\beta_T$  względem ułamka molowego  $x$  przy nieskończonej dużej rozcieńczeniu  $\left. \frac{\partial \beta_T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow 0}$ .

Badania spektroskopowe w podczerwieni [108-111] wykazały, że stabilizacja struktury wody cząsteczkami nieelektrolitu jest związana ze zwiększaniem się trwałości wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody. Efekt ten objawia się przesunięciem pasm absorpcji w kierunku mniejszych częstości. Obserwuje się więc wzrost uporządkowania wody wokół cząsteczek nieelektrolitu i przypisuje się je oddziaływaniu na wodę niepolarnych grup nieelektrolitu.

Powyższe uporządkowanie wody wokół niepolarnych grup nieelektrolitów określa się różnym nazewnictwem. Jedni autorzy [109] nazywają je solwatami niepolarnych grup, inni mianem solwatacji II rzędu [52], a jeszcze inni nazywają je solwatacją (hydratacją) typu klatratowego [93,112,113]. Analiza matematyczna przesunięć pasma absorpcji w podczerwieni  $5180 \text{ cm}^{-1}$ , przy założeniu gaussowskiego charakteru konturu pasma, umożliwiła

wyznaczenie średniej liczby cząsteczek wody w takim solwacie. Dla alkoholu etylowego wynosi ona  $6 \pm 1$  [108] -  $7 \pm 1$  [110,111] w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  i maleje ze wzrostem temperatury. Zmniejszanie się hydratacji hydrofobowej nieelektrolitów ze wzrostem temperatury sugerowano również na podstawie pomiarów współczynników ściśliwości izotermicznej [105,107] .

Powyższe dane i wnioski poddano eksperymentalnej weryfikacji wykonując pomiary prędkości ultradźwięków w funkcji stężenia etanolu w zakresie temperatur  $5-35^{\circ}\text{C}$  oraz pomiary spektroskopowe w próbkach o różnym stężeniu alkoholu w temperaturze ok.  $25^{\circ}\text{C}$  [114] .

Pomiary prędkości ultradźwięków wykonano przy pomocy precyzyjnego miernika "sing around" opisanego powyżej, a pomiary spektroskopowe w podczerwieni wykonano na spektrometrze wysokiej rozdzielczości Digilab produkcji amerykańskiej.

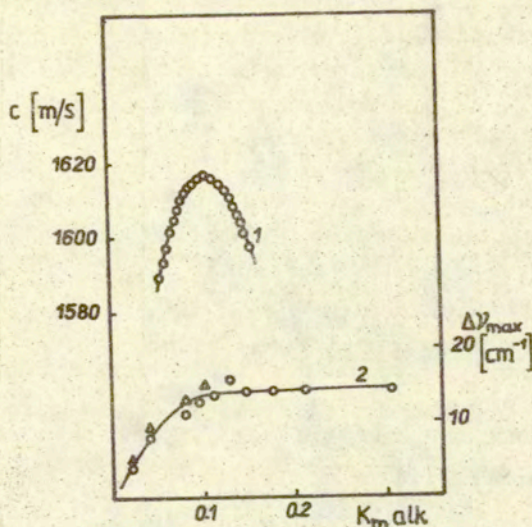
Na rys. 5 przedstawiono wyniki pomiarów własnych w układzie etanol-woda w temp.  $25^{\circ}\text{C}$  prędkości ultradźwięków (1) oraz przesunięć  $\Delta\nu_{\text{max}}$  rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\nu_{\delta} + \nu_{\text{OH}}$  z maksimum przy  $5180 \text{ cm}^{-1}$  (2) .

Jak widać z rysunku prędkość ultradźwięków początkowo rośnie, osiąga maksimum przy stężeniu  $k_{\text{mol}} = 0,106$ , a następnie maleje. Na krzywej zależności  $\Delta\nu_{\text{max}}$  od stężenia alkoholu obserwuje się zwiększanie się przesunięcia badanego pasma absorpcji w zakresie stężeń  $0-0,1 k_{\text{mol}}$ , a w wyższych stężeniach przesunięcie to jest stałe.

Stałe przesunięcie  $\Delta\nu_{\text{max}}$  obserwuje się więc mniej więcej od tego samego stężenia alkoholu, przy którym prędkość osiąga maksimum.

Stężeniu maksimum prędkości ultradźwięków w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  odpowiada liczba ok. 8,4 moli wody na mol etanolu.

Jak wiadomo maksima prędkości (minima ściśliwości) ze wzrostem temperatury przesuwiają się w kierunku mniejszych stężeń alkoholu. Jest to spowodowane zmniejszaniem się ażurowej struktury wody ze wzrostem temperatury. Ilość pustych klatek, które mogą obsadzić cząsteczki alkoholu maleje, a rośnie ilość cząsteczek "swobodnej" wody. W temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  w wodzie będzie występował określony stosunek ilości czas-

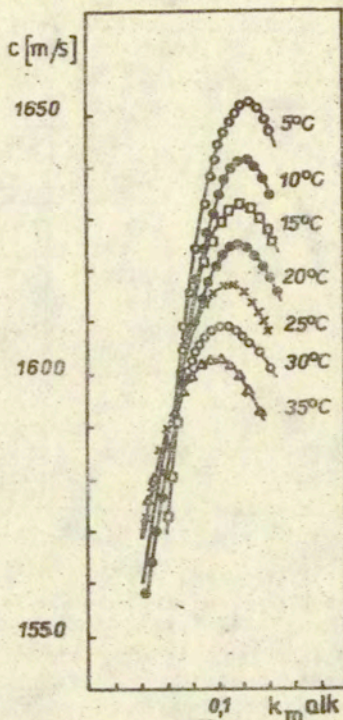


Rys. 5. Zależności prędkości ultradźwięków (1) oraz przesunięć rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\nu_{\text{O}} + \nu_{\text{OH}}$  w funkcji ułamka molowego etanolu w temperaturze 25°C.

teczek "swobodnej" wody do ilości cząsteczek wody związanej w klatkach. Przyjmując, że w temperaturze 0°C wszystkie cząsteczki wody występują w lodopodobnym szkielecie, można przyjąć tezę, że stężenie odpowiadające maksimum prędkości ultradźwięków w temperaturze 0°C dla układu etanol-woda jest stężeniem określającym ilość cząsteczek wody otaczających cząsteczkę alkoholu.

Na rys. 6 przedstawiono wyniki pomiarów prędkości ultradźwięków w roztworach etanolu w wodzie w zakresie temperatur 5-35°C.

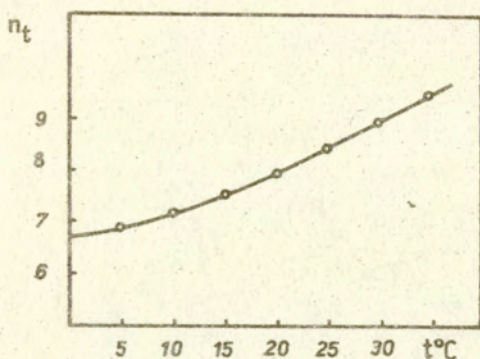
Jak widać z rysunku, ze wzrostem temperatury maksimum prędkości ultradźwięków przesuwa się w kierunku mniejszych stężeń alkoholu. Wyznaczono liczby  $n_t$  moli  $\text{H}_2\text{O}$  na mol alkoholu w punktach maksimum prędkości w badanym zakresie temperatur i przedstawiono graficznie na rys. 7.



Rys. 6. Zależność prędkości ultradźwięków od stężenia etanolu w układzie etanol-woda w zakresie temperatur 5-35°C.

Ekstrapolując analitycznie otrzymane wyniki aż do temperatury 0°C uzyskano w temperaturze 0°C wartość  $n = 6,6$ . Wynik ten jest w dobrej zgodności z wynikami pomiarów w podczerwieni [108,110,111]. Teoretycznie w 0°C dla idealnej sieci lodu  $n$  powinno być równe 6. Jednak z uwagi na występowanie w strukturze wody defektów (defekty Frenkla i Schottky'ego) ilość pustych klatek jest mniejsza i  $n > 6$ . Forslind [4] obliczył, że w ciekłej wodzie w temperaturze 0°C 9% węzłów sieci jest nieobsadzonych, a liczba cząsteczek w pozycjach międzywęzłowych wynosi 16% całkowitej liczby cząsteczek w układzie. Z obliczeń uwzględniających wyznaczoną liczbę  $n$  oraz jej wartość teoretyczną, można dojść do analogicznych wniosków.





Rys. 7. Zależność liczby  $n_t$  określającej liczbę moli wody przypadającej na 1 mol etanolu w punktach maksimum prędkości w różnych temperaturach.

Ilość wody związanej w sieci w temperaturze 20°C obliczona w oparciu o uzyskane wyniki rys.7 wynosi 76,5 % i jest w dobrej zgodności z danymi obliczonymi przez Némethy'go i Scheragę [11,12] przy zastosowaniu statystyczno-termodynamicznej analizy modelu zmiennych grup cząsteczek ciekłej wody. Jeśli przyjąć  $n$  realne (6,6), to w 20°C ilości wody związanej (83 %) i wody "swobodnej" (17 %) dobrze zgadzają się z analogicznymi wartościami podanymi przez Nomoto [115].

Stężenie odpowiadające punktowi maksimum prędkości ultradźwięków w temperaturze 0°C określa więc liczbę cząsteczek wody jaka występuje w hydracie (solvacie) cząsteczki nieelektrolitu. W miarę wzrostu temperatury powiększają się deformacje wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody, skutkiem czego następuje zmniejszanie się liczby klatek. To w konsekwencji prowadzi do osłabienia efektu stabilizacji. Podobny pogląd reprezentują Hertz i Zeidler [52]. Na krzywych prędkości ultradźwięków proces ten objawia się poprzez zmniejszanie się wartości prędkości dla punktów maksimum ze wzrostem temperatury oraz poprzez rozmywanie się krzywych.

Ekstrapolując krzywą z rys. 7 aż do temperatury 80°C można oszacować procentową ilość wody solwatującej cząsteczkę nie-elektrolitu. Z obliczeń wynika, że w 80°C mniej niż 10 % cząsteczek wody występuje w postaci związanej. Nic też dziwnego, że w tej temperaturze nie obserwuje się punktu maksimum na krzywych prędkości ultradźwięków w układzie woda-etanol.

Przedstawione wyniki potwierdzają słuszność przyjętego modelu. Krzywe zależności prędkości ultradźwięków od stężenia alkoholu opisują strukturę roztworów alkoholowo-wodnych. Punkt maksimum prędkości ultradźwięków określa stężenie alkoholu, przy którym wszystkie klatki nie-zniszczonej oktaedrycznej struktury wody są obsadzone przez cząsteczki alkoholu. Zwiększenie stężenia etanolu powyżej stężenia maksimum powoduje rozbić pierwotnej struktury wody, stopień uporządkowania roztworu zmniejsza się i skutkiem tego prędkość ultradźwięków maleje.

Dodatek dowolnej substancji rozpuszczonej do roztworu etanolowo-wodnego wywołuje przesunięcie maksimum prędkości ultradźwięków w kierunku mniejszych stężeń alkoholu. Jest to spowodowane bądź rozbić części struktury wody i wiązaniem uwolnionych w ten sposób cząsteczek wody przez substancję rozpuszczoną, bądź też obsadzaniem przez cząsteczki substancji rozpuszczonej pewnej ilości klatek w ażurowej strukturze wody. W jednym i drugim przypadku ilość pustych klatek obsadzanych przez cząsteczki alkoholu zmniejsza się i mniejsze jest stężenie alkoholu, przy którym prędkość ultradźwięków osiąga maksimum.

Różnica pomiędzy stężeniami w punktach odpowiadających maksimum prędkości dla roztworu alkoholowo-wodnego badanej substancji rozpuszczonej i dla roztworu odniesienia (etanol-woda) jest spowodowana według Yasunagi i wsp. hydratacją substancji rozpuszczonej.

Ilość wody hydratacyjnej przypadającą na określoną ilość substancji rozpuszczonej,  $W_x$ , otrzymuje się ze wzoru (2) :

$$W_x = W_1 - \frac{W_0 A_1}{A_0}$$

## 6. Hydratacja elektrolitów

Zagadnienie hydratacji jonów wywołuje wciąż bardzo duże zainteresowanie fizykochemików z uwagi na konieczność uwzględniania przy opisie różnych zjawisk występujących podczas transportu jonów w roztworze liczby cząsteczek wody związanych z jonem.

W dotychczasowych metodach określania liczb hydratacji jonów np. z pomiarów parcjalnych molowych objętości [30-41], współczynników samodyfuzji [117], stałych dielektrycznych [48-50], współczynników aktywności [56-60], spektroskopii w podczerwieni [61,62], spektroskopii ramanowskiej [63,64], NMR [51-55], czy też z pomiarów ściśliwości [68-80], otrzymywano liczby hydratacji znacznie różniące się od siebie.

Sytuację w tym względzie dobrze ilustruje tabela 1 w której zebrano liczby hydratacji jonów dostępne w literaturze.

### 6.1. Hydratacja elektrolitów 1-1 [118] i 2-1 wartościowych

Podjęte badania na dużej grupie elektrolitów miały na celu określenie metodą Yasunagi hydratacji cząsteczkowej i jonowej w różnych temperaturach oraz analizę otrzymanych wyników w oparciu o lodopodobny dwustanowy model struktury wody. Zakres badanych stężeń był rzędu 0,2-1,0 m kg H<sub>2</sub>O i w takich stężeniach wyznaczone liczby hydratacji nie zależały od stężenia. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelach 2 i 3 oraz przedstawiono graficznie na rys. 8-12.

Tabela 1. Zestawienie liczb hydratacji niektórych jonów na podstawie danych literaturowych

jon	dane literaturowe
$\text{Li}^+$	2 [30]; 4 [51]; 2,3 [55]; 3,4 [56]; 2,6 [58]; 6 [61]; 5 [62] 7 [66]; 4 [67]; 5-6 [68,79]; 4 [73]; 3,5 [75]; 2,7 [75]; 1 [123]; 4 [119,120]; 5,4 [121,122]; 6 [124]; 4 [125]; 5,7 [127]
$\text{Na}^+$	3 [30]; 3,1 [51]; 3,5 [55]; 2 [56]; 4 [58]; 5 [61]; 3 [62] 4 [67]; 5 [66]; 7 [68,79]; 4,5 [73]; 4,8 [75]; 6 [121,122] 3,6 [123]; 3,1 [124]; 4 [125]; 4 [126]; 4 [132]; 3,8 [133]
$\text{K}^+$	2 [30]; 2,1 [51]; 3,5 [55]; 1,1 [56]; 2,6 [58]; 3 [61]; 1 [62]; 6 [67]; 3,5 [73]; 4,1 [75]; 3,2 [75]; 6 [79]; 7,2 [121] 6 [123]; 1,5 [124]; 2,3 [124]; 6 [125]; 2,9 [133]; 3 [132]
$\text{Rb}^+$	2 [30]; 1,6 [51]; 2,1 [58]; 2 [61]; 9,9 [123]; 1,7 [124]
$\text{Cs}^+$	1 [30]; 1 [51]; 0 [56]; 1,6 [58]; 6-7 [67]; 14,6 [123]; 0 [124]; 7,3-8,2 [127]; 1,9-6 [128]
$\text{NH}_4^+$	0 [51]; 0,2 [56]; 0 [63,64]; 1,1 [75]; 2 [75]
$\text{Mg}^{++}$	6 [55]; 6,6 [58]; 6 [62]; 12 [66]; 15 [68,79]; 10 [73]; 7,8 [80]; 14 [124]; 11,5 [124]; 3,8 [129]; 14 [131]; 5,7 [137] 6 [138]
$\text{Ca}^{++}$	4,3 [56]; 6,1 [58]; 10 [66]; 9 [73]; 7,4 [80]; 10,4 [80]; 4,3 [129]; 12 [131]; 6 [136]; 6 [138]
$\text{Sr}^{++}$	7,9 [58]; 10 [66]; 9,4 [80]; 11 [80]; 5 [129]
$\text{Ba}^{++}$	9-10 [66]; 13 [68,79]; 11 [73]; 9,2 [80]; 10,8 [80]; 10 [124]; 9 [124]; 9 [131]; 5,7 [129]
$\text{Cu}^{++}$	6 [130]
$\text{Cl}^-$	3 [30]; 1,1 [55]; 0,9 [56]; 3 [61]; 2 [62]; 1,1 [58]; 2,2 [73]; 2,3 [75]; 3,2 [75]; 1 [68,79]; 8 [119,120]; 5,1 [121,122]; 13,2 [123]; 7,4 [127]; 6,2-7,3 [128]; 6 [67]; 2 [132]; 2,6 [133]
$\text{Br}^-$	2 [30]; 0,9 [56]; 0 [51]; 0,8 [58]; 2 [61]; 0-1 [68,79]; 1,8 [73]; 1,7 [75]; 2,6 [75]; 16,2 [123]; 6 [125]; 6 [136]

c.d. Tabeli 1

jon	dane literaturowe
$\text{NO}_3^-$	1 [30]; 0 [51]; 0 [56]; 2 [75]; 2,9 [75]
$\text{OH}^-$	8 [30]; 4 [56]; 4 [62]; 5,2 [75]; 6,1 [75]; 6 [119,120]

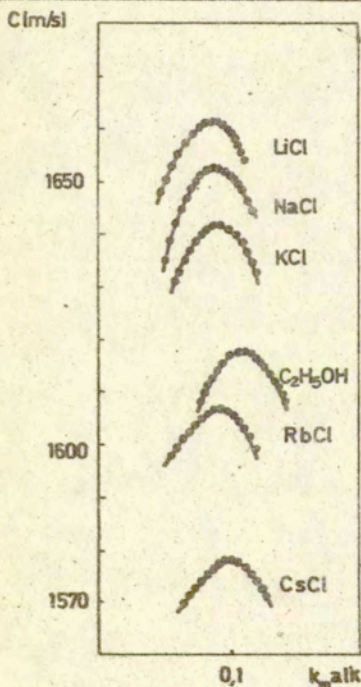
Przyczyny tego stanu rzeczy zostały podane poprzednio przy opisie metod pomiaru liczb hydratacji.

Tabela 2. Liczby hydratacji elektrolitów 1-1 wartościowych w zakresie temperatur 10-35°C

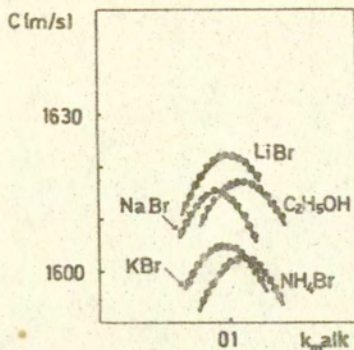
	n	$n_t$					
		°C	10	15	20	25	30
LiCl	5,0	5,6	6,0	6,4	6,8	7,3	7,8
NaCl	7,0	7,5	7,9	8,3	8,8	9,3	9,8
KCl	6,0	6,5	6,9	7,3	7,8	8,3	8,8
RbCl	4,0	4,5	4,9	5,3	5,8		6,6
CsCl	2,0	2,6	3,0	3,4	3,7	4,1	4,6
$\text{NH}_4\text{Cl}$	2,0	2,5	2,8	3,2	3,6	4,2	4,7
LiBr	2,0	2,6	2,9	3,3	3,7	4,2	4,7
NaBr	4,0	4,7	5,0	5,4	5,8	6,3	6,8
KBr	3,0	3,6	4,0	4,4	4,8	5,2	5,7
RbBr	1,0	1,6	1,9	2,3	2,8	3,2	3,6
CsBr	-1,0	-0,4	0		0,8	1,2	1,6
$\text{NH}_4\text{Br}$	-1,0	-0,4	0		0,8	1,2	1,6
NaOH	10,0	10,6	11,0	11,4	11,8	12,3	12,8
KOH	8,0	8,6	9,0	9,4	9,8	10,3	10,8
$\text{LiNO}_3$	1,0	1,6			2,8	3,3	3,8
$\text{NaNO}_3$	3,0	3,5			4,8	5,3	5,9
$\text{KNO}_3$	2,0				3,9	4,4	4,8
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	-2,0	-1,2	-0,9	-0,4	0	0,5	1,0

Tabela 3. Liczby hydratacji elektrolitów 2-1 wartościowych w zakresie temperatur 10-35°C

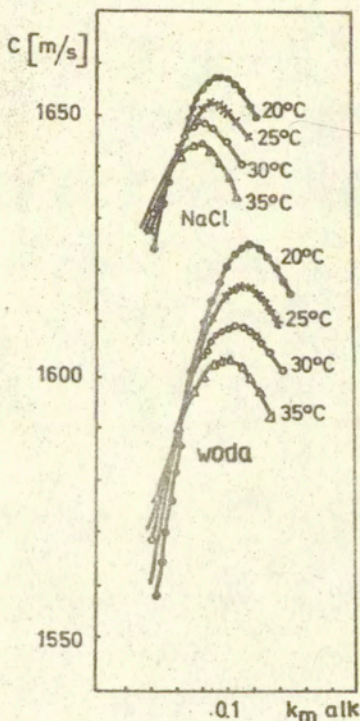
	n	$n_t$					
		°C	10	15	20	25	35
MgCl <sub>2</sub>	9,8		11,0	11,6	12,2	12,8	14,0
CaCl <sub>2</sub>	9,7		11,0	11,6	12,2	12,8	13,9
SrCl <sub>2</sub>	11,4		12,8	13,4	14,1	14,8	16,2
BaCl <sub>2</sub>	11,0		12,4	13,2	13,9	14,6	16,0
MgBr <sub>2</sub>	4,4		5,8	6,5	7,2	7,8	9,0
SrBr <sub>2</sub>	5,2		6,6	7,3	8,0	8,7	10,0
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4		4,7	5,4	6,0	6,7	7,9
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4		3,8	4,5	5,1	5,7	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,2		3,6	4,2	4,8	5,4	6,6
CuCl <sub>2</sub>	10,0		11,2	11,8	12,4	13,0	



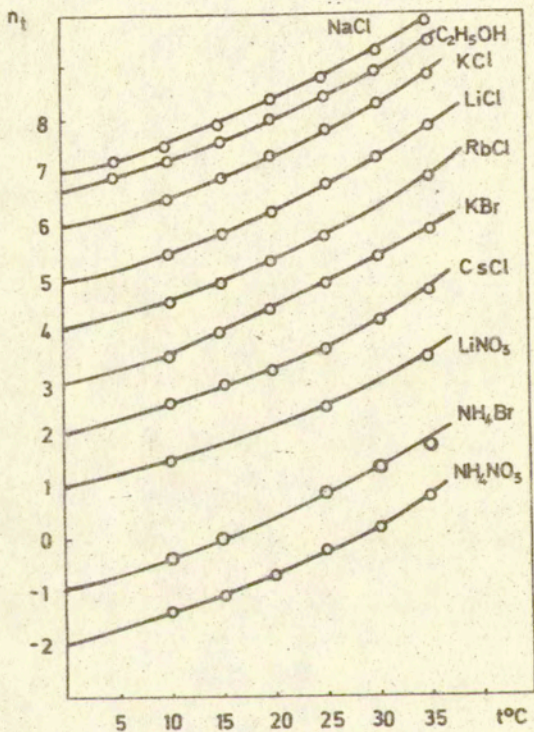
Rys. 8. Zależność prędkości ultradźwięków od stężenia etanolu dla 1 m roztworów chlorków metali alkalicznych w 25°C.



Rys. 9. Zależność prędkości ultradźwięków od stężenia etanolu dla 1 M roztworów bromków metali alkalicznych w  $25^\circ\text{C}$ .

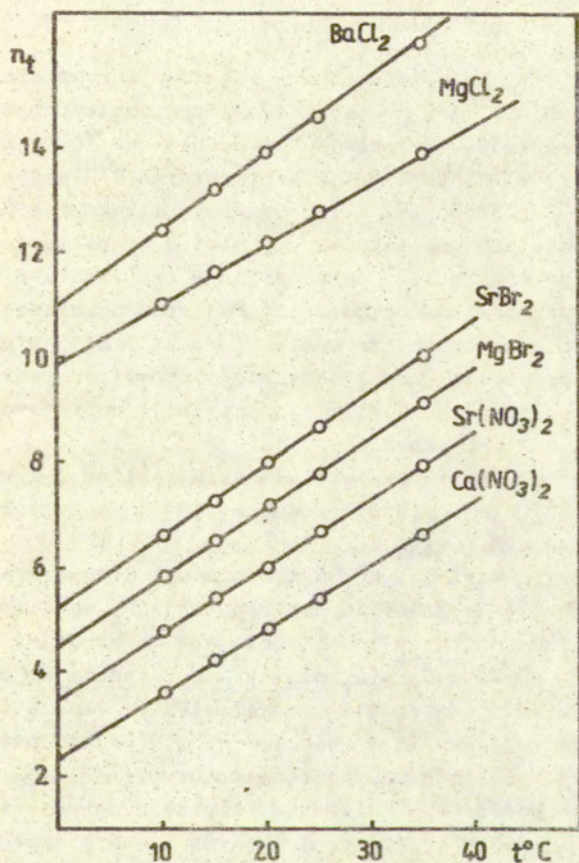


Rys. 10. Zależność prędkości ultradźwięków od stężenia etanolu w układzie etanol-woda oraz etanol-woda-NaCl w zakresie temp.  $20-35^\circ\text{C}$ .



Rys. 11. Zależność  $n_t$  od temperatury dla elektrolitów  
1 - 1 wartościowych.





Rys. 12. Zależność  $n_t$  od temperatury dla elektrolitów 2 - 1 wartościowych.

Jak widać z tabeli 2 i rysunku 11, zależności liczb hydratacji  $n_t$  od temperatury dla elektrolitów 1-1 wartościowych mają identyczne przebiegi. Można je opisać równaniem typu:

$$(5) \quad n_t = n + At + Bt^2$$

gdzie  $n$  jest liczbą moli wody na mol substancji rozpuszczonej w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ ,  $A$  i  $B$  są współczynnikami empirycznymi równymi odpowiednio  $0,0383 \text{ mol } ^\circ\text{C}^{-1}$  i  $0,0013 \text{ mol } ^\circ\text{C}^{-2}$ , a  $t$  jest temperaturą w  $^\circ\text{C}$ . Ponieważ w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  wszystkie cząsteczki wody znajdują się w lodopodobnej strukturze (a obecność alkoholu jest dodatkowym czynnikiem stabilizującym tę strukturę [16,92-98, 114]) można założyć, że liczba  $n$  odzwierciedla oddziaływanie cząsteczki substancji rozpuszczonej z siatką wody. Kolejne człony równania (5) :  $At + Bt^2$  wiążą się natomiast z własnościami samej wody niezależnymi od rodzaju substancji rozpuszczonej i określają populacje wody "swobodnej" w różnych temperaturach.

Zależności  $n_t$  od temperatury dla elektrolitów 2-1 wartościowych (rys. 12) nie spełniają równania (5) ; nachylenie krzywych jest znacznie większe.

Ekstrapolując wartości  $n_t$  do temperatury  $0^\circ\text{C}$  otrzymano liczbę  $n$  dla każdej substancji. Ekstrapolacja  $n_t$  do temperatury  $0^\circ\text{C}$  dla elektrolitów 2-1 wartościowych ma bardziej szacunkowy charakter, gdyż pomiary  $n_t$  dla tych substancji są obarczone błędem rzędu 0,6 mola wody na mol elektrolitu. Z tego powodu dla elektrolitów 2-1 wartościowych nie podano matematycznej formuły zależności  $n_t$  od temperatury.

Przyjmując poprzednie założenia, liczbę  $n$  nazwano liczbą hydratacji. Z małych wartości wyznaczonych liczb hydratacji można wnosić, że zastosowana metoda określa hydratację w pierwszej warstwie bezpośrednio związanej z jonem.

W tabelach 4 i 5 porównano otrzymane wyniki z danymi literaturowymi.

Tabela 4. Porównanie liczb hydratacji elektrolitów 1-1 wartościowych z danymi literaturowymi.

	n	dane literaturowe
LiCl	5,0	6 [73] ; 4,4 (25°C) [74] ; 4,7 [134]
NaCl	7,0	6,9 [73] ; 6,4 (20°C) [74] ; 5,4 (25°C) [74] ; 7,1 [75] ; 6,5 [76] ; 7,9 [68,79] ; 8,5 (25°C) [81] 5,3 [134]
KCl	6,0	6,6 [73] ; 5,5 (20°C) [74] ; 4,8 (25°C) [74] ; 6,4 [75] ; 5,2 [76] ; 7,1 (25°C) [81] ; 6 [134]
RbCl	4,0	5,5 [73] ; 4,5 [76]
CsCl	2,0	5,1 [73]
NH <sub>4</sub> Cl	2,0	1,8 (25°C) [74]
LiBr	2,0	5,4 [75]
NaBr	4,0	6,3 [73] ; 5,5 (20°C) [74] ; 6,5 [75] ; 7,4 [68,79]
KBr	3,0	4,4 (20°C) [74] ; 5,9 [75] ; 4,8 [76]
RbBr	1,0	
CsBr	- 1,0	
NH <sub>4</sub> Br	- 1,0	3,7 [75]
NaOH	10,0	8,9 (25°C) [74] ; 9,9 [75] ; 11,1 (20°C) [78] ; 10,7 (25°C) [78,79]
KOH	8,0	9,2 [75] ; 10,8 (20°C) [78] ; 10,4 (25°C) [78,79]
LiNO <sub>3</sub>	1,0	3,4 (25°C) [74] ; 5,6 [75] ; 4,7 [66] ; 5,8 [135]
NaNO <sub>3</sub>	3,0	6,9 [75] ; 6 [66] ; 5 [134] ; 7,4 [135]
KNO <sub>3</sub>	2,0	6,1 [75] ; 5,3 [66] ; 6 [134] ; 6,6 [135]
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	- 2,0	4,1 [75]

Dokonując próby interpretacji otrzymanych wyników należy stwierdzić, że w układach woda-etanol i woda-etanol-elektrolit występują różnorodne oddziaływania międzycząsteczkowe. Jak wspomniano poprzednio, cząsteczki etanolu wbudowują się w strukturę wody w ten sposób, że grupy hydroksylowe są umiejscowione w lodopodobnym szkielecie, a grupy hydrofobowe są zawarte w klatkach i nie są w stanie reagować specyficznie z dodanymi cząsteczkami elektrolitu. Podobna interpretacja odnoś-

Tabela 5. Porównanie liczb hydratacji elektrolitów 2-1 wartościowych z danymi literaturowymi.

	n	dane literaturowe
MgCl <sub>2</sub>	10	11,8 (20°C) [74]; 10,8 (25°C) [74]; 14,7 [60]; 17 [68]
CaCl	10	11,8 (20°C) [74]; 12,3 [60]; 12 [136]
SrCl <sub>2</sub>	11	9,5 [60]
BaCl <sub>2</sub>	11	13,3 (20°C) [74]; 5,7 [60]; 14,8 [82]; 14,5 [88]
MgBr <sub>2</sub>	4	20,1 [60]
SrBr <sub>2</sub>	5	12,8 [60]
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	9,3 (25°C) [74]; 13,2 [135]
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	8,4 (25°C) [74]; 12,1 [135]; 4,3 [56]; 9,3 [66]
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	
CuCl <sub>2</sub>	10	

nie braku specyficznych oddziaływań etanolu z fioletem krezylu w alkoholowo-wodnych roztworach została podana przez Beddarda i wsp. [139].

Inne badania elektrolitów [140-150] w mieszanym rozpuszczalniku alkoholowo-wodnym wykazały, że w procesie solwatacji jonów cząsteczki alkoholu nie mogą konkurować z cząsteczkami wody i mieszane solwaty powstają dopiero przy dużych stężeniach alkoholu.

Wytrzymałość wodnego szkieletu w alkoholowo-wodnych roztworach przy niezbyt dużych stężeniach elektrolitu szczególnie wyraziście ujawnia się w termodynamicznych własnościach tych roztworów.

Oddziaływanie alkoholu z wodą charakteryzuje się dodatnim ciepłem mieszania z maksimum występującym przy stężeniu alkoholu, przy którym następuje maksymalna stabilizacja struktury wody (odpowiada to w przybliżeniu punktowi maksimum na krzywych prędkości ultradźwięków).

Zgodnie z modelem podanym przez Samożłowa [3,97,151,152] taka

stabilizacja następuje wówczas, gdy wszystkie klatki azurowej struktury wody są wypełnione przez cząsteczki alkoholu. Równocześnie oddziaływanie cząsteczek alkoholu z wodą powoduje ujednoczenie struktury mieszanego rozpuszczalnika [153].

Oddziaływanie elektrolitu z mieszanym rozpuszczalnikiem alkoholowo-wodnym dobrze charakteryzuje zależność ciepła rozpuszczania od stężenia alkoholu. Zależność ta wykazuje minimum przy stężeniu etanolu mniejszym od stężenia maksimum ciepła mieszania w układzie etanol-woda [104,154]. Przy czym można również stwierdzić, że egzotermiczność procesu rozpuszczania elektrolitu przy stężeniach alkoholu mniejszych od stężenia minimum ciepła rozpuszczania jest znacznie mniejsza niż w przypadku rozpuszczania tego elektrolitu w czystej wodzie [155].

Stabilizacja struktury wody cząsteczkami alkoholu prowadzi do zmniejszania się hydratacji elektrolitu. Efekt ten można traktować jako przeciwny do procesu wysalania, w którym uwodnienie wysalającego jonu wzrasta [156]. Jednak jak wspomniano powyżej, przy stężeniach alkoholu mniejszych od stężenia odpowiadającego maksimum prędkości ultradźwięków procesy dehydratacji wzgl. konkurencyjnej solwatacji nie dotyczą pierwszej warstwy hydratacyjnej bezpośrednio związanej z jonem.

Roztwory alkoholowo-wodne elektrolitów przy stężeniach etanolu odpowiadających stężeniu maksimum prędkości uzyskują dużą stabilność o czym świadczą chociażby fakt występowania w pobliżu tych stężeń minimum ciepła rozpuszczania elektrolitu.

Przesuwanie się maksimum prędkości w kierunku mniejszych stężeń etanolu ze wzrostem temperatury jest spowodowane zmniejszaniem się azurowej struktury wody. Ilość pustych klatek maleje, a rośnie ilość cząsteczek "swobodnej" wody, w których grupy -OH nie są powiązane tetragonalnie i trygonalnie z sąsiednimi cząsteczkami. Na szybkość procesu termicznego rozpadu lodopodobnej struktury wody będą miały niewątpliwie wpływ cząsteczki alkoholu, których stabilizująca rola będzie przeciwdziałać termicznym fluktuacjom.

Wzrost  $n_t$  z temperaturą dla elektrolitów 1-1 wartościowych według tej samej zależności (rys. 11) jaka charakteryzuje

przesunięcie punktu maksimum prędkości ultradźwięków z temperaturą dla układu etanol-woda wskazuje z jednej strony na zachodzenie podobnych procesów rozpadu lodopodobnej struktury wody w układzie trójskładnikowym woda-alkohol-elektrolit, z drugiej strony świadczy również o stabilności otoczki hydratacyjnej jonu w mieszanym rozpuszczalniku. Gdyby kompleksy hydratacyjne jonów ulegały szybkiemu rozpadowi wskutek wzrostu temperatury, byłby obserwowany inny przebieg zależności  $n_t$  od temperatury.

Wyznaczona doświadczalnie wartość  $n_t$  w danej temperaturze zawiera więc dwie składowe: wodę "swobodną", której ilość wzrasta ze wzrostem temperatury oraz wodę związaną z jonami. Jeśli od otrzymanych wartości  $n_t$  odjąć ilość wody "swobodnej" (którą reprezentuje czynnik  $At + Bt^2$  w równaniu 5), to w całym zakresie temperatur otrzymuje się tę samą liczbę  $n$ , którą zdefiniowano poprzednio jako liczbę cząsteczek wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ .

Tak więc w zakresie temperatur  $0-35^\circ\text{C}$  liczby hydratacji badanych elektrolitów 1-1 wartościowych w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym są niezależne od temperatury. Kształt krzywych  $n_t$  od temperatury dla badanych elektrolitów jest wynikiem nakładania się na siebie różnych oddziaływań:

1. Oddziaływanie termiczne (burzące) spowodowane zmianami temperatury.
2. Oddziaływanie stabilizujące strukturę (tworzące strukturę) przez cząsteczki alkoholu.
3. Oddziaływanie typu jon-siatka wody, które dla niektórych jonów może być burzące, a dla innych tworzące strukturę.

Bardzo zbliżone przebiegi zależności  $n_t$  od temperatury dla elektrolitów 1-1 wartościowych wskazują, że dwa pierwsze oddziaływania są dominujące.

Jony dwuwartościowe, dla których entalpia solwatacji w mieszanym rozpuszczalniku jest kilkakrotnie większa niż entalpia solwatacji jonów jednowartościowych [157], zaznaczają swoją obecność w mieszanym rozpuszczalniku silniejszymi oddziaływaniami i zależność  $n_t$  od temperatury jest bardziej stroma. Można sądzić, że w przypadku kationów dwuwartościowych oddzia-

ływanie (3) będzie wносиło znaczący wkład w procesy hydratacyjne jonów. Dlatego temperaturowa zależność  $n_t$  dla elektrolitów 2-1 wartościowych ma bardziej stromy przebieg.

Jak widać z tabeli 4 wartości  $n$  dla chlorków i wodorotlenków najbliższych metali alkalicznych korespondują z wynikami uzyskanymi przy pomocy innych metod, natomiast dla bromków uzyskano wartości liczbowe mniejsze, a dla azotanów znacznie mniejsze od danych literaturowych.

Podobnie jak w szeregu innych prac [73-75] uzyskano dla soli litu liczby hydratacji mniejsze od liczb hydratacji soli sodu i potasu.

Określono liczby hydratacji jonów i zestawiono w tabeli 6. Liczby hydratacji jonów określono przy założeniu, że jon  $NH_4^+$  nie jest hydratowany. Powyższe założenie było wielokrotnie stosowane przez wielu badaczy [63,64] .

Tabela 6 . Liczby hydratacji,  $n$ , oraz efektywne liczby hydratacji  $n_{ef}$ , badanych jonów w porównaniu z promieniami jonowymi Paulinga  $R_p$  [8] i Gourary i Adriana  $R_{GA}$  [161] .

jon	$R_{p,A}$ [8]	$R_{GA,A}$ [161]	$n$	$n_{ef}$
$Li^+$	0,60	0,82	3,0	4,0
$Na^+$	0,95	1,17	5,0	6,0
$K^+$	1,33	1,49	4,0	4,0
$Rb^+$	1,48	1,63	2,0	2,0
$Cs^+$	1,69	1,86	0	0
$NH_4^+$	1,43		0	0
$Mg^{++}$	0,65		6,0	8,0
$Ca^{++}$	0,99		6,0	8,0
$Sr^{++}$	1,13		7,0	8,0
$Ba^{++}$	1,35		7,0	8,0
$Cu^{++}$			6,0	8,0
$Cl^-$	1,81	1,64	2,0	2,0
$Br^-$	1,95	1,80	- 1,0	- 1,0
$NO_3^-$			- 2,0	- 2,0
$OH^-$	1,33	1,49 (a)	4,0	4,0

(a) - jonowi  $OH^-$  przypisano promień jonowy analogiczny jak dla jonu  $K^+$ .

W szeregu pracach [4,25,66,158,159] uważa się, że jon amonowy ma bardzo mały wpływ na zakłócenie struktury wody i jony amonowe mogą zastępować cząsteczki wody bez większych zmian w przeciętnych ułożeniach cząsteczek. Teza powyższa jest silnie poparta danymi rentgenowskimi. Narten [25] uważa wodne roztwory halogenków amonowych jako roztwory jonów halogenkowych w wodzie, a wpływ soli amonowych na strukturę wody traktuje jako skutek oddziaływań jedynie anionów, gdyż dystrybucja gęstości elektronów w wodzie i w  $\text{NH}_4^+$  nie jest na tyle różna, aby można było te dwa przypadki rozróżnić metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Również Hindman [51] przyjmuje, że jon  $\text{NH}_4^+$  nie jest hydratowany i małe przesunięcie chemiczne dla chlorku amonowego w widmie NMR przypisuje jedynie jonowi chlorkowemu. Jon amonowy ma bardzo mały wpływ na lepkość, współczynnik samodyfuzji wody, refrakcję molową i nie powoduje zmian w widmie Ramana w miarę zwiększania stężenia jego soli. Mały wpływ jonu amonowego na zakłócenie struktury roztworów wodnych może być związany z silną polarnością wiązania O-H. Wskutek tego w wodzie występują prawdopodobnie bardzo podobne "siły elektrostatyczne" wywierane na najbliższe cząsteczki wody i obdarzony ładunkiem jon amonowy. W szczególności zarówno woda jak i jon  $\text{NH}_4^+$  tworzą w przybliżeniu jednakowo silne wiązania wodorowe.

Przytoczone powyżej własności jonu amonowego skłaniają do stwierdzenia, że jon amonowy może zastępować cząsteczki wody zarówno w węzłach lodopodobnej struktury jak i w przeszerzeniach międzywęzłowych (klatkach). Makroskopowo jest obserwowany proces, w którym te dwa oddziaływania wzajemnie się kompensują dając w wyniku zerową wartość hydratacji jonu amonowego.

Analizując wyniki otrzymane przy pomocy metody Yasunagi oraz rozpatrując hydratację jonów z punktu widzenia dwustanowego modelu wody należy przyjąć tezę, iż w momencie rozprowadzania kationy oraz małe aniony orientują się do klatek lodopodobnej struktury. Jony te bądź wypełniają klatkę powodując wzmocnienie siatki wody, bądź też niszczą klatkę i wywołują polaryzację, unieruchomienie oraz ściśnięcie cząsteczek wody



znajdujących się w ich pobliżu. Według Noyesa [160] kationy mając różne wymiary doprowadzają do takich konfiguracji, które pozwalają na dopasowanie się ich do struktury wody.

W pierwszych dwóch kolumnach tabeli 6 podano promienie jonowe  $R_p$  wyznaczone przez Paulinga [8] oraz promienie jonowe  $R_{GA}$  wyznaczone przez Gourarý i Adriana [161]. Zdaniem wielu badaczy [80,162] przy pomocy promieni jonowych Gourarý i Adriana można lepiej opisać zjawiska zachodzące w roztworze niż przy pomocy promieni jonowych Paulinga. Jak widać z tabeli jony, których promień jonowy  $R_{GA}$  jest większy od  $1,8 \text{ \AA}$  nie są hydratowane. Powyższy wniosek był wielokrotnie wysuwany w oparciu o różne badania [30,4,51]. Padova [30] opierając się na analizie termodynamicznej roztworów elektrolitów wysunął tezę, że dla małych jonów jednowartościowych można mówić o powłoce hydratacyjnej wówczas, gdy efektywny promień jonu w roztworze jest mniejszy od  $1,8 \text{ \AA}$ . Hindman [51] uważa, że krytyczny promień jonu wynosi  $1,7 \text{ \AA}$ , a Gurney [163] określa krytyczny promień jonu na  $1,8 \text{ \AA}$ . Przy większym promieniu Gurney uważa, że pole elektryczne jonu jest zbyt słabe, aby wytworzyć uporządkowanie w wodzie. Wydaje się, że krytyczny promień jonu jednowartościowego musi być mniejszy od promienia cząsteczki wody w roztworze elektrolitu. Jak podaje Sołowkin [164], efektywny promień cząsteczki wody w otocze hydratacyjnej jonu  $\text{Na}^+$  wynosi  $1,8 \text{ \AA}$ .

Z uzyskanych wyników można wysunąć wniosek, że promienie jonowe Gourarý i Adriana istotnie lepiej opisują procesy hydratacyjne jonów. W szczególności można zauważyć, że jony o takim samym promieniu jonowym mają takie same liczby hydratacji (np.  $\text{Kb}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , podobnie jony  $\text{K}^+$  i  $\text{OH}^-$ ), co ma pewne intuicyjne uzasadnienie.

Osobnego wyjaśnienia wymaga sprawa anionów charakteryzujących się ujemną hydratacją:  $\text{Br}^-$  i  $\text{NO}_3^-$ . Jon bromkowy ma promień jonowy ok.  $1,8 \text{ \AA}$  i w świetle przytoczonych powyżej danych nie może utworzyć trwałej otoczki hydratacyjnej z uwagi na zbyt słabe pole elektryczne tego jonu. Równocześnie obecność ładunku ujemnego uniemożliwia jakiegokolwiek oddziaływanie tego jonu z siatką wody na skutek odpychających oddziaływań chmur

lektronowych atomów tlenu tworzących klatkę w lodopodobnej strukturze wody. Jony  $\text{Br}^-$  będą więc kierować się w te miejsca w roztworze, w których tetraedryczna struktura wody jest częściowo zniszczona na skutek oddziaływań termicznych. Będą więc obsadzały przede wszystkim węzły zdefektowanej siatki wody tworząc z wolnymi grupami  $-\text{OH}$  wiązania typu wodorowego. Utworzenie takiego wiązania wywołuje efekt wzrostu uporządkowania, bowiem cząsteczki wody związane z anionem mogą utworzyć wiązania wodorowe z trzema innymi cząsteczkami wody. W powstałe w ten sposób klatki mogą wchodzić zarówno kationy jak i cząsteczki alkoholu.

Taka koncepcja wiązania wody przez niektóre aniony była poprzednio kilkakrotnie podnoszona [48, 51, 120, 165]. W podobny sposób będzie oddziaływał z wodą również anion  $\text{NO}_3^-$ , przy czym ze względu na swoje wymiary może on zastępować dwie cząsteczki wody w węzłach siatki.

Taka interpretacja ujemnej hydratacji anionów azotanowych i bromkowych pozwala jakościowo wytłumaczyć fakt, że azotany i bromki mają większe temperaturowe współczynniki rozpuszczalności niż chlorki. Im większa bowiem hydratacja tym jest mniejszy temperaturowy współczynnik rozpuszczalności [166]. Ze wzrostem temperatury lodopodobne uporządkowanie wody zmniejsza się. Aniony ujemnie hydratujące kompensują częściowo ten efekt i dlatego ich sole mają większy temperaturowy współczynnik rozpuszczalności.

W szeregu pracach dotyczących soli litowych [51, 67, 73, 74, 125, 138, 167-170] przyjmuje się dla jonu litowego liczbę hydratacji równą 4. W nieniejszych badaniach określono tę liczbę na 3. Przyczyna tego stanu rzeczy być może leży w tym, że hydratowane małe kationy układają się wokół anionów tworząc z nimi pary jonowe za pośrednictwem jednej lub więcej spolaryzowanych cząsteczek wody. Mieszany rozpuszczalnik etanolowo-wodny o stałej dielektrycznej rzędu 60-70 będzie dodatkowym czynnikiem ułatwiającym takie oddziaływania.

Jon litowy tworzy najprawdopodobniej pary jonowe z większymi anionami za pośrednictwem jednej cząsteczki wody. Stąd przy ustaleniu liczby hydratacji anionu jako stałej ( $\text{NH}_4^+=0$ ,  $\text{Cl}^-=2$ ,

$\text{Br}^- = -1$ ,  $\text{NO}_3^- = -2$ ) uzyskuje się pozornie mniejszą liczbę hydratacji i efektywna liczba hydratacji jonu  $\text{Li}^+$ ,  $n_{\text{ef}}$ , jest równa 4. Robinson i Harned [171], a także Diamond [172] nazwali ten proces "zlokalizowaną hydrolizą" i tłumaczyli nim stwierdzony doświadczalnie odwrotny szereg aktywności oraz szereg współczynników osmotycznych halogenków z mniejszymi jonami metali alkalicznych. Podobnie zachowuje się jon  $\text{Na}^+$ , który również silnie polaryzuje cząsteczki wody znajdujące się w jego bezpośrednim sąsiedztwie. Efektywna liczba hydratacji dla tego jonu będzie więc równa 6. Potwierdzenie tej tezy daje porównanie liczb hydratacji wodorotlenków sodu i potasu. Liczby te wynoszą odpowiednio 10 i 8. Jeśli przyjąć, że jony o takim samym promieniu jonowym mają taką samą liczbę hydratacji, to jon  $\text{OH}^-$  wiąże 4 cząsteczki wody ( $\text{K}^+$  również 4). Wobec tego liczba hydratacji jonu  $\text{Na}^+$  w wodorotlenku sodowym wynosi 6. Jest raczej pewne, że w roztworach zasad "zlokalizowana hydroliza" nie zachodzi.

Jony  $\text{Mg}^{++}$  i  $\text{Ca}^{++}$  oraz  $\text{Cu}^{++}$  mają liczbę hydratacji równą 6 i jest to liczba, którą dla jonów  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{Mg}^{++}$  przyjmuje wielu autorów [55, 58, 62, 136, 138, 173, 174]. Dla jonów  $\text{Sr}^{++}$  i  $\text{Ba}^{++}$  otrzymano liczbę hydratacji o 1 większą. Większe liczby hydratacji jonów  $\text{Sr}^{++}$  i  $\text{Ba}^{++}$  w stosunku do jonów  $\text{Mg}^{++}$  i  $\text{Ca}^{++}$  zostały stwierdzone w szeregu pracach [58, 80, 129]. Efektywne liczby hydratacji wymienionych jonów są z pewnością większe, bowiem podobnie jak najaktywniejsze jednowartościowe kationy, kationy metali ziem alkalicznych będą tworzyły pary jonowe w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym. Stwierdzono doświadczalnie [66], że jon magnezowy wykazuje większą podatność na "zlokalizowaną hydrolizę" niż jon barowy. Wychodząc z tego założenia oraz biorąc pod uwagę pewne sugestie wynikające z pomiarów dyfraktometrycznych [175], przyjęto dla wszystkich dwuwartościowych kationów metali ziem alkalicznych efektywną liczbę hydratacji,  $n_{\text{ef}}$ , równą 8.

## 6.2. Hydratacja halogenków czteroalkiloamoniowych [176]

Badanie hydratacji soli alkiloamoniowych jest problemem niezwykle ważnym, ponieważ jony alkiloamoniowe są częścią składową fosfolipidów oraz wielu innych biologicznie czynnych substancji. Istnieją przesłanki wskazujące na związek aktywności biologicznej tych połączeń z oddziaływaniami grup alkilowych wchodzących w skład jonów amoniowych na strukturę wody. Dotychczasowe badania wodnych roztworów soli alkiloamoniowych przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych: wolumetrycznej [31-37], kalorymetrycznej [42-44], osmometrycznej [45], konduktometrycznej [177], NMR [178,179], rentgenowskiej [24] i ultradźwiękowej [75,86,180], a także studia teoretyczne [181], nie przyniosły ostatecznych rozwiązań odnośnie struktury wody wokół jonów alkiloamoniowych oraz ich hydratacji.

Wykonano pomiary liczb hydratacji 6 symetrycznych halogenków czteroalkiloamoniowych.

Do pomiarów użyto substancji czystych względnie chemicznie czystych takich jak: chlorek czterometyloamoniowy, chlorek czteroeptyloamoniowy, bromek czterometyloamoniowy, bromek cztero-n-propyloamoniowy oraz bromek cztero-n-butyloamoniowy firmy Fluka AG. Bromek czteroeptyloamoniowy był produkcji BDH. Substancje wykazujące higroskopijność były odwadniane i suszone w ekzykatorze zawierającym stały  $P_2O_5$ . Zawartość wody w preparatach była kontrolowana przy pomocy metody Karla Fischera.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 7. Podane wartości  $n_t$  stanowią średnią z 4-6 pomiarów wykonanych dla poszczególnych substancji.

Jak widać z przedstawionych wyników, zależności  $n_t$  od temperatury dla chlorków i bromków czterometylo oraz czteroeptyloamoniowych w granicach błędu pomiaru dobrze opisuje równanie (5). Powyższy wniosek nie rozciągnięto na bromek czteropropyloamoniowy oraz bromek czterobutyloamoniowy, ponieważ pomiary dla tych substancji były obciążone zbyt dużym

błędem ( $\delta = \pm 1,0$ ) i wprowadzić średnie wartości  $n_t$  dla tempe-

Tabela 7. Liczby hydratacji halogenków czteroalkiloamoniowych w zakresie temperatur 10-25°C oraz porównanie ich z danymi literaturowymi.

n	C	$n_t$				błąd $\pm \delta$	dane literaturowe
		10	15	20	25		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	6,0	6,6	6,9	7,1	7,6	0,2	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	3,0	3,5	3,8	4,2	4,6	0,2	6,7 [75]; 14 [187]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	10,0	10,4	10,8	11,2	11,6	0,2	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr	7,0	7,5	7,9	8,3	8,7	0,2	10,4 [75]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr	18,0	18,6	19,0	19,4	20,2	1,0	25 [31]; 27 [187] 27 [188]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NBr	36,0		37,2	37,5	38,2	1,0	35 [31]; 32,8 [182] 30 [44]; 41 [24] (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> NF: 28 [183] 28 [187]; 32 [188]

ratur 10,15, 20 i 25°C spełniają równanie (5), to niemniej jednak nie można twierdzić z całym przekonaniem na podstawie tych danych, że równanie (5) odnosi się również do wartości  $n_t$  otrzymanych dla bromku czteropropylo i czterobutyloamoniowego. Pomimo tych zastrzeżeń, w dalszych rozważaniach na temat hydratacji soli czteroalkiloamoniowych będą brane pod uwagę wartości  $n$  dla bromków czteropropyloamoniowego i czterobutyloamoniowego otrzymane przez ekstrapolację  $n_t$  do temperatury 0°C. Przy stosunkowo dużych wartościach liczb  $n_t$  wymienionych substancji nie ma to istotnego znaczenia w fizykochemicznej interpretacji otrzymanych wyników.

Liczby hydratacji  $n$  chlorku czterometyloamoniowego i bromku czterometyloamoniowego wynoszą odpowiednio 6,0 i 3,0, a dla analogicznych soli czteroetyloamoniowych otrzymano wartości równe odpowiednio 10 i 7. Różnica pomiędzy wartościami liczb hydratacji odpowiednich bromków i chlorków wynosi 4.

Na jedną grupę  $-\text{CH}_2-$  przypada więc 1 cząsteczka wody.

Wyliczono liczby hydratacji jonów czteroalkiloamoniowych wykorzystując wyniki pomiarów liczb hydratacji prostych elektrolitów [118]. Przyjmując, że liczba hydratacji jonu  $\text{Cl}^- = 2$ , a liczba hydratacji jonu  $\text{Br}^- = 1$ , otrzymano dla jonu  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  liczbę 4, a dla jonu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  liczbę 8. Analogicznie jak powyżej na 1 grupę  $-\text{CH}_2-$  jonu czteroetyloamoniowego przypada 1 cząsteczka wody. Również na jedną grupę  $-\text{CH}_3$  jonów cztero-metyloamoniowego i czteroetyloamoniowego przypada 1 cząsteczka wody. Po uwzględnieniu hydratacji jonu  $\text{Br}^-$ , liczby hydratacji jonu  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$  i  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  wynoszą odpowiednio 19 i 37 tabela 8.

Tabela 8. Porównanie liczb hydratacji jonów czteroalkiloamoniowych z danymi literaturowymi.

jon	n	dane literaturowe
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	4	10 [178]; 4 [181]; 5 [75]; $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ : 6 [184]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	8	9,2 [43,186]; 15 [178]; 8,7 [75]
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$	19	20 [178]; 16,8 [186]
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$	37	25,6 [43,186]; 25 [178]; 38 [24]; 24 [185]

W przypadku jonu czteropropyloamoniowego na jedną grupę  $-\text{CH}_2-$  ( $-\text{CH}_3$ ) przypada średnio ok. 1,5 cząsteczki wody, a w przypadku jonu czterobutyloamoniowego ok. 2,3 cząsteczek wody. Należy również podkreślić fakt, że liczba hydratacji jonu czterobutyloamoniowego jest prawie dwukrotnie większa od liczby hydratacji jonu czteropropyloamoniowego, z kolei liczba hydratacji jonu czteropropyloamoniowego jest przeszło dwukrotnie większa od liczby hydratacji jonu czteroetyloamoniowego.

Powyższe dane liczbowe skłaniają do stwierdzenia, iż w homologicznej serii jonów czteroalkiloamoniowych hydratacja jonów nie ma prostej addytywnej zależności pomiędzy liczbami hydratacji a długością łańcuchów alkilowych. Jest to spowodowane

wane, jak się wydaje, innymi nieco oddziaływaniami na wodę mniejszych jonów alkiloamoniowych w porównaniu do oddziaływań takich jonów jak jony  $(C_3H_7)_4N^+$  i  $(C_4H_9)_4N^+$ .

Różnice własności fizykochemicznych małych jonów alkiloamoniowych w stosunku do większych jonów zawierających 3 lub więcej atomów węgla w poszczególnych łańcuchach alkilowych były wielokrotnie opisywane w literaturze [4,31,36,177,189-191]. Przyjmowano na ogół pogląd, że jony  $(CH_3)_4N^+$  i  $(C_2H_5)_4N^+$  wykazują oddziaływania burzące strukturę wody, a większe jony amoniowe wykazują oddziaływania tworzące strukturę wody.

Ładunek jonu odgrywa w tych oddziaływaniach znaczącą rolę. Ładunek ten jest równomiernie rozłożony na wszystkie grupy alkilowe i powoduje wzrost powinowactwa tych grup do wody. W miarę wzrostu długości łańcuchów alkilowych powinowactwo do wody jest coraz słabsze z uwagi na coraz słabsze oddziaływanie ładunku jonu na końcowe fragmenty łańcuchów alkilowych i wzrasta hydrofobowość tego łańcucha.

Można wysunąć tezę, że podobnie jak w przypadku aminokwasów i peptydów [194] hydratacja grup metylowej i etylowej jest hydratacją hydrofilową, a hydratacja łańcuchów alkilowych zawierających 3 lub więcej atomów węgla jest hydratacją typu hydrofobowego. Podobny pogląd reprezentują Samożłow i wsp. [191,192], którzy uważają, iż w sumarycznej hydratacji takich soli jak  $(CH_3)_4NBr$ ,  $(CH_3)_4NJ$  i  $(C_2H_5)_4NBr$  przeważa czynnik hydrofilny, natomiast w przypadku jodków i bromków czterobutyloamoniowych czynnik hydrofobowy ma decydujące znaczenie. Inni autorzy [24,31,187,189,190,193] są na ogół zgodni co do hydrofobowego charakteru hydratacji większych jonów alkiloamoniowych, jednak w stosunku do mniejszych jonów poglądy na ten temat nie są jednoznaczne.

Jak widać z otrzymanych wyników wzrost hydrofobowości łańcuchów alkilowych wiąże się ze znacznym wzrostem liczb hydratacji soli czteroalkiloamoniowych.

Fizykochemiczną interpretację otrzymanych wyników można dokonać w oparciu o ten sam model hydratacji cząsteczek w mieszanym rozpuszczalniku etanol-woda, jaki zastosowano poprzednio dla prostych elektrolitów [118]. Model ten zakłada,

iż struktura wody jest podobna do heksagonalnej struktury lodu I. Obecność alkoholu etylowego jest czynnikiem stabilizującym tę strukturę. Cząsteczki lub jony wprowadzane do takiego rozpuszczalnika na ogół zapełniają klatki lodopodobnej struktury. Jony lub grupy hydrofilne tworzą wiązania typu wodorowego z cząsteczkami wody, które znajdują się w ich bezpośrednim sąsiedztwie. Grupy hydrofobowe zajmujące klatki takich wiązań nie tworzą lecz wywołują wzmocnienie struktury (wzmocnienie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody tworzącymi klatkę) na skutek odpychających oddziaływań tych grup na sąsiednie cząsteczki wody. Jony względnie grupy hydrofilne odpowiadające w przybliżeniu rozmiarami i konfiguracjami cząsteczkom wody w lodopodobnej strukturze mogą też zastępować cząsteczki wody w węzłach sieci wodnej i mogą współuczestniczyć w tworzeniu klatek. Zgodnie z przyjętym założeniem [118], tego typu oddziaływania charakteryzuje ujemna hydratacja.

Wchodzenie cząsteczek, jonów czy też różnego rodzaju grup do klatek wzgl. węzłów sieci lodopodobnej struktury wody wywołuje pewne deformacje tej struktury, lecz panuje pogląd, że takie zaburzenie ma mały zasięg i nie zmienia ogólnej struktury wody zbliżonej do struktury lodu I.

W świetle przedstawionego modelu można rozpatrywać 4 różne przypadki oddziaływań hydratacyjnych jonów czteroalkilamoniowych z wodą:

1. Jony czteroalkilamoniowe wchodzą do klatek, burzą je, a utworzona otoczka hydratacyjna jest dopasowana do lodopodobnej struktury wody - dodatnia hydratacja (charakterystyczna dla najaktywniejszych jonów nieorganicznych)
2. Atom centralny i grupy alkilowe jonu obsadzają węzły sieci wodnej zastępując pewną ilość cząsteczek wody w lodopodobnej strukturze - ujemna hydratacja
3. Jony czteroalkilamoniowe wchodzą do klatek lodopodobnej struktury wody nie burząc ich lecz wzmacniając lodopodobną strukturę - dodatnia hydratacja
4. Atom centralny jonu obsadza 1 węzeł sieci, a grupy alkilowe obsadzają określoną ilość klatek - dodatnia hydratacja.



Ze względu na duże rozmiary jonów czteroalkiloamoniowych i związaną z tym małą gęstość powierzchniową ładunku, oddziaływanie (1) jest mało prawdopodobne. Dodatkowo liczby hydratacji uzyskane dla wszystkich badanych soli czteroalkiloamoniowych wskazują na dominującą rolę oddziaływań (3) i (4). Oddziaływanie (4) jest jednak bardziej prawdopodobne, gdyż lepiej pasuje do przyjętej koncepcji struktury roztworu zbliżonej do struktury lodu I.

Oddziaływanie (3) lepiej odpowiada klatratowemu modelowi struktury wodnych roztworów soli czteroalkiloamoniowych [4, 189, 190]. Gdyby hydratacja grup alkilowych jonów czteroalkiloamoniowych była podobnego typu jak dla grup alkilowych kwasów karboksylowych, aminokwasów i peptydów [194], to na jedną grupę  $-\text{CH}_2-$  ( $-\text{CH}_3$ ) powinny przypadać 2 cząsteczki wody. Hipotetyczne wielkości hydratacji poszczególnych jonów alkiloamoniowych wynosiłyby odpowiednio: 8, 16, 24 i 32. Jak widać z tabeli 8 otrzymane wartości są o połowę mniejsze dla jonów  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  i  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ , nieco mniejsze dla jonu  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ , a nieco większe dla jonu  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ .

Wydaje się możliwym, iż jon czterometyloamoniowy i w mniejszym stopniu jon czteroetyloamoniowy ze względu na konfigurację tetraedryczną zbliżoną do konfiguracji cząsteczek wody w lodopodobnym szkielecie, mogą obsadzać węzły zdefektowanej sieci wodnej tworząc z wolnymi grupami  $-\text{OH}$  wody wiązania typu wodorowego i uzupełniając sieć wodną. Tego typu oddziaływania postulowano poprzednio dla jonu  $\text{NH}_4^+$  i ujemnie hydratowanych jonów  $\text{Br}^-$  i  $\text{NO}_3^-$ .

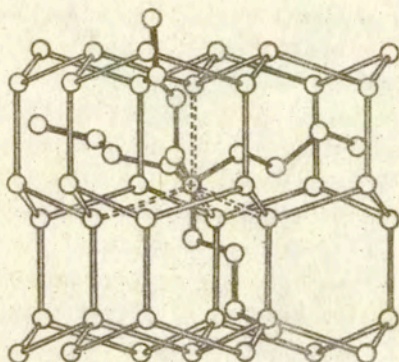
Małe wartości liczb hydratacji otrzymane dla jonów  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  i  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  mogą być efektem sumowania się oddziaływań (2) i (4). Jak widać z tabeli 8 liczba hydratacji jonu  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  równa 4 jest w dobrej zgodności z liczbą hydratacji określoną przez Pullmana i wsp. [181] na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych.

Wzrost długości łańcuchów alkilowych powoduje zmniejszenie się gęstości ładunku na tych łańcuchach i wzrost hydrofobowości. Hydrofobowość będzie się cechowała brakiem powinowactwa do wody takich grup alkilowych. Zgodnie z teorią

hydrofobowej hydratacji łańcuchy alkilowe mogą orientować się jedynie do klatek.

Dla jonu  $(C_4H_9)_4N^+$  prawdopodobnym może być tylko oddziaływanie (4). Wynika to m.in. z wielkości otrzymanej liczby hydratacji zbliżonej do wielkości hipotetycznej.

Koncepcja oddziaływania (4) oraz liczba hydratacji jonu  $(C_4H_9)_4N^+$  równa 37 są zgodne z modelem hydratacji tego jonu określonym przez Nartena i wsp. [24] na podstawie badań rentgenowskich. Schematycznie model ten przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Schematycznie przedstawienie struktury jonu  $(C_4H_9)_4N^+$  wbudowanego w siatkę wody składającą się z 38 cząsteczek wody [24].

Dla jonu czteropropyloamoniowego, dla którego wielkość doświadczalna hydratacji jest nieco mniejsza od wartości hipotetycznej, nie można wykluczyć występowania w małym stopniu oddziaływania (2).

W konkluzji należy stwierdzić, iż proponowany model hydratacji soli czteroalkiloamoniowych nie jest sprzeczny z wynikami pomiarów uzyskanymi przez innych badaczy przy zastosowaniu różnych metod badawczych. Efekty burzące charakterysty-

czne dla małych jonów czteroalkiloamoniowych można bowiem wytłumaczyć przyjmując za prawdopodobne oddziaływanie (2). Małe jony alkiloamoniowe, które nie pasują dokładnie do lodopodobnej sieci wodnej będą tę sieć w pewnym stopniu deformować. Wprowadzane do wody będą musiały rozerwać pewną ilość wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i utworzyć nowe wiązania z ich udziałem. W powstające w ten sposób klatki mogą wchodzić cząsteczki alkoholu etylowego (efekt ujemnej hydratacji), jak również inne cząsteczki organiczne zawierające hydrofobowe grupy alkilowe.

Efekt tworzenia struktury na skutek obecności grup alkilowych w klatkach lodopodobnej struktury wody będzie polegał na wzmocnieniu a także odtworzeniu części wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody w lodopodobnym szkielecie oraz przeciwdziałaniu rozpadowi tej struktury na skutek np. oddziaływań termicznych.

Takim opisem struktury wodnych roztworów soli czteroalkiloamoniowych można wytłumaczyć wzrost rozpuszczalności gazowych węglowodorów w wodzie w obecności soli czteroalkiloamoniowych [193].

## 7. H y d r a t a c j a k w a s ó w o r g a n i e z n y c h a m i d ó w , a m i n o k w a s ó w i p e p t y d ó w [194]

Badanie oddziaływań z wodą substancji wchodzących w skład białek takich jak aminokwasy i peptydy ma istotne znaczenie w poznaniu mechanizmów oddziaływań samych białek z wodą, a także w badaniach nad funkcją i oddziaływaniami tych substancji w organizmach żywych.

Badania nad hydratacją aminokwasów i peptydów obejmują dotychczas bardzo niewiele prac [195-202] i nie wyjaśniły one roli poszczególnych grup występujących w aminokwasach i peptydach w hydratacji tych połączeń.

Podjętym badaniom na ten temat wyznaczono liczby hydratacji kwasów karboksylowych, amidów, aminokwasów oraz dwu i

trójpeptydów. Celem tych badań oprócz określenia liczb hydratacji różnych typów związków, było również wyliczenie udziałów poszczególnych grup funkcyjnych występujących w tych związkach w hydratacji ogólnej oraz określenie hydratacji grup alkilowych.

Do pomiarów użyto substancji czystych wzgl. chemicznie czystych takich jak:  $\alpha$ - i  $\beta$ -alanina, kwas  $\alpha$ -aminomasłowy oraz dwuglicyna, glicyloalanina, glicyloleucyna, leucyloglicyna i glicylowalina firmy Reanal (Węgry). Glicyloprolinę otrzymano z firmy Koch Light Laboratories (Anglia), alanyloglicyna pochodziła z firmy Fluka (RFN), a alanyloalaninę otrzymano z firmy Janssen (Belgia). Kwas akrylowy oraz akrylamid był produkcji BDH (Anglia). Pozostałe substancje takie jak: kwas octowy, kwas propionowy, kwas n-masłowy, acetamid, propionamid oraz trójglicyna i glicyloalanyloglicyna były produkcji polskiej. Zakres badanych stężeń mieścił się w granicach 0,1-1 mol/kg  $H_2O$  i był zależny od rozpuszczalności danej substancji.

W podanym zakresie stężeń wyznaczone liczby hydratacji nie zależą od stężenia.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 9-13 i przedstawiono graficznie na rys. 14-18. Podane w tabelach wyniki stanowią średnią z 4-6 pomiarów. Dla porównania podane również liczby hydratacji dostępne w literaturze, a uzyskane przy pomocy innych metod.

Tabela 9. Liczby hydratacji kwasów karboksylowych w zakresie temperatur 10-35°C i porównanie ich z danymi literaturowymi:

	n	n <sub>t</sub> (a)							dane literat.	
		°C	10	15	20	25	30	35	[68]	[204]
CH <sub>3</sub> COOH	3,0	3,6	4,0	4,4	4,8	5,4	6,0	3,0	2,0	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	6,0	6,7	7,1	7,5	8,0	8,5	9,0	3,0	3,0	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	8,0	8,6	9,0	9,4	9,8	10,4	10,9	4,0	4,0	
CH <sub>2</sub> =CHCOOH	4,0	4,6	4,9	5,3	5,8	6,3	6,9			

(a) - błąd oznaczenia 0,2-0,4 mola H<sub>2</sub>O na mol kwasu.

Tabela 10. Liczby hydratacji amidów w zakresie temperatur 10-35°C.

	n	n <sub>t</sub>						błąd oznaczenia
		°C	10	15	20	25	30	
acetamid	1,0		1,8	2,2	2,8	3,3	3,8	0,2
propionamid	4,0	4,5		5,4	5,8	6,4	7,0	0,2
akrylamid	2,0	2,7	3,1	3,6	4,0	4,4	4,9	0,2

Tabela 11. Liczby hydratacji aminokwasów w zakresie temperatur 10-35°C i porównanie ich z danymi literaturowymi.

	$n_t$ (a)							dane literaturowe
	$n$ °C	10	15	20	25	30	35	
glicyna	4,0	4,5	4,9	5,3	5,7	6,4	7,0	6,0 [68]; 3,3 [198]; 8,2 [202]
$\alpha$ -alanina	6,0	6,6	7,0	7,4	7,8	8,3	8,9	7,6 [68]; 3,3 [198]; 2,6 [202]
$\beta$ -alanina	5,0				6,8	7,2	7,7	
kw.DL- $\alpha$ -aminomasłowy	8,0	8,5	8,9	9,4	9,9	10,5	11,0	4,1 <sup>(b)</sup> [200]
DL-walina	12,0				13,6	14,0	14,5	
L-lizyna	11,0	11,7		12,4	12,8		13,9	4,3 <sup>(b)</sup> [201]
DL-prolina	6,0		7,0		7,9		8,9	

(a) - błąd oznaczenia 0,2-0,6 mola H<sub>2</sub>O na mol aminokwasu

(b) - średnia liczba cząsteczek wody na mol różnych aminokwasów.

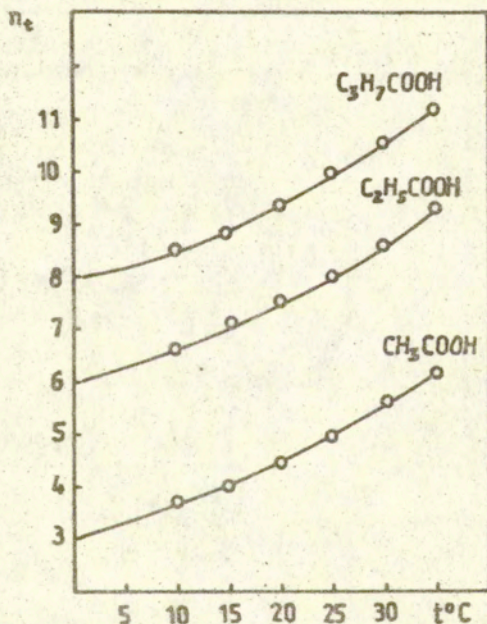
Tabela 12. Liczby hydratacji peptydów w zakresie temperatur 20-35°C i porównanie ich z danymi literaturowymi.

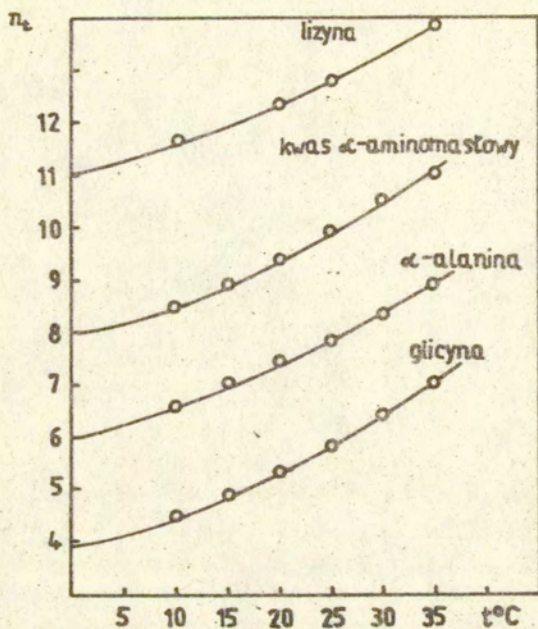
	$n_t$					błąd oznacz.	dane literat. [198]
	$n$ °C	20	25	30	35		
dwuglicyna	7,0	8,5	8,9	9,3	9,8	0,5	4,5 (25°C); 6,0 (a)
trójglicyna	11,0	12,4	12,8	13,2	13,7	1,0	5,5 (25°C); 7,5 (a)
glicylo-L- $\alpha$ -alanina	9,0	10,6	11,0	11,5	12,0	0,5	
glicylo-DL-alanylogli-cyna	12,0		13,5	14,0	14,5	1,0	

d.c. Tabeli 12.

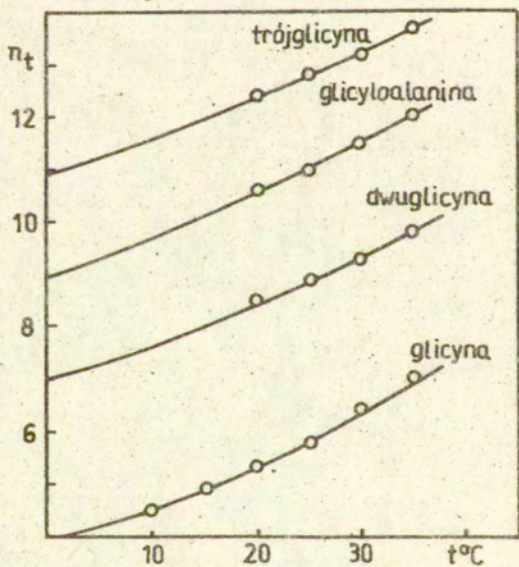
L-alanylo- glicyna	9,0	10,8	11,9	0,5	
DL-alanylo- DL-alanina	11,0	12,5	12,8	13,9	0,5
glicylo-L- prolina	9,0	10,7	11,8	0,5	
glicylo-L- walina	16,0	17,6	18,8	1,0	
glicylo-L- leucyna	18,0	20,0		1,5	
DL-leucylo- glicyna	18,0	20,0		1,5	

(a) - otrzymano przez ekstrapolację do temperatury 0°C.

Rys. 14. Zależność  $n_t$  od temperatury dla kwasów karboksylowych.

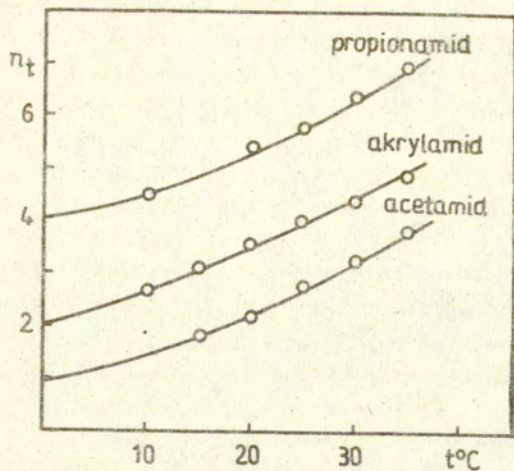


Rys. 15. Zależność  $n_t$  od temperatury dla aminokwasów.

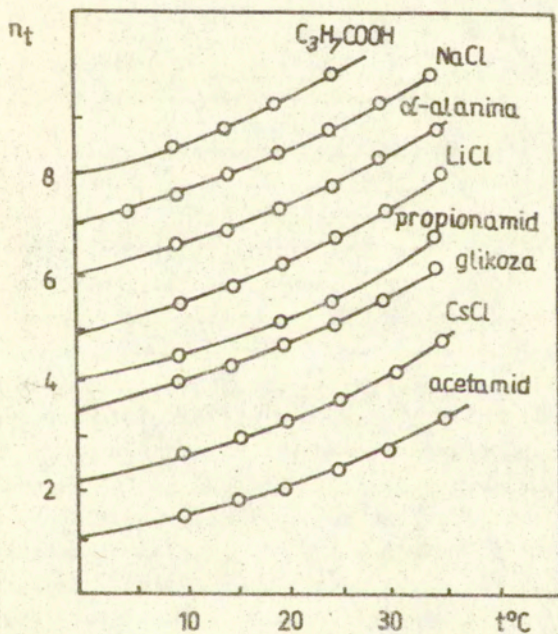


Rys. 16. Zależność  $n_t$  od temperatury dla oligopeptydów.





Rys. 17. Zależność  $n_t$  od temperatury dla amidów.



Rys. 18. Zależność  $n_t$  od temperatury dla różnych typów związków chemicznych.

Jak widać z tabel i rysunków, otrzymane wartości  $n_t$  w funkcji temperatury można opisać tego samego typu zależnością jaką otrzymano poprzednio dla innych połączeń:  $n_t = a + At + Bt^2$ , w której symbole mają takie same znaczenie jak poprzednio.

Porównując otrzymane wyniki dla poszczególnych grup związków chemicznych można stwierdzić występowanie pewnych zależności pomiędzy liczbami hydratacji a strukturą tych połączeń:

1. Liczby hydratacji zwiększają się ze wzrostem łańcucha węglowodorowego; średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę  $-CH_2-$  wynosi 2.
2. W dwu i trójpeptydach liczby hydratacji są odpowiednio o 1 lub 2 mniejsze od sumy liczb hydratacji aminokwasów wchodzących w skład danego peptydu. Odstępstwo od tej reguły stanowi glicylowalina, której liczba hydratacji jest sumą liczb hydratacji glicyny i waliny
3. Wprowadzenie grupy aminowej w położenie  $\beta$  - w łańcuchu alkilowym ( $\beta$  - alanina), względnie wprowadzenie dodatkowej grupy aminowej w położenie  $\xi$  - (lizyna) powoduje obniżenie liczby hydratacji o 1 w stosunku do odpowiednich  $\alpha$  - aminokwasów
4. Wprowadzenie grupy  $-NH_2$  w amidach w miejsce grupy hydroksylowej powoduje obniżenie liczby hydratacji o 2
5. Wprowadzenie nienasyconej grupy etylenowej w miejsce grupy etylowej w odpowiednim kwasie i amidzie powoduje obniżenie liczby hydratacji o 2.

Uzyskane wyniki umożliwiają wyciągnięcie pewnych wniosków o sposobie wiązania cząsteczek wody przez różne grupy występujące w badanych substancjach.

W kwasach karboksylowych ze względu na ich mały stopień dysocjacji w roztworach alkoholowo-wodnych, można nie uwzględniać obecności jonów w roztworze i traktować cząsteczki kwasów jako cząsteczki polarne. Wiązanie wody przez te cząsteczki będzie następowało poprzez wolne pary elektronowe atomów tlenu oraz przez proton grupy karboksylowej. Grupy alkilowe kwasów

organicznych będą najprawdopodobniej hydratowane w taki sam sposób jak grupy alkilowe cząsteczek nieelektrolitów.

W aminokwasach i peptydach sytuacja jest nieco inna. Grupy aminowa i karboksylowa są ze sobą silnie sprzężone i skutkiem tego sprzężenia będzie występowanie ich w formie jonowej  $-\text{NH}_3^+$  i  $-\text{COO}^-$ . Części jonowe aminokwasów i peptydów będą w inny sposób oddziaływać na otaczającą je wodę, a także na związane z nimi grupy alkilowe. Według niektórych badaczy [200,203] woda w otoczeniu aminokwasów ulega elektrostrykacji podobnie jak w otoczeniu jonów i w efekcie tych oddziaływań parcjalna molowa ściśliwość adiabatyczna przyjmuje ujemne wartości. Również parcjalna molowa objętość związana z elektrostrykacją przyjmuje wartości ujemne, co świadczy o większym upakowaniu wody w pobliżu takich jonów. Wyliczona metodą kombinowaną z parcjalnej molowej objętości i z parcjalnej molowej ściśliwości adiabatycznej liczba hydratacji dla różnych typów aminokwasów wynosi ok. 4 i według Millero i wsp.

[200] liczba ta dotyczy tylko tej wody, która ulega elektrostrykacji w pobliżu grupy  $\text{NH}_3^+\text{CHCOO}^-$ . W prezentowanych badaniach tę samą wartość otrzymano dla glicyny  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

Pozostałe grupy występujące w aminokwasach i peptydach oddziaływują znacznie słabiej z wodą; ich wpływ na wodę jest ponadto maskowany przez silne oddziaływania obdarzonych ładunkiem grup funkcyjnych  $-\text{NH}_3^+$  i  $-\text{COO}^-$ . Dlatego w dotychczasowych badaniach przy użyciu różnych technik pomiarowych nie udało się określić wiarogodnych wartości liczbowych hydratacji grupy peptydowej oraz hydratacji grup alkilowych.

Jak wspomniano poprzednio, liczby hydratacji zwiększają się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego aminokwasów i peptydów, a średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę  $-\text{CH}_2-$  wynosi 2. Jest rzeczą charakterystyczną, że taki sam wynik uzyskano dla nasyconych kwasów karboksylowych, które są zdysocjowane w bardzo małym stopniu. Sugerowałoby to taki sam rodzaj oddziaływań. Nie można jednak wykluczyć tworzenia się słabych wiązań wodorowych pomiędzy atomami wodoru grupy metylowej ( $n=2$ ) i etylowej ( $n=4$ ) na skutek polaryzacji tych grup przez grupy funkcyjne  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_2$  i  $-\text{CONH}_2$ . Byłaby

to hydratacja typu hydrofilowego. Natomiast hydratacja grupy izopropylowej ( $n=8$ ) i izobutylowej (w glicyloleucynie i leucyloglicynie  $n=10$ ), z uwagi na coraz słabsze oddziaływanie grup funkcyjnych na dalsze fragmenty łańcucha alkilowego będzie hydratacją raczej typu hydrofobowego. Określając z kolei hydratację poszczególnych grup funkcyjnych należałoby ją rozpatrywać łącznie z grupami alkilowymi bezpośrednio z nimi związanymi.

Biorąc pod uwagę powyższe założenia, określono liczby hydratacji dla poszczególnych grup występujących w aminokwasach i peptydach. Wyniki zestawiono w tabeli 13. Dla porównania umieszczono w tabeli niektóre dane literaturowe.

Tabela 13. Liczby hydratacji grup funkcyjnych i grup alkilowych występujących w kwasach karboksylowych, aminokwasach i peptydach oraz porównanie ich z danymi literaturowymi.

grupa	n	dane literaturowe
$=\text{CHCOO}^-$ , $-\text{CH}_2\text{COO}^-$	3	
$-\text{COOH}$	2-3	3-4 [68]; 2 [204]; 2 [199]
$=\text{CHNH}_3^+$ , $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	2	
$\text{NH}_3^+\text{CHCOO}^-$ , $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	4	4 [200]
$-\text{CONH}-$	2	1-1,5 [199]; 3 [205]
$-\text{CH}_3$	2	
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	4	
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8	
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	
$-\text{CH}_2-$	2	1 [204]; 2 [206]

Wyliczone z danych ujętych w tabeli 13 liczby hydratacji badanych aminokwasów i peptydów są zgodne z wynikami pomiarowymi za wyjątkiem długołańcuchowych dwupeptydów: glicylowaliny, glicyloleucyny i leucyloglicyny oraz lizyny, dla których

odchylenia w granicach jednej cząsteczki wody mogą być związane z błędami pomiarowymi.

Otrzymane wyniki wskazują, że wprowadzenie do cząsteczki grup zawierających azot nie powoduje wzrostu liczb hydratacji, a w przypadku amidów nawet je obniża. W szczególności grupa  $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+(\text{=CHNH}_3^+)$  ma taką samą hydratację jak grupa  $-\text{CH}_2-(\text{-CH}_3)$ ,  $\alpha$ -alanina ma taką samą hydratację jak kwas propionowy, a kwas  $\alpha$ -aminomasłowy ma taką samą hydratację jak kwas n-masłowy. Wiąże się to być może z faktem, że grupy zawierające azot podobnie jak jon amonowy [118], posiadając rozmiary i geometrię zbliżoną do cząsteczek wody mogą wchodzić zarówno do węzłów sieci wodnej jak też w przestrzenie międzywęzłowe (klatki) w lodopodobnej strukturze wody bez zaburzenia tej struktury. W tym kontekście można wyjaśnić sprawę mniejszych liczb hydratacji  $\beta$ -alaniny i lizyny, bowiem w strukturach hydratów tych substancji zamiast jednej cząsteczki wody występującej w pobliżu grup alkilowych w położeniu  $\beta$ - i dalszych, w węzle sieci wodnej pojawia się fragment hydratowanej cząsteczki i nie wywołuje to zmian struktury otoczki hydratacyjnej.

Podobne wnioski nasuwają się w związku ze znacznie mniejszymi liczbami hydratacji amidów w porównaniu do odpowiednich kwasów karboksylowych.

Mniejsze liczby hydratacji akrylamidu i kwasu akrylowego w porównaniu do propionamidu i kwasu propionowego wskazują na szczególną rolę objętości właściwej grup węglowodorowych w zjawisku hydrofobowej hydratacji. Na ten aspekt sprawy w zjawisku hydratacji związków organicznych zwrócił uwagę Samojłow [97,105].

Pewnym potwierdzeniem słuszności przyjętych założeń są pomiary liczby hydratacji octanu sodowego. Wyznaczona dla tego związku liczba hydratacji  $n=8$ . Przyjmując, że hydratacja jonu sodowego jest równa 5 [118], otrzymuje się dla jonu  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  liczbę 3, która dokładnie odpowiada liczbie hydratacji grupy  $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

## 8. Hydratacja węglowodanów [114,207]

W badaniach nad oddziaływaniami substancji rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika w roztworach wodnych, cukry i alkohole cukrowe odgrywają ważną rolę jako układy modelowe w analizie stereospecyficzności tych oddziaływań oraz w badaniach struktury samej wody. Wynika to stąd, że cząsteczki tych związków posiadają wiele grup hydroksylowych mogących tworzyć wiązania wodorowe z cząsteczkami wody.

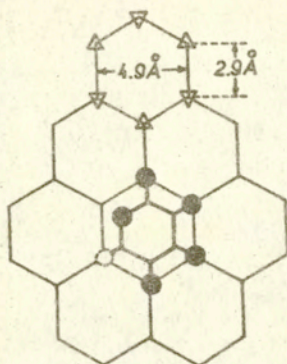
Istnieje bogata literatura dotycząca hydratacji cukrów i alkoholi cukrowych przedstawiająca wyniki uzyskane przy zastosowaniu różnych technik eksperymentalnych [208-228]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że cząsteczki cukrów w roztworach wodnych są otoczone przez uporządkowaną, względnie trwałą otoczkę hydratacyjną i że istnieje silne oddziaływanie za pomocą wiązań wodorowych pomiędzy cukrami i tą otoczką [209,210]. Nasuwa się więc pytanie o zależność liczb hydratacji od liczby i orientacji grup hydroksylowych w cząsteczkach tych związków.

Oddziaływania cukrów z wodą opisuje się obecnie modelem tzw. specyficznej hydratacji cukrów [16,26,219,225]. Według tego modelu pierścienie cukrowe wbudowują się w lodopodobną strukturę wody. Schematycznie model ten dla  $\beta$ -D-glikozy jest przedstawiony na rys. 19.

Struktura wodnych roztworów cukrów może stanowić więc jeden z argumentów przemawiających za istnieniem struktury wody zbliżonej do struktury lodu I.

Według modelu specyficznej hydratacji cukrów pierścienie cukrowe są hydratowane poprzez ekwatorialne grupy hydroksylowe.

W literaturze dotyczącej hydratacji cukrów można znaleźć jednak prace, w których nie potwierdza się modelu specyficznej hydratacji [229] oraz prace [211,226,227], w których sugeruje się, że nie tylko liczba ekwatorialnych grup -OH, ale i wzajemna orientacja hydroksyli w pierścieniach cukrowych decydują o hydratacji tej grupy związków.



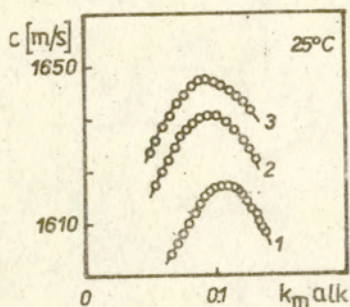
Rys. 19. Schemat struktury  $\beta$ -D-glikozy wbudowanej w klatkę heksagonalną pseudokrystalicznej struktury wody.

Próba wyjaśnienia powyższych kwestii była powodem podjęcia badań tej grupy związków. Badania obejmowały pomiary liczby hydratacji metodą Yasunagi dla dwudziestu różnych cukrów i ich pochodnych. Pomiary wykonano w zakresie temperatur 10–35°C. Jak wykazano w pracy [114] w zakresie stężeń 0,1–1 mola cukru na 1 kg wody liczby hydratacji nie zależą od stężenia.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 14. Wartości liczbowe przedstawione w tabeli 14 są wartościami średnimi z 3 do 5 pomiarów dla stężeń w zakresie 0,4–0,8 mola cukru na 1 kg H<sub>2</sub>O. Błąd oznaczenia wynosił 0,2–0,3 mola wody na mol cukru. Dla porównania w tabeli 14 umieszczono wyniki pomiarów liczby hydratacji otrzymane przez Antosiewicza i Shugara [238] dla alkoholi cukrowych.

Na rys. 20 przedstawiono wykresy zależności prędkości ultradźwięków w funkcji ułamka molowego etanolu dla roztworów glikozy (krzywa 2) i sacharozy (krzywa 3) o stężeniach 0,7 mola cukru na 1 kg wody oraz dla roztworów samego etanolu (krzywa 1).

Jak widać z rysunku 20, prędkości ultradźwięków w roztworach etanolowo-wodnych glikozy i sacharozy są o 20–30 m/s większe niż prędkości w roztworach alkoholowo-wodnych nie



Rys. 20. Zależność prędkości ultradźwięków od ułamka molowego etanolu w wodnych roztworach cukrów: 1 - alkohol-woda 2 - 0,7 m roztwór glikozy, 3 - 0,7 m roztwór sacharozy.

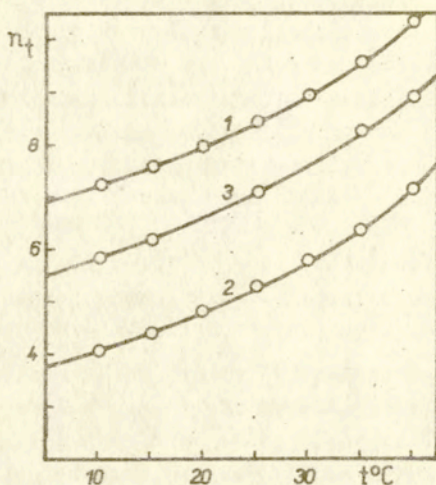
zawierających cukru (krzywa 1). Równocześnie punkty maksimum prędkości występują przy mniejszych stężeniach alkoholu. Analogiczne wnioski można wyciągnąć z pomiarów w roztworach pozostałych badanych cukrów. Przesunięcie się maksimum prędkości ultradźwięków w kierunku mniejszych stężeń alkoholu jest spowodowane związaniem części wody przez cząsteczki cukru, wskutek czego do wypełnienia pustych klatek tetraedrycznej struktury wody potrzebna jest mniejsza ilość cząsteczek alkoholu. Większe wartości prędkości ultradźwięków (mniejsze współczynniki ściśliwości) dla roztworów cukrów mogą świadczyć o bardziej zwartej strukturze takich roztworów i o tworzeniu się pomiędzy grupami hydroksylowymi cukru a cząsteczkami wody silnych wiązań wodorowych.

Wyniki pomiarów liczb hydratacji glikozy i sacharozy w zależności od temperatury w zakresie 10-35°C przedstawiono na rys. 21. Podobne przebiegi krzywych uzyskano dla pozostałych cukrów.



Tabela 14. Liczby hydratacji cukrów i ich pochodnych w zakresie temperatur 10-35°C

Lp.	$n_t$					n
	temperatura °C					
	10	15	20	25	35	
1. L-arabinoza				4,0	5,2	2,2
2. D-ksyloza	3,0			4,1		2,3
3. D-liksoza				4,1		2,3
4. D-ryboza				4,1		2,3
5. 1-O-metylo- $\beta$ -D-arabinopiranozyd	6,6			8,2	9,6	6,0
6. D-glikoza	4,0	4,4	4,8	5,2	6,4	3,4
7. D-galaktoza	3,8			5,2		3,3
8. D-mannoza	3,9			5,1	6,3	3,3
9. 2-dezoksyglikoza				4,0		2,2
10. L-ramnoza				3,9		2,1
11. D-fruktoza				6,1		5,3
12. L-sorboza				5,2		3,4
13. 1-O-metylo- $\alpha$ -D-glikopiranozyd	5,7			7,1	8,4	5,3
14. 1-O-metylo- $\beta$ -D-glikopiranozyd				6,8		5,0
15. 1-O-metylo- $\alpha$ -D-mannopiranozyd				7,3		5,5
16. sacharoza	5,8	6,2		7,0	8,2	5,2
17. laktoza	7,0	7,4		8,2	9,2	6,4
18. cellobiza				8,6		6,8
19. maltoza				6,8		5,0
20. meso-inositol				7,7		5,9
21. gliceryna [238]				2,0		
22. meso-erytrytol [238]				3,0		
23. D-arabitol [238]				3,9		
24. D-mannitol [238]				5,5		



Rys. 21. Zależność liczb hydratacji  $n_t$  od temperatury  
1 - etanol, 2 - glikoza, 3 - sacharoza.

Jak widać z rysunku 21 i tabeli 14, temperaturowe zależności liczb hydratacji cukrów,  $n_t$ , są tego samego typu jak zależność temperaturowa  $n_t$  dla roztworu etanolu i innych połączeń [118, 176, 194]. Można je opisać równaniem (5):  $n_t = n + At + Bt^2$ , w którym współczynniki A i B przyjmują takie same wartości jak poprzednio.

Wyliczone na podstawie równania (5) wartości liczbowe n odpowiadające liczbie hydratacji cukru w 0°C zestawiono w tabeli 15 i porównano z danymi literaturowymi.

Porównanie wyników uzyskanych metodą Yasunagi z wynikami otrzymanymi z pomiarów cząstkowych molowych ściśliwości [198, 211-213] wskazuje, że obiema metodami otrzymuje się liczby hydratacji tego samego rzędu. Z drugiej jednak strony istnieją dwie znaczące różnice. Po pierwsze liczby hydratacji wyznaczone metodą Yasunagi rosną ze wzrostem temperatury, natomiast drugą - maleją. Po drugie metoda Yasunagi daje wyższe wartości liczb hydratacji cukrów o większej liczbie grup hydroksylowych, podczas gdy metoda ściśliwościowa czasem pokazuje sytu-

Tabela 15. Porównanie liczb hydratacji cukrów i ich pochodnych z danymi literaturowymi.

	n	dane literaturowe
arabinoza	2,2	4,0 [211] ; 3,5 [212,213]
ksyloza	2,3	2,7 [211] ; 2,3 [212,213]
liksoza	2,3	
ryboza	2,3	2,6 [211]
glikoza	3,4	3,7 [211] ; 3,5 (25°C) [212,213] 2,2 (45°C) [212,213] ; 3,7 [223]; [224] ; 3,5 [83] ; 4,0 [230] ; 2,8 [233] ; 5,0 [234] ; 4,0 [26] 3,3 [224]
galaktoza	3,4	4,3 [211]
mannoza	3,3	3,3 [211] ; 3,7 [232] ; 3,9 [224]
dezoksyglikoza	2,2	
ramnoza	2,1	
meso-inositol	5,9	
fruktoza	4,3	3,8 [212,213]
sorboza	3,4	
sacharoza	5,2	3,7 [211] ; 6,4 [231] ; 6,5 [232] 6,3 [233] ; 6,8 [224] ; 3,8 [83] 4,1 [198]
laktoza	6,4	6,3 [211]
maltoza	5,0	4,9 [211] ; 4,2 (25°C) [212,213] 2,3 (45°C) [212,213] ; 5,9 [224]
cellobioza	6,8	4,8 [212,213]
metrylo- $\alpha$ -D-arabino- piranozyd	6,4	
metrylo- $\alpha$ -D-gliko- piranozyd	5,3	2,5 [212,213]
metrylo- $\beta$ -D-gliko- piranozyd	5,0	
metrylo- $\alpha$ -D-manno- piranozyd	5,5	

cję odwrotną.

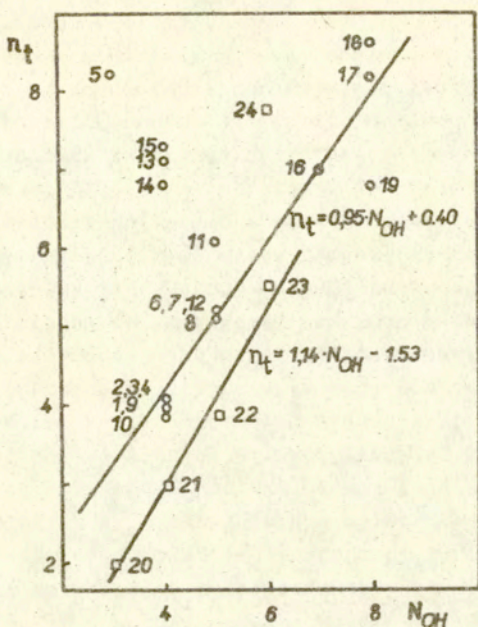
Niskie wartości liczb hydratacji otrzymywane w obu metodach sugerują, że dotyczą one pierwszych warstw hydratacji. Z uwagi na dehydratujące działanie etanolu jest to rozsądne przypuszczenie w przypadku metody Yasunagi. Natomiast niskie wartości liczb hydratacji uzyskiwane metodą ściśliwościową wynikają z przyjęcia zerowej wartości ściśliwości własnej hydratowanych cząsteczek cukru i z przyjęcia ściśliwości wody w otocze hydratacyjnej za równą ściśliwości lodu [211-214]. O ile pierwsze z tych założeń można uznać za słuszne w przypadku cukrów prostych, to już w przypadku dwucukrów i trójcukrów tak nie jest. Również drugie założenie nie jest słuszne, gdyż istnieją przesłanki [235] świadczące o tym, że ściśliwość wody w otoczkach hydratacyjnych jest bliska ściśliwości normalnej wody ( $\beta_0 \pm 15\% \beta_0$ ).

Po przyjęciu takiego założenia otrzymuje się liczby hydratacji odpowiednio większe, obejmujące więcej niż pierwszą warstwę hydratacyjną.

Malenie liczb hydratacji ze wzrostem temperatury w metodzie ściśliwościowej może wynikać więc z przyjęcia stałej, niezależnej od temperatury ściśliwości własnej przyjmowanej w przypadku cukrów za równą zero i ściśliwości wody w otocze hydratacyjnej przyjmowanej za równą ściśliwości lodu [212, 213].

Nieuwzględnienie ściśliwości własnej cząsteczek dwucukrów i trójcukrów może być przyczyną, że metoda ściśliwościowa daje liczbę hydratacji sacharozy niższą niż arabinozy, a rafinozy taką samą jak laktozy [212, 213]. Natomiast w przypadku metody Yasunagi obserwuje się dość dobrą korelację liniową pomiędzy wartościami liczb hydratacji cukrów a liczbą grup hydroksylowych (rys. 22). Dla porównania, na rys. 22 umieszczono również dane dotyczące alkoholi cukrowych [238].

Jak wynika z rys. 22 liczby hydratacji cukrów pozostają we względnie dobrej zależności liniowej od liczby grup -OH zarówno dla liniowych alkoholi cukrowych jak i dla niepodstawionych mono- i dwucukrów. Równania tych prostych obliczone metodą najmniejszych kwadratów mają następującą postać:



Rys. 22 . Zależność liczb hydratacji  $n_t$  od liczby grup hydroksylowych  $N_{OH}$  występujących w cukrach i alkoholach cukrowych.

$n_t = 1,14N_{OH} - 1,53$  dla alkoholi cukrowych (średnie procentowe odchylenie wartości eksperymentalnych od obliczonych wynosi 4,3 %) i  $n_t = 0,95N_{OH} + 0,40$  dla cukrów (średnie odchylenie wynosi 4,8 %).

Wartości  $n_t$  dla meso-inositolu (cykliczny alkohol cukrowy) zawierający 6 grup  $-OH$  i dla 1-0-metylopiranozydów są znacznie większe od wartości przewidzianych z zależności liniowych odpowiednio dla alkoholi cukrowych i dla niepodstawionych cukrów. Jeśli od wartości  $n_t$  dla metylopiranozydów odjąć wartość  $n_t$  dla metanolu równą 3 [237], to dla 1-0-metylowych pochodnych heksoz otrzymuje się wartości, które zgadzają się z wartościami obliczonymi z równania liniowego przy  $N_{OH} = 4$ . W przypadku 1-0-metyloarabinopiranozydu oblicze-

nie takie nie daje wartości  $n_t$  dla arabinozy. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że w cząsteczce 1-O-metyloarabinopiranozydu liczba grup -OH jest zbyt niska w porównaniu z wielkością całej cząsteczki, aby grupy te były czynnikiem dominującym w oddziaływaniach cząsteczki z rozpuszczalnikiem wodnym. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku alkoholi wielowodorotlenowych.

Porównanie meso-inositolu z D-mannitolem prowadzi do wniosku, że za wyższą wartość  $n_t$  meso-inositolu odpowiedzialna jest jego struktura pierścieniowa. Należy również zauważyć, że wzrostowi liczby grup wodorotlenkowych w cząsteczce substancji rozpuszczonej o i towarzyszy wzrost liczby hydratacji również o 1.

#### H y d r a t a c j a   a l d o p e n t o z i   a l d o - h e k s o z

Większość z przedstawionych w tabeli 14 aldoz istnieje w roztworach wodnych w zasadzie w postaci pierścieni piranozowych [236]. Jedynie ryboza ma w 35°C ok. 24% form furanozowych [26]. Z uwagi na błąd wyznaczania liczb hydratacji w metodzie Yasunagi, istnienie niewielkich ilości form furanozowych nie ma istotnego znaczenia i można przyjąć, że arabinoza, ksyloza, liksoza, glikoza, galaktoza i mannoza istnieją w roztworze wodnym wyłącznie w postaci pierścieni  $\alpha$ - i  $\beta$ -piranozowych. Dodanie alkoholu do wody powoduje przesunięcie równowagi  $\alpha + \beta$  w stronę anomeru  $\alpha$ . Jeśli przyjąć, że tylko grupy ekwatorialne -OH pierścieni piranozowych są hydratowane [114, 219-225], to takie przesunięcie powinno zmieniać hydratację, ale tylko w granicach 0 + 1 mola wody na mol cukru. Pomimo braku informacji o populacjach różnych form pierścieniowych cukrów w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym można przyjąć, że ewentualne zmiany maksymalne w tych populacjach dają zmiany hydratacji nie większe niż 0,6 mola wody na mol cukru. Stąd liczby hydratacji różniące się o mniej niż 0,6 nie będą traktowane jako istotnie różne. Uwzględniając

powyższe zastrzeżenia, można z danych umieszczonych w tabeli 14 wyciągnąć kilka interesujących wniosków. Można zauważyć, że liczby hydratacji arabinozy, ksylozy, liksozy - z jednej strony i glikozy, galaktozy i mannozy - z drugiej, są takie same i pierwsze z nich są o jedną jednostkę niższe od drugich. Pierścień piranozowy L-arabinozy można uważać za analog pierścienia piranozowego D-galaktozy, w którym egzocykliczną grupę hydroksymetylenową przy węglu C<sub>5</sub> zastąpiono wodorem. Podobnie D-ksyloza jest analogiem D-glikozy, a D-liksoza - D-mannozy. Tak więc różnicę o jeden w hydratacji pomiędzy wspomnianymi pentozami i heksozami należy zinterpretować w ten sposób, że metoda Yasunagi przypisuje egzocyklicznej grupie hydroksymetylenowej liczbę hydratacji równą 1. Ponadto galaktoza i mannoza mają trzy lub dwie ekwatorialne grupy -OH, natomiast glikoza cztery lub trzy (w zależności od formy  $\alpha$  czy  $\beta$ ). Podobnie liksoza i arabinoza z jednej strony i ksyloza z drugiej. Wyznaczone liczby hydratacji dla wszystkich heksoz i dla wszystkich pentoz są identyczne. Wypływa stąd wniosek, że zamiana w glikozie lub ksylozie jednej z trzech grup ekwatorialnych -OH przy węglach C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> lub C<sub>4</sub> na aksjalną nie powoduje zmian hydratacji. Ponadto jeśli od liczby hydratacji glikozy lub ksylozy odjąć wkład temperaturowy ( $At+Bt^2=1,8$  w temp. 25°C) i jeszcze jedną jednostkę w przypadku glikozy (hydratacja grupy egzocyklicznej), to otrzymana liczba jest niższa od trzech, czyli niższa od minimalnej liczby ekwatorialnych grup -OH. Ta więc metoda Yasunagi nie przypisuje każdek ekwatorialnej grupie -OH liczby hydratacji równej 1.

#### h y d r a t a c j a   i n n y c h   m o n o c u k r ó w

Liczba hydratacji 2-dezoksyglikozy jest o jeden niższa od glikozy. Ponieważ grupa hydroksylowa przy węglu C<sub>2</sub> jest w D-glikozie ekwatorialna, wskazuje to na rolę podstawników ekwatorialnych. Liczba hydratacji sorbozy jest taka sama jak aldoheksoz, natomiast fruktozy jest o jeden wyższa. Cukry te występują w roztworach wodnych przede wszystkim w postaci

pierścieni piranozowych [236] .

W porównaniu z aldozami zwraca uwagę fakt, że w jednym i drugim wypadku przy węglu anomerycznym występują dwie grupy:  $-OH$  i  $-CH_2OH$ . Istnienie ekwatorialnej grupy  $-CH_2OH$  i aksjalnej  $-OH$  przy tym samym anomerycznym atomie węgla fruktozy być może przyczynia się do związania o jedną cząsteczkę wody więcej w porównaniu z aldoheksozami i sorbozą, w której grupa  $-CH_2OH$  jest aksjalną, a grupa  $-OH$  - ekwatorialną [236] .

Analiza liczb hydratacji D-metylowych aldoz potwierdza częściowo wyciągnięte wnioski. Grupy metylowe połączone z pierścieniami cukrowymi wnoszą do liczb hydratacji wkład równy hydratacji metanolu 3 [237] . Grupa metylowa związana bezpośrednio z pierścieniem cukrowym nie daje wkładu do hydratacji. Do takiego wniosku skłania przykład ramnozy.

Sugestię, że grupa metylowa połączona poprzez tlen jest hydratowana potwierdza również porównanie liczb hydratacji  $\alpha$ -metyloglikopiranozy i  $\beta$ -metyloglikopiranozy. Ich liczby hydratacji są równe w granicach błęd pomiaru. Liczba hydratacji  $\alpha$ -metylomannopiranozy jest taka sama. Jest to w zgodzie z faktem równości liczb hydratacji glikozy i mannozy i potwierdza wniosek, że zamiana jednej z grup ekwatorialnych przy  $C_2, C_3$  lub  $C_4$  na aksjalną nie zmienia hydratacji.

#### H y d r a t a c j a   d w u c u k r ó w

Tabela 14 pokazuje, że liczby hydratacji dwucukrów są wyższe niż cukrów prostych, jakkolwiek wprowadzenie reguł addytywności jest utrudnione przez konieczność dokonania analizy wpływu różnych połączeń poprzez tlen obu pierścieni ( $\alpha$  lub  $\beta$ ) i brak znajomości i populacji odpowiednich form monomerów.

Widać, że liczby hydratacji cellobiozy i laktozy są w granicach błęd takie same i jest to zgodne z obserwacją takiej samej hydratacji glikozy i galaktozy. Natomiast liczba hydratacji maltozy jest o więcej niż o 1 niższa. Może to być wynikiem jednego z dwóch efektów. Albo tlen łączący oba pierścienie daje wkład do hydratacji gdy jest w pozycji  $\beta$  pierw-



szego pierścienia, albo też jest to wynik tego, że anomeryczna grupa hydroksylowa w części glikozowej cellobiozy jest w pozycji ekwatorialnej, a w maltozie w aksjalnej. Może to być spowodowane również tym, że ekwatorialna grupa hydroksylowa przy węglu C<sub>1</sub> jest hydratowana, a aksjalna nie.

Sacharoza, w której fruktoza jest połączona z α-glikozą również ma liczbę hydratacji niższą niż cellobioza czy laktoza. Również w tym wypadku może to być wynik połączenia obu pierścieni poprzez tlen, albo też słabszej hydratacji formy furanozowej fruktozy.

Podsumowując, można więc stwierdzić, że w hydratacji pierścieni cukrowych istotny wkład wnoszą egzocykliczne grupy hydroksymetylenowe i że ekwatorialne grupy hydroksylowe pierścieni cukrowych nie są tak wydajnie hydratowane jak by to wynikało z modelu specyficznej hydratacji cukrów, jakkolwiek potwierdzony został wkład tych grup do uzyskiwanych liczb hydratacji.

#### 8.1. T e m p e r a t u r o w e z a l e ż n o ś c i p r ę d k o ś c i u l t r a d ź w i ę k ó w w u k ł a d z i e w o d a - c u k i e r [239]

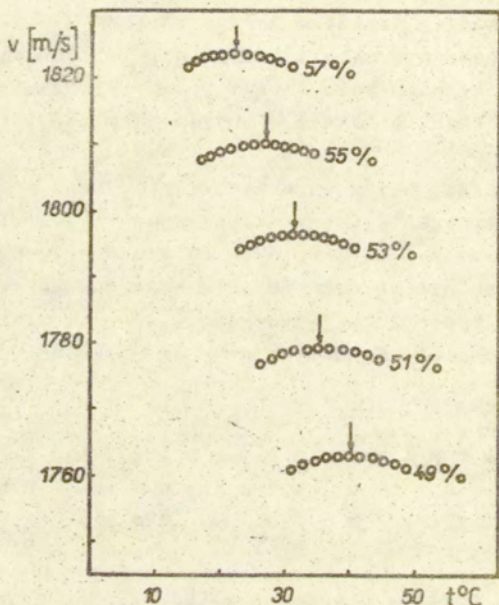
Wykonano pomiary prędkości ultradźwięków w układach dwuskładnikowych woda-cukier w funkcji temperatury.

Wiadomo z poprzednich doniesień [240,241], iż zależność prędkości ultradźwięków od temperatury w wodnych roztworach cukrów jest typu paraboli z maksimum ściśle określonym dla danego stężenia.

Znalezienie związku pomiędzy temperaturami maksimum prędkości ultradźwięków a stężeniem cukru było celem tych badań.

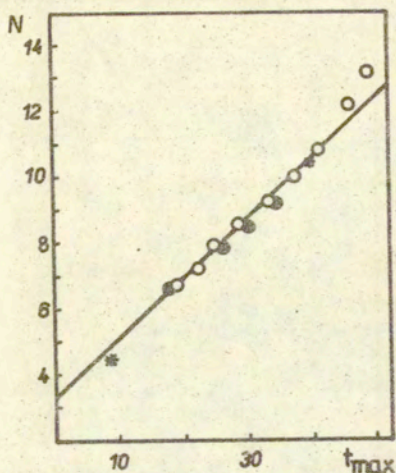
Pomiary prędkości ultradźwięków w wodnych roztworach cukrów takich jak: D-glikoza, DL-ksyloza, D-mannoza, D-ryboza i sacharoza wykonano w zakresie 40-60% wag. cukru. Pomiary wykonywano przy ustalonym stężeniu cukru i zmieniającej się temperaturze. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 23-26. Na rys. 23 przedstawiono przykładowo zależność prędkości ultradźwięków

od temperatury dla roztworów wodnych glikozy o różnych stężeniach. Dla pozostałych cukrów uzyskano podobne zależności.

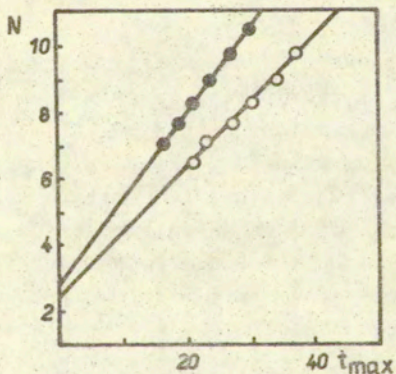


Rys. 23. Zależność prędkości ultradźwięków od temperatury w układzie woda-glikoza przy różnych stężeniach procentowych glikozy.

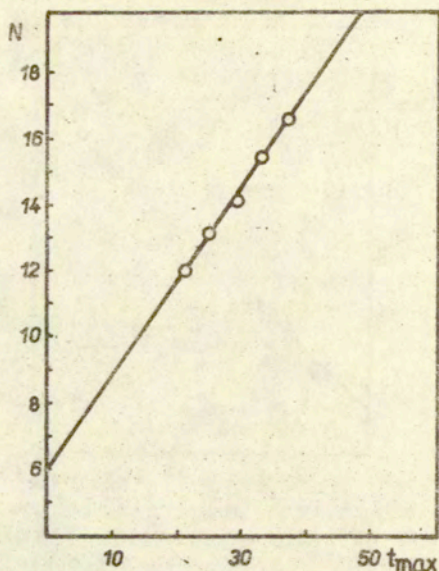
Na rys. 24-26 przedstawiono graficznie zależności temperatury maksimum prędkości ultradźwięków,  $t_{\max}$ , od stężenia cukru wyrażonego liczbą moli wody przypadającej na 1 mol cukru,  $N$ , przy określonym stężeniu procentowym. Temperatury maksimum prędkości ultradźwięków były ustalane z dokładnością  $\pm 1 + 2^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 24. Zależność stężenia cukru wyrażonego w liczbie moli wody przypadającej na jeden mol cukru,  $N$ , od temperatury maksimum prędkości ultradźwięków  $t_{max}$ :  
o - glikoza, ● - mannoza, \* - punkty pomiarowe odczytane z wykresów w pracy [240] .



Rys. 25. Zależność stężenia cukru wyrażonego w liczbie moli wody przypadającej na 1 mol cukru,  $N$ , od temperatury maksimum prędkości ultradźwięków  $t_{max}$ :  
o - ksyloza, ● - ryboza.



Rys. 26. Zależność stężenia sacharozy wyrażonego w liczbie moli wody przypadającej na 1 mol cukru,  $N$ , od temperatury maksimum prędkości ultradźwięków  $t_{max}$ .

Jak widać z rysunku 23, zależności prędkości ultradźwięków od temperatury są typu paraboli, przy czym prędkość ultradźwięków punktu maksimum rośnie ze wzrostem stężenia, co świadczy o większym upakowaniu cząsteczek w bardziej stężonych roztworach. Ze wzrostem stężenia temperatura maksimum prędkości ultradźwięków maleje. Podobne zależności uzyskano dla sacharozy, ksylozy, rybozy i mannozy. Na rys. 24-26 widać, że zależność stężeniowa temperatury maksimum prędkości ultradźwięków ma przebieg prostoliniowy w zakresie temperatur 15-40°C. W oparciu o analizę matematyczną otrzymanych zależności wyznaczono współczynniki równań liniowych typu:  $N = N_0 + at_{max}$ . Dla poszczególnych cukrów równania liniowe mają następującą postać:

$$\text{dla glikozy: } N = 3,3 + 0,18 t_{\max} \quad (6)$$

$$\text{dla ksylozy: } N = 2,5 + 0,19 t_{\max} \quad (7)$$

$$\text{dla sacharozy: } N = 5,9 + 0,29 t_{\max} \quad (8)$$

$$\text{dla rybozy: } N = 2,9 + 0,25 t_{\max} \quad (9)$$

Współczynniki  $N_0$  określają liczbę moli wody przypadającą na 1 mol cukru w temperaturze  $t_{\max} = 0^{\circ}\text{C}$ . Jak widać z rysunku 24, wartości otrzymane dla mannozy spełniają w granicach błędu pomiaru równanie liniowe otrzymane dla glikozy.

Ksyloza i glikoza mają w równaniach liniowych podobne współczynniki kierunkowe, a wartości  $N_0$  różnią się od siebie o ok. 1. Współczynnik kierunkowy otrzymany dla rybozy jest większy od dwóch poprzednich, a z kolei współczynnik  $N_0$  jest w granicach błędu taki sam jak dla ksylozy.

Porównując otrzymane wartości  $N_0$  z liczbami hydratacji  $n$  otrzymanymi metodą Yasunagi [114,207] można stwierdzić, że są to wielkości do siebie zbliżone. Jednak z tej zbieżności nie można wyciągnąć zbyt daleko idących wniosków.

Interpretację otrzymanych wyników można przedstawić tak jak poprzednio przyjmując za podstawę model lodopodobnej struktury wody oparty na modelu lodu I. W temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$  cząsteczki wody będą się znajdowały w lodopodobnej strukturze, a ze wzrostem temperatury struktura ta ulega stopniowemu rozpadowi. W układzie cukier-woda cząsteczki cukru wbudowują się do klatek lodopodobnej struktury, a niektóre grupy  $-\text{OH}$  cukru (najczęściej grupy ekwatorialne) tworzą wiązania wodorowe z najbliższymi usytuowanymi cząsteczkami wody. Trwałość wiązań wodorowych będzie zależała od struktury samego cukru. Jak widać z otrzymanych wyników, piranozowe pierścienie glikozy, mannozy i ksylozy oddziałują z siatką wody w podobny sposób i współczynniki zmian temperatury maksimum prędkości ultradźwięków "a" są w granicach błędu takie same. Pięciorzędowy, furanozowy pierścień D-rybozy jest gorzej dopasowany do heksagonalnej struktury wody i współczynnik "a"

jest większy. Współczynnik "a" dla sacharozy jest zbliżony do współczynnika "a" dla rybozy być może ze względu na wpływ na strukturę wody pięcioczłonowego pierścienia fruktozowego, który jest analogiem pierścienia rybozy.

Otrzymane wartości N odpowiadające poszczególnym temperaturom maksimum prędkości ultradźwięków należy traktować jako sumę liczby moli wody związanej z cukrem i liczby moli wody "swobodnej". Z przedstawionych wyników widać, że liczba ta zależy od ilości grup hydroksylowych cukru. Nie można jednak porównywać ze sobą temperaturowych charakterystyk maksimów prędkości ultradźwięków uzyskanych dla układu woda-cukier i woda-etanol-cukier, gdyż charakter oddziaływań w układzie trójskładnikowym jest bardziej złożony niż w układzie dwuskładnikowym.

Różnica o 1 pomiędzy wartościami  $N_0$  dla glikozy i ksylozy może świadczyć o poprawności uprzednio sformułowanego wniosku [207] o hydratacji egzocyklicznej -OH glikozy przez 1 cząsteczkę wody, ponieważ ksyloza jest analogiem glikozy, w której egzocykliczną grupę hydroksymetylenową zastąpiono wodorem.

Temperaturowe charakterystyki maksimów prędkości ultradźwięków w układzie woda-cukier potwierdzają słuszność przyjętego modelu heksagonalnej klatki ciekłej wody zbliżonego do modelu klatki lodu I. Pierścień piranozowy jest dobrze dopasowany do tej klatki i nie powoduje deformacji pierwotnej struktury wody, a być może nawet stabilizuje tę strukturę. Makroskopowo efekt ten objawia się mniejszym nachyleniem temperaturowych zależności maksimów prędkości ultradźwięków. Pięcioczłonowy pierścień furanozowy musi wywoływać pewne deformacje w heksagonalnej sieci wodnej i dlatego układ woda-ryboza jest mniej odporny na zmiany termiczne i nachylenie temperaturowej charakterystyki maksimum prędkości ultradźwięków jest większe.

Podobną interpretację oddziaływań z siatką wody piranozowych pierścieni glikozy, mannozy i galaktozy oraz furanozowych pierścieni rybozy podał Franks i wsp. [16,219] na podstawie pomiarów czasów relaksacji dielektrycznej w roztworach wodnych wymienionych cukrów. Badania wykazały podobieństwo własności

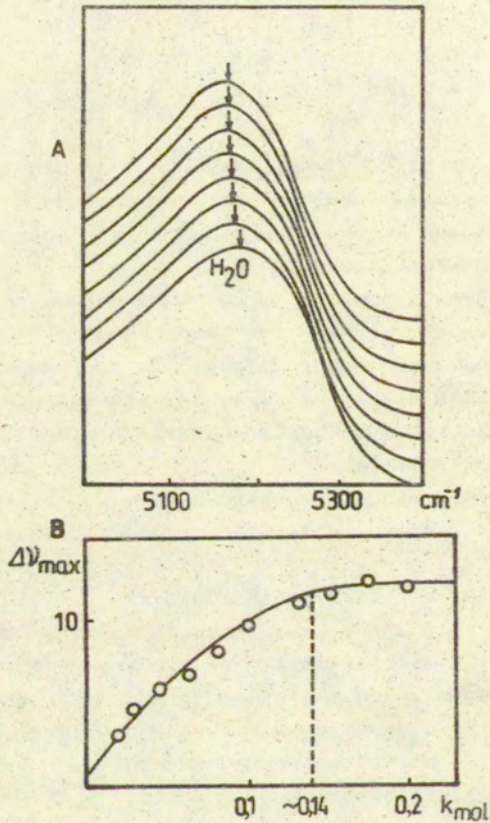
dielektrycznych glikozy, mannozy i galaktozy i odmienne własności rybozy. Z tego faktu oraz z różnic w hydratacji wymienionych cukrów Franks formułuje wniosek, iż zgodność względnie niezgodność z siatką wody pierścieni cukrowych jest głównym czynnikiem determinującym rozmiary hydratacji.

## 8.2. B a d a n i a s p e k t r o s k o p o w e w o d n y c h r o z t w o r ó w c u k r ó w [239]

W celu weryfikacji uzyskanych wyników pomiarów liczb hydratacji wykonano badania spektroskopowe w bliskiej podczerwieni w układach woda-cukier w zakresie rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\nu_{\delta} + \nu_{OH}$  z maksimum przy  $5180 \text{ cm}^{-1}$ . Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 27 i 28.

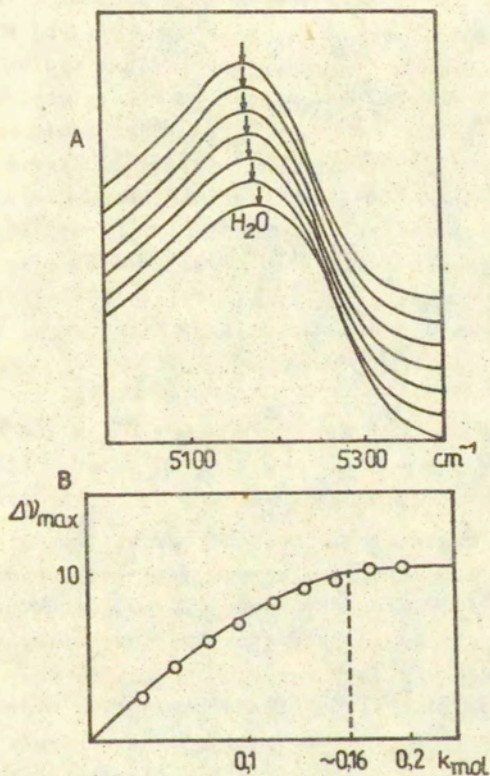
Jak widać z rysunków, że wzrostem stężenia cukru obserwuje się zwiększenie się przesunięcia badanego pasma absorpcji w zakresie stężeń ułamka molowego od 0 do 0,14 dla glikozy i od 0 do 0,16 dla rybozy. W wyższych stężeniach przesunięcie to jest w zasadzie stałe.

Poprzednie badania spektroskopowe [108,109] wykazały, że przesunięcie rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\nu_{\delta} + \nu_{OH}$  z maksimum przy  $5180 \text{ cm}^{-1}$  w kierunku mniejszych częstości jest wynikiem zwiększenia się mocy i trwałości wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody na skutek oddziaływań cząsteczek nieelektrolitu na otaczające cząsteczki wody. Tak więc nieprzesuwanie się tego pasma w kierunku mniejszych częstości przy stężeniach większych od 0,14  $\text{k}_{\text{mol}}$  dla glikozy oraz 0,16  $\text{k}_{\text{mol}}$  dla rybozy może oznaczać stan maksymalnego wypełnienia klatek lodopodobnej struktury wody przez cząsteczki cukru i związaną z tym maksymalną ilość wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody. Wzrost stężenia cukru powyżej tych wartości powoduje rozpad pewnej ilości wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i utworzenie w to miejsce określonej ilości wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i grupami hydroksylowymi cukru, lecz ten proces nie powoduje wzrostu globalnej ilości wiązań wodorowych w układzie.



Rys. 27. A - widmo w podczerwieni dla wodnych roztworów glikozy w zakresie  $5000 - 5400 \text{ cm}^{-1}$  w temp.  $25^\circ\text{C}$ . B - zależność przesunięcia maksimum rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\Delta\nu_{\text{max}}$  od ułamka molowego glikozy.





Rys. 28. A - widmo w podczerwieni dla wodnych roztworów rybozy w zakresie  $5000 - 5400 \text{ cm}^{-1}$  w temp.  $25^\circ \text{C}$   
B - zależność przesunięcia maksimum rozciągająco-deformacyjnego pasma kombinacyjnego wody  $\Delta\nu_{\text{max}}$  od ułamka molowego rybozy.

Przy porównaniu zależności przesunięć  $\Delta\nu_{\max}$  od stężenia dla glikozy i rybozy nasuwa się spostrzeżenie, że przy tych samych stężeniach przesunięcia dla glikozy są większe niż dla rybozy, co może świadczyć o silniejszych oddziaływaniach cząsteczek glikozy z wodą na skutek lepszego dopasowania się piranozowych pierścieni glikozy do lodopodobnej struktury wody.

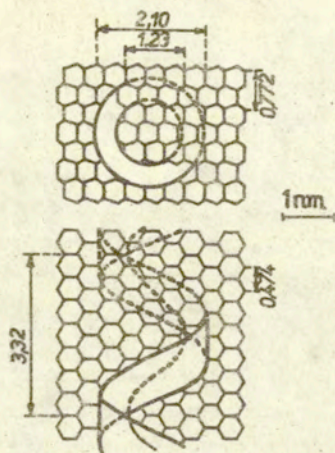
Graniczne stężenie glikozy i rybozy, powyżej których  $\Delta\nu_{\max}$  jest niezależne od stężenia, odpowiadają wartościom ok. 6 moli wody na mol glikozy oraz ok. 5 moli na mol rybozy. W otrzymanych wielkościach mieści się pewna ilość wody "swobodnej". Nie znane są jednak temperaturowe charakterystyki przesunięć  $\Delta\nu_{\max}$  dla tych związków. Jeśli jednak dla oszacowania przyjąć liczbę moli wody "swobodnej" otrzymaną dla układu woda-cukier-etanol (w temp. 25°C  $At+Bt^2 = 1,8$ ), to otrzymuje się wartość 4 dla glikozy i 3 dla rybozy i wielkości te są w dobrej zgodności z wynikami pomiarów otrzymanymi metodą Yasunagi.

## 9. Hydratacja nukleozydów, nukleotydów oraz kwasów nukleinowych

Hydratacja kwasów nukleinowych stanowi przedmiot zainteresowania wielu prac eksperymentalnych i teoretycznych [4,18, 19,195,242-261]. Według Jacobsona [27-29] struktura wody wokół makrocząsteczek DNA charakteryzuje się uporządkowaniem zbliżonym do struktury lodu.

Podwójna spirala DNA jest dobrze dopasowana do objętości pustych klatek w quasikrystalicznej strukturze wody i wbudowując się w sieć wodną stabilizuje się strukturę (rys. 29).

Inne prace [19,244,264-266] nie potwierdzają istnienia rozległych lodopodobnych struktur wokół DNA. Badania NMR i stałych dielektrycznych sugerują raczej lokalny wpływ DNA na strukturę wody i wiązanie pewnej ilości wody w otoczone hydratacyjnej, która występuje w innej strukturze i posiada inne własności niż cząsteczki wody znajdujące się w głębi fazy wodnej.



Rys. 29. Schemat dopasowania struktury sieci wodnej do podwójnej spirali DNA wg. Jacobsona [27] .

W oparciu o drugą koncepcję rozpatruje się modele dwustanowe i trójstanowe wody. Do tej pory jednak pomimo zgromadzenia bardzo dużego materiału doświadczalnego i teoretycznego nie udało się rozstrzygnąć słuszności jednej z tych dwóch koncepcji. Struktura roztworów wodnych kwasów nukleinowych oraz rola poszczególnych fragmentów łańcuchów polinukleotydowych w hydratacji makrocząsteczek DNA jest nadal nie wyjaśniona. Podjęte badania nad tą grupą ważnych biologicznie połączeń mają na celu określenie hydratacji alkalicznych soli DNA i RNA oraz ich podjednostek: nukleozydów i nukleotydów, a także określenie udziałów oraz roli poszczególnych grup jonowych i niejonowych występujących w kwasach nukleinowych w hydratacji ogólnej.

Przedstawione w tym rozdziale badania obejmują pomiary liczb hydratacji niektórych nukleozydów pirymidynowych oraz nukleotydów i kwasów nukleinowych w formie soli sodowych i potasowych.

Wstępne dane na ten temat przedstawiono w pracy [267] .

### 9.1. B a d a n i e h y d r a t a c j i n u k l e o z y - d ó w [268]

Panuje obecnie pogląd, że w roztworze wodnym podjednostki kwasów nukleinowych takie jak: zasady pirymidynowe, nukleozydy i nukleotydy tworzą asocjaty warstwowe, w których wzajemne ułożenie zasad przypomina ułożenie zasad w jednej nici DNA [269-272]. W rozpuszczalnikach niewodnych powstają asocjaty, w których podjednostki kwasów nukleinowych oddziałują poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi zasad [273-275].

Ultradźwiękowe pomiary pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych zasad kwasów nukleinowych wykazały [257-259, 276, 277], że są one dodatnie, co może świadczyć o małym powinowactwie do wody tych substancji i związanym z tym "rozpulchnianiem" struktury wody na skutek braku dopasowania do sieci wodnej.

Wykonano pomiary liczb hydratacji niektórych nukleozydów pirymidynowych celem weryfikacji powyższych spostrzeżeń. Do badań użyto urydyny i cytydyny firmy Waldhof (RFN). 2-dezoksyurydynę i tymidynę otrzymano z firmy Sigma (USA), a 1-metylouracyl otrzymano z firmy Cyclo (USA).

Pomiary przeprowadzono w temperaturze  $25 \pm 0,002^\circ\text{C}$ . Dla każdego stężenia przeprowadzono 3 lub 4 pomiary. Średni błąd standardowy wynosił 0,3 mola  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 16 i 17. Dla porównania w tabelach umieszczono również wyniki pomiarów otrzymane dla rybozy.

Jak widać z tabel, liczby hydratacji nukleozydów są mniejsze od liczby hydratacji rybozy. Z poprzednich danych wiadomo, że dla rybozy temperaturową zależność  $n_t$  opisuje równanie (5);  $n_t = n + At + Bt^2$ , gdzie  $n$  jest liczbą hydratacji rybozy w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , a  $At+Bt^2=1,8$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Wartość  $n$  jest więc równa średniej liczbie ekwatorialnych grup  $-\text{OH}$  w pierścieniach cukru występującego w czterech różnych formach:  $\alpha$  - rybofuranozy,  $\beta$  - rybofuranozy,  $\alpha$  - rybopiranozy i  $\beta$  - rybopiranozy.  $\beta$  - rybofuranozą ma dwa hydroksyle

Tabela 16. Liczby hydratacji rybozy oraz niektórych nukleozydów w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 0,19-0,57 m

	$n_{25^{\circ}\text{C}}$			$n_{\text{śr}}$
	stężenie			
	0,19m	0,40m	0,57m	
D-ryboza	4,2 $\pm$ 0,4	4,1 $\pm$ 0,3	4,1 $\pm$ 0,2	4,1
i-metylouracyl	1,7 $\pm$ 0,2			1,7
urydyna	2,7 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,2	2,7
cytydyna	2,4 $\pm$ 0,5	2,3 $\pm$ 0,2	2,3 $\pm$ 0,2	2,3
dezoksyurydyna	1,4 $\pm$ 0,4	1,3 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,2	1,5
tymidyna	1,6 $\pm$ 0,3			1,6

Tabela 17. Liczby hydratacji  $n_{25^{\circ}\text{C}}$  i n rybozy oraz niektórych nukleozydów.

	$n_{25^{\circ}\text{C}}$	n
D-ryboza	4,1	2,3
i-metylouracyl	1,7	0
urydyna	2,7	0,9
cytydyna	2,3	0,5
dezoksyurydyna	1,5	0
tymidyna	1,6	0

w położeniu ekwatorialnym, a więc w temperaturze 25°C  $n_t$  dla tej formy wynosi 3,8.

Zastąpienie jednego z tych hydroksyli zasadą heterocykliczną prowadzi do obniżenia liczby hydratacji o 1 (urydyna i cytydyna), a zastąpienie dodatkowo jednego z drugorzędnych hydroksyli przez wodór (dezoksyurydyna i tymidyna) prowadzi do dalszego obniżenia liczby hydratacji o 1. Stąd liczba hydratacji n tych ostatnich wynosi 0. Można również zauważyć, że liczba hydrata-

cji nukleozydu nie zależy od rodzaju zasady pirymidynowej w nim obecnej, ponieważ liczby hydratacji urydyny i cytydyny z jednej strony i dezoksyurydyny oraz tymidyny z drugiej strony, są takie same. Wyznaczona liczba hydratacji w samej zasadzie pirymidynowej - metylouracylu jest równa 0 ( $n_t=1,8$  w  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Otrzymane wyniki wskazują, że zasady pirymidynowe i części zasadowe nukleozydów nie są hydratowane oraz że oddziaływania zasad kwasów nukleinowych z wodą nie są specyficzne i są słabsze niż oddziaływania woda-woda, czy też woda-etanol. Do podobnego wniosku doszedł Beddard i wsp. [139] dla fioletu krezyłu.

Wyniki pomiarów prędkości ultradźwięków w maksimum potwierdzają powyższe wnioski (tabela 18).

Tabela 18. Prędkość ultradźwięków w maksimum w układzie woda-etanol-nukleozyd w zakresie stężeń 0,19 - 0,57m.

	prędkość ultradźwięków m/s		
	s t ę ż e n i e		
	0,19 m	0,40 m	0,57 m
D-ryboza	1617,8	1620,5	1622,6
1-metylouracyl	1615,1		
urydyna	1615,7	1616,6	1617,7
cytydyna	1618,0	1621,5	1624,3
dezoksyurydyna	1614,9	1615,0	1615,3
tymidyna	1615,0		
	alkohol-woda		1615.4

Dla niektórych z badanych związków prędkość ultradźwięków w maksimum jest wyższa, a dla innych niższa niż prędkość ultradźwięków w maksimum dla mieszaniny alkohol-woda. Ilustruje to jakościowo różny charakter oddziaływań z wodą. Dla rybozy i nukleozydów posiadających dwa drugorzędowe hydroksyle prędkość ultradźwięków jest wyższa, a dla dezoksynukleo-

zydów i metylouracylu prędkość jest niższa. Części zasadowe nukleozydów nie są hydratowane przede wszystkim ze względu na niemożność dopasowania się grupy zasadowej do siatki wody, bowiem pierścienie zasad pirymidynowych są usytuowane prostopadle do pierścienia rybofuranozy, który według modelu "specyficznej hydratacji" jest wbudowany w oktaedryczną siatkę wody. Skutkiem niedopasowania się do siatki wody jest proces auto-asocjacji grup zasadowych i tworzenia się struktur warstwowych. Mieszany rozpuszczalnik etanolowo-wodny będzie czynnikiem sprzyjającym takim oddziaływaniom.

Na podstawie tzw. "modelu nieuporządkowanych izodesmicznych asocjacji" [278] można wykazać, że uzyskane liczby hydratacji  $n$  można przedstawić jako sumę:

$$(10) \quad n = (1/c_0) \sum_{i=1}^{\infty} n_i c_i$$

gdzie  $c_0$  odnosi się do stężenia molarne w przeliczeniu na monomery,  $c_i$  są to nierównowagowe stężenia molarne asocjantów zawierających  $i$  elementów składowych, a  $n_i$  są ich liczbami hydratacji. Aby w przybliżeniu ocenić charakter zależności  $n$  od  $c_0$ , założono, że powstawaniu dimerów towarzyszy uwalnianie lub wiązanie w cząsteczek wody od dwóch monomerów, które tworzą dimer, tworzenie trimerów towarzyszy uwalnianie 2w cząsteczek wody ...itd. Prowadzi to do wyrażenia  $n_i$  w formie:

$$(11) \quad n_i = i n_{i-1} + (i - 1) w$$

a to z kolei daje wyrażenie na  $n$ :

$$(12) \quad n = n_1 + (1 - x) w$$

gdzie (13) 
$$x = [(4Kc_0 + 1)^{1/2} - 1] / (2Kc_0)$$

w którym  $K$  jest stałą asocjacji. Stałe asocjacji badanych nukleozydów w wodzie mieszczą się w granicach 0,5-1,0  $m^{-1}$  [279,

280] .

W mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym stałe te będą małe [281] , ale nie ma na to dostępnych danych doświadczalnych. Dla  $K \leq 1m^{-1}$  i  $c_0 \leq 1m$ ,  $x \approx 1$ . Stąd dla małych  $w$ ,  $n$  prawie nie zależy od stężenia w zakresie do 0,1 m.

Jak widać z tabeli 17, nie stwierdzono zależności liczb hydratacji od stężenia nukleozydu. Jest to związane najprawdopodobniej z faktem, iż jedynie część cukrowa nukleozydu jest hydratowana, a tworzenie asocjacji nie wpływa na dostępność tej części nukleozydów dla cząsteczek wody.

## 9.2. B a d a n i e h y d r a t a c j i n u k l e o t y d ó w i k w a s ó w n u k l e i n o w y c h [282]

Do pomiarów użyto soli sodowych i potasowych kwasów nukleinowych DNA i RNA oraz soli jednosodowych i dwusodowych nukleotydów. Sole sodowe i potasowe kwasów nukleinowych oraz sole jednosodowe nukleotydów otrzymywano przez powolne zabójnięcie odpowiednich kwasów  $O,1n$  roztworem zasady. Do pomiarów użyto DNA ( $C_{39}H_{51}N_{15}O_{25}P_4$ ) $_n$ , RNA oraz kwasu 5'-cytydynomonofosforowego (CMP) produkcji Fluka AG (RFN), kwas 5'-adenozynomonofosforowy (AMP) był produkcji Centrum Badań Medycznych w Łodzi.

Dwusodowe pochodne nukleotydów: AMPNa<sub>2</sub>, UMPNa<sub>2</sub>, 5'-CMPNa<sub>2</sub>, GMPNa<sub>2</sub> i IMPNa<sub>2</sub> były produkcji Fluka AG, jedynie kwas 2 3'-cytydynomonofosforowy, z którego otrzymano 2 (3')-CMPNa<sub>2</sub> był produkcji Loba (Austria) .

W celu zbadania roli grup fosforanowych w hydratacji kwasów nukleinowych i nukleotydów, wykonano również pomiary liczb hydratacji fosforanów monosodowego i monopotasowego.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabelach 19 i 20.

Celem porównania, w tabeli 20 umieszczono również liczby hydratacji nukleozydów i rybozy. Wartości  $n_t$  odnoszą się do temperatury 25°C. Wartości  $n$  odnoszą się do temperatury 0°C i otrzymano je przez odjęcie od wartości  $n_t$  liczby moli wody "swobodnej" w temperaturze 25°C ( $n = n_t - 1,8$ ) .



Hydratację H (g/g) określono z zależności:

$$(14) \quad H = W_x d_o / m$$

w której symbole mają takie samo znaczenie jak we wzorze (3).

Tabela 19. Hydratacja H (g/g) oraz liczby hydratacji  $n_t$  (mole/mol) w 25°C i n (mole/mol) w 0°C nukleotydów dwusodowych.

	$M_{Cz}$	H (g/g)	$n_t$ (mole/mol)	n (mole/mol)	błąd $n_t$ (mole/mol)
2 3' -CMPNa <sub>2</sub>	367	1,09	22,2	20,4	±1,0
5' -CMPNa <sub>2</sub>	367	1,04	21,2	19,4	±1,0
5' -AMPNa <sub>2</sub>	391	0,98	21,3	19,5	±1,0
5' -UMPNa <sub>2</sub>	368	1,04	21,3	19,5	±1,5
5' -IMPNa <sub>2</sub>	392	1,02	22,2	20,4	±1,5
5' -GMPNa <sub>2</sub>	407	0,95	21,5	19,7	±1,5

Tabela 20. Hydratacja H (g/g), liczby hydratacji  $n_t$  (mole/mol) w 25°C i n (mole/mol) w 0°C monosodowych i monopotasowych soli niektórych nukleotydów, RNA, DNA oraz kwasu fosforowego.

	$M_{Cz}$	H (g/g)	$n_t$ (mole/mol)	n (mole/mol)	błąd $n_t$ (mole/mol)
AMPNa	369	0,68	14,0	12,2	±1,0
CMPNa	345	0,73	14,0	12,2	±1,0
DNANa	335 (a)	0,77	14,3	12,5	±1,0
RNANa	343 (a)	0,73	13,9	12,1	±1,5
DNAK	351 (a)	0,67	13,1	11,3	±1,5
RNAK	359 (a)	0,62	12,6	10,8	±1,5
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	120	2,22	14,8	13,0	±1,5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136	1,81	13,7	12,0	±1,5

d.c. Tabeli 20.

D-ryboza	4,1	2,3
urydyna	2,7	0,9
cytydyna	2,3	0,5

(a) - średni ciężar cząsteczkowy nukleotydu.

Z otrzymanych wyników można wysunąć wniosek, że podobnie jak w nukleozydach również w nukleotydach części zasadowe nie są hydratowane. Powyższy wniosek wynika m.in. z porównania liczb hydratacji nukleotydów jedno i dwusodowych. Jak widać z tabeli 19, otrzymano w granicach błędu pomiaru identyczne wartości liczb hydratacji dla urydynomonofosforanu dwusodowego ( $UMPNa_2$ ), adenozymonofosforanu dwusodowego ( $AMPNa_2$ ), cytydynomonofosforanu dwusodowego ( $CMPNa_2$ ), guanozymonofosforanu dwusodowego ( $GMPNa_2$ ) oraz inozynomonofosforanu dwusodowego ( $IMPNa_2$ ):  $n = 20$ . Liczby hydratacji nukleotydów są więc niezależne od rodzaju podstawnika zasadowego nukleotydu. Identyczne liczby hydratacji  $n = 12$  dla  $CMPNa$  i  $AMPNa$  prowadzą do takiej samej konkluzji. Z kolei porównanie liczb hydratacji  $CMPNa$  i  $AMPNa$  z liczbami hydratacji fosforanów monosodowego i monopotasowego wskazuje na podobne oddziaływanie z wodą kationów alkalicznych i anionów fosforanowych tych połączeń i potwierdza również tezę, że części zasadowe nukleotydów nie są hydratowane. Podobny wniosek nasuwa się z porównania liczb hydratacji  $DNaNa$ ,  $DNAK$ ,  $RNaNa$  i  $RNAK$  z liczbami hydratacji  $CMPNa$  i  $AMPNa$  z jednej strony oraz z liczbami hydratacji nieorganicznych fosforanów z drugiej.

Zakładając, że części cukrowe nukleotydów są hydratowane w taki sam sposób i w takiej samej liczbie ( $\sim 1$ ) jak w nukleozydach można przyjąć, że w solach dwusodowych nukleotydów około 19 cząsteczek wody jest związanych z jonami sodowymi i grupą fosforanową  $-PO_4^{-2}$ . Analogicznie dla  $CMPNa$  i  $AMPNa$  liczba cząsteczek wody związanych z jonem sodowym i grupą  $-PO_4H^-$  jest równa 11. Przyjmując, że liczba hydratacji jonu sodowego jest

równa 5 [118], otrzymuje się dla grupy  $-\text{PO}_4\text{H}^-$  liczbę 6, a dla grupy  $-\text{PO}_4^{-2}$  liczbę hydratacji 9. Dla jonów dwuwodorofosforanowych  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  przyjmując, że liczba hydratacji jonu sodowego jest taka sama, a liczba hydratacji jonu  $\text{K}^+ = 4$  [118], otrzymuje się wartość  $n = 8$ .

Podobne obliczenia wykonane dla DNANa i DNAK dają liczbę hydratacji grupy fosforanowej równą 7. Dla RNANa i RNAK po uwzględnieniu wody związanej z częścią cukrową otrzymuje się liczbę hydratacji grupy  $-\text{PO}_4^-$  równą 6.

Przystępując do analizy otrzymanych wyników i porównania ich z wynikami otrzymanymi przez innych autorów należy stwierdzić, że brak informacji o jakości próbek, o stopniu zdenaturowania próbek DNANa, RNANa, DNAK i RNAK otrzymanych przez zobojętnienie ługiem odpowiednich kwasów nukleinowych oraz nieznaną strukturę w jakich występują RNA i DNA w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym, nie pozwalają na wyciągnięcie zbyt daleko idących wniosków odnośnie struktury wody wokół tych makrocząsteczek. Niemniej jednak porównując liczby hydratacji alkalicznych soli kwasów nukleinowych z liczbami hydratacji alkalicznych soli nukleotydów i kwasu fosforowego można poczynić pewne spostrzeżenia o oddziaływaniach tych połączeń z wodą:

1. Małe wartości liczb hydratacji alkalicznych soli DNA i RNA, zbliżone do wartości liczb hydratacji fosforanów monosodowego i monopotasowego wskazują, że liczby te dotyczą wody, która jest związana w pierwotnych centrach hydratacyjnych ( $-\text{PO}_4^-, \text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+ \dots$ ) [283].

2. Prawie identyczne wartości liczb hydratacji DNANa, RNANa oraz CMPNa i AMPNa sugerują przyjęcie dla nich podobnej koncepcji wbudowywania się w siatkę wody. W myśl tej koncepcji jony metalu, grupy fosforanowe oraz ekwatorialne grupy  $-\text{OH}$  cukru (jeśli są obecne) orientują się do klatek lodopodobnej struktury, podczas gdy pierścienie zasad pirymidynowych usytuowane prostopadle do pierścieni rybofuranozy ulegają procesowi autoasocjacji.

Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń, grupa fosforanowa

wiąże 6-7 cząsteczek wody. Wynik ten jest w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi z pomiarów przy pomocy innych technik eksperymentalnych oraz z obliczeń teoretycznych. Z pomiarów w podczerwieni [242,283] określono liczbę hydratacji grupy fosforanowej DNA na 4-6. Wolf i Hanlon [284] określają liczbę hydratacji grupy fosforanowej DNA na 6. Obliczenia kwantowo-mechaniczne Pullmana i wsp. [243,244,247] podają 6 cząsteczek wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej grupy fosforanowej. Również obliczenia Clementiego i wsp. [249] wykonane przy pomocy metody Monte Carlo określają liczbę cząsteczek wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej tej grupy na 6. Z najnowszych badań DNA metodą magnetycznego rezonansu jądrowego [285] wynika, że 5 cząsteczek wody jest związanych z grupą fosforanową. Dane eksperymentalne na temat hydratacji grup fosforanowych pochodzą również z badań fosfolipidów. Między innymi Klose i wsp. [286,287] z pomiarów  $^2\text{D}$  NMR w roztworach wodnych dipalmitoylofosfatidylcholine określili liczbę hydratacji grupy fosforanowej na 5. Cevc [184] w oparciu o badania w szeregu różnych fosfolipidów określił liczbę hydratacji grupy  $-\text{PO}_4\text{H}$  na 5, a liczbę hydratacji grupy jonowej  $-\text{PO}_4^-$  na 7-8.

Prezentowane wyniki pomiarów liczb hydratacji alkalicznych soli kwasów nukleinowych i nukleotydów są również zgodne z modelami teoretycznymi podanymi w pracach [288-290] opisującymi rolę jonów alkalicznych w hydratacji oraz stabilizacji struktur DNA. Na podstawie danych liczbowych otrzymanych dla elektrolitów 1-1 wartościowych [118] przyjęto dla jonu sodowego liczbę hydratacji równą 5 a nie 6 zakładając, że podobnie jak w przypadku roztworów soli nieorganicznych hydratowane jony sodowe układają się wokół anionów grup fosforanowych tworząc z nimi pary jonowe za pośrednictwem jednej lub więcej spolaryzowanych cząsteczek wody.

Mieszany rozpuszczalnik etanolowo-wodny o stałej dielektrycznej rzędu 60-70 będzie niewątpliwie czynnikiem ułatwiającym takie oddziaływanie. Mniejsza o 1 liczba hydratacji jonu sodowego wynika z przyjętej zasady [118], że wspólna cząsteczka wody wiążąca kation z anionem jest przypisywana do warstwy hydratacyjnej anionu. W pracach [289,290] przyjmuje się dla

jonu sodowego takie same wartości liczbowe hydratacji (5-6) i uważa się, że uwodniony jon sodowy lokuje się w wąskiej bruzdzie bihelisy DNA tworząc z grupami fosforanowymi wiązania wodorowe.

## 10. Hydratacja makrocząsteczek

Hydratacja makrocząsteczek takich jak polisacharydy oraz białka podobnie jak hydratacja kwasów nukleinowych, jest tematem wielu prac eksperymentalnych i teoretycznych z uwagi na rolę jaką spełniają te biopolimery w organizmach żywych [195,197,291-308]. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione wyniki pomiarów hydratacji glikoli polietylenowych, dekstranu, poliakrylamidu, glikogenu, niektórych protein oraz kazeiny i jej frakcji.

Pomiary hydratacji w roztworach glikoli polietylenowych, dekstranu i poliakrylamidu o różnych ciężarach cząsteczkowych miały na celu zbadanie wpływu wielkości makrocząsteczek na hydratację. Hydratację  $H$  (g/g) określono z zależności (14) :  $H = W_x d_o / m$ , gdzie  $W_x$ ,  $m$  i  $d_o$  mają takie same znaczenia jak we wzorze (3).

### 10.1. Hydratacja glikoli polietylenowych [309]

Wykonano oznaczenia hydratacji glikoli etylenowych o pięciu różnych ciężarach cząsteczkowych: 400, 1500, 2000, 15000 i 20000 w temperaturze 25°C.

Wszystkie użyte do badań glikole polietylenowe były produkcji BDH (Anglia).

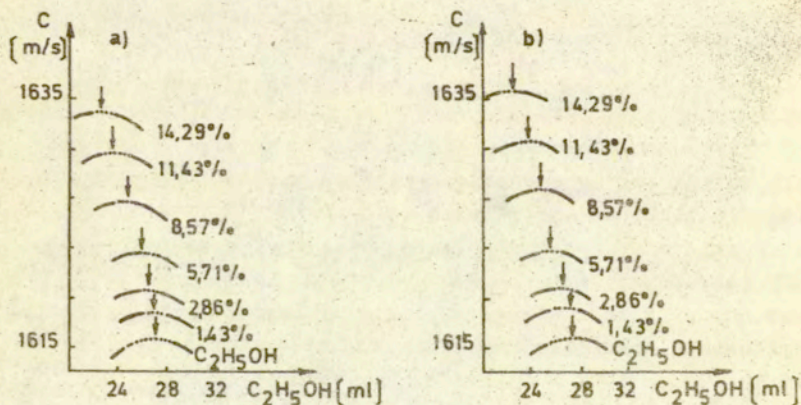
Pomiary prędkości ultradźwięków w funkcji stężenia etanolu wykonano dla sześciu stężeń: 1,43; 2,86; 5,71; 8,71; 11,43 i 14,29 (g na 100g H<sub>2</sub>O) każdego glikolu.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 21. Na rys. 30 przedstawiono wykresy zależności prędkości ultradźwięków w funkcji stężenia etanolu dla glikoli polietylenowych o ciężarze czas-

teczkowym 400 i 20000 z zaznaczeniem przesunięć parabol w kierunku mniejszego stężenia etanolu w miarę wzrostu stężenia glikoli.

Tabela 21. Hydratacja glikoli polietylenowych H (g/g) , o różnych ciężarach cząsteczkowych w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 1,43-14,29 g/100gH<sub>2</sub>O.

glikol polietylenowy	H (g/g)					
	c (g na 100g H <sub>2</sub> O)					
	1,43	2,86	5,71	8,57	11,43	14,29
400	0,511	0,767	0,894	1,022	1,149	1,175
1500	0,511	0,767	1,022	1,022	1,149	1,124
2000	0,511	0,511	0,894	1,107	1,149	1,175
15000	0,511	0,767	1,149	1,022	1,149	1,226
20000	1,022	1,022	1,149	1,072	1,149	1,226



Rys. 30. Zależność prędkości ultradźwięków od stężenia etanolu dla glikoli polietylenowych 400(a) i 20000 (b).

Z powyższych danych wynika, że w zakresie stężeń większych od 5,7g glikolu na 100g H<sub>2</sub>O liczby hydratacji w granicach błędu pomiaru nie zależą od ciężaru cząsteczkowego. Przy stężeniach 1,4-5,7 błąd oznaczenia przekracza 10%, a przy najniższym stężeniu wynosi 60%, stąd wyniki w tym zakresie stężeń nie mogą być brane pod uwagę.

W celu potwierdzenia wysuniętego wniosku o niezależności liczb hydratacji glikoli polietylenowych od ciężarów cząsteczkowych, wykonano pomiary czasów relaksacji podłużnej T<sub>1</sub> w wodnych roztworach glikoli polietylenowych o podanych powyżej ciężarach cząsteczkowych w zakresie stężeń 4-10g glikolu na 100g H<sub>2</sub>O. Pomiary wykonano na aparaturze NMR techniką impulsowego echa spinowego w zakresie częstotliwości rezonansu protonowego 25 MHz.

Zależność pomiędzy czasem relaksacji podłużnej T<sub>1</sub> i stężeniem dla wodnych roztworów makrocząsteczek opisuje następujące równanie liniowe [310,311] :

$$(15) \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1w}} + k_c$$

gdzie T<sub>1</sub> jest czasem relaksacji podłużnej roztworu, T<sub>1w</sub> jest czasem relaksacji podłużnej czystej wody, c jest stężeniem substancji rozpuszczonej, a k jest współczynnikiem proporcjonalnym do ilości wody związanej z substancją rozpuszczoną.

Woda występująca w otoczkach hydratacyjnych makrocząsteczek ma mniejszą ruchliwość od wody swobodnej, nie związanej z makrocząsteczką. Dlatego proces relaksacji cząsteczek wody nie związanej jest znacznie szybszy od procesu relaksacji wody związanej z makrocząsteczką. Obserwuje się więc skrócenie czasu relaksacji roztworu w stosunku do czystej wody.

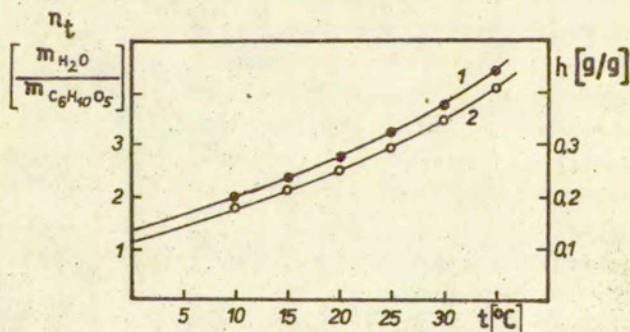
Wyniki pomiarów czasu relaksacji podłużnej T<sub>1</sub> dla roztworów wodnych glikoli polietylenowych o ciężarach cząsteczkowych: 400, 1500, 2000, 15000 i 20000 w badanym zakresie stężeń wykazały, że czas relaksacji T<sub>1</sub> nie zależy od ciężaru cząstecz-

kowego glikolu. Wynika stąd wniosek, zgodny z wynikami pomiarów ultradźwiękowych, że ilość wody związanej z glikolem nie zależy od długości łańcucha glikolu w zakresie ciężarów cząsteczkowych 400 - 2000.

### 10.2. Hydratacja dekstranu [312]

Wykonano pomiary liczb hydratacji dekstranu o ciężarach cząsteczkowych 40000 i 500000 w zakresie stężeń 1,4-17,1 g dekstranu na 100g wody w przedziale temperatur 10-35°C. Do pomiarów użyto dekstranu 40000 produkcji polskiej oraz dekstranu 500000T produkcji firmy Pharmacia Fine Chemicals AB (Szwecja). Pomiary prędkości ultradźwięków w funkcji stężenia etanolu wykonano w temperaturze 25°C dla dwunastu stężeń obydwu frakcji dekstranu: 1,43; 2,68; 4,28; 5,71; 7,14; 8,57; 10,0; 11,43; 12,86; 14,29; 15,71 i 17,14 g dekstranu na 100g H<sub>2</sub>O. Pomiary w zakresie temperatur 10-35°C były wykonywane w 10%-owych roztworach obydwu frakcji dekstranu.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 22 oraz przedstawiono graficznie na rys. 31.



Rys. 31. Zależność hydratacji g/g oraz liczby hydratacji  $n_t$  mol H<sub>2</sub>O/mol monomeru od temperatury dla dekstranu 500000T: (1) - h, (2) -  $n_t$ .



Tabela 22. Hydratacja H (g/g) oraz liczby hydratacji dekstranu 40000 i 500000 w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 1,43 - 17,14 g/100g H<sub>2</sub>O.

stężenie g na 100g H <sub>2</sub> O	dekstran 40000		dekstran 500000	
	H(g/g) n <sub>t</sub>		H(g/g) n <sub>t</sub>	
	(m H <sub>2</sub> O/m C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )		(m H <sub>2</sub> O/m C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	
1,43	0,760	6,8	0,676	6,1
2,68	0,511	4,6	0,511	4,6
4,28	0,340	3,1	0,340	3,1
5,71	0,383	3,4	0,340	3,1
7,14	0,360	3,2	0,321	2,9
8,57	0,370	3,3	0,333	3,0
10,00	0,370	3,3	0,333	3,0
11,43	0,319	2,9	0,287	2,6
12,86	0,340	3,1	0,311	2,8
14,29	0,333	3,0	0,300	2,7
15,71	0,325	2,9	0,279	2,5
17,14	0,325	2,9	0,279	2,5

Jak widać z tabeli 22, przy stężeniach większych od 4,28 g/100g H<sub>2</sub>O hydratacja nie zależy od ciężaru cząsteczkowego i od stężenia dekstranu. Jedynie przy największych z badanych stężeń dla dekstranu 500000 obserwuje się obniżenie hydratacji, lecz zmiany te są niewielkie i nieznacznie przekraczają błąd pomiaru (0,2-0,3 mola H<sub>2</sub>O/mol mon.). W temperaturze 25°C przy stężeniu 10g/100 H<sub>2</sub>O hydratacja dla dekstranu 40000 wynosi 0,366g/g, a dla dekstranu 500000 H=0,335 g/g. Wyliczone z tych danych liczby hydratacji n<sub>t</sub> wynoszą odpowiednio 3,3 i 3,0. Jak widać z rys. 31, zależności hydratacji H i liczb hydratacji n<sub>t</sub> od temperatury mają identyczne przebiegi jak dla elektrolitów 1-1 wartościowych [118], cukrów [114,207], oraz kwasów karboksylowych, amidów, aminokwasów i peptydów [194] i można je opisać równaniem (5): n<sub>t</sub> = n + At + Bt<sup>2</sup>. Wyliczone

z tego równania liczby hydratacji w temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $n$ , wynosi 1,5 dla dekstranu 40000 i 1,2 dla dekstranu 500000. Wartość  $n$  otrzymana dla dekstranu 40000 jest w dobrej zgodności z danymi otrzymanymi przez Gekko i Noguchi [313] dla dekstranu 44500. Autorzy wykazali, że ilość wody hydratacyjnej przypadająca na 1 g dekstranu o ciężarze cząsteczkowym większym od 2000 jest niezależna od ciężaru cząsteczkowego.

Otrzymane wyniki korespondują z danymi uzyskanymi dla glikozy i innych cukrów prostych, a także z wynikami pomiarów uzyskanymi dla glikogenu.

Pomiary w roztworach glikogenu w temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  w zakresie stężeń 4-7 g/100g  $\text{H}_2\text{O}$  dały średnią wartość hydratacji równą  $0,17 \pm 0,06$  g/g. Odpowiada to liczbie moli wody przypadającej na mol monomeru równej 1,5. Z porównania liczb hydratacji glikozy, dekstranu i glikogenu ( $n$  równe odpowiednio 3,4, 1,2 i 0) ze strukturą tych połączeń wynika poprawność poprzednio wysuniętych wniosków, iż hydratacja tej grupy substancji zależy głównie od ilości grup hydroksylowych występujących w danym węglowodanie oraz, że grupa hydroksymetylenowa glikozy oraz polisacharydów jest hydratowana. Dowodzi tego przykład glikogenu, w którym kondensacja zachodzi głównie przy węglach  $\text{C}_1$  i  $\text{C}_6$  i w związku z tym liczba hydratacji jest równa 0.

### 10.3. Hydratacja poliakrylamidu

Użyte do pomiarów frakcje poliakrylamidu otrzymane na drodze syntezy z akrylamidu z dodatkiem perhydrołu w ilościach 0,5-1 ml na 100g roztworu. Roztwory wodne akrylamidu o stężeniach 10-15% i perhydrołu były poddawane nadźwiękawianiu przez okres 15-30 min przy pomocy generatora ultradźwiękowego UD-11 (produkcji polskiej) o częstotliwości 22 kHz i mocy pola ok.  $3\text{W cm}^2$ .

Po nadźwiękowaniu przez roztwory przepuszczano azot celem usunięcia z próbek powietrza i następnie roztwory przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach aż do momentu zakończenia polimeryzacji. W zależności od zastosowanego stężenia

akrylamidu i perhydrofluoridu oraz czasu nadświetlania, polimeryzacja następowała w okresie od 2 do 20 godzin. Następnie spolimeryzowane próbki rozcieńczano wodą i oznaczano ciężary cząsteczkowe polimerów metodą rozpraszania światła oraz wyznaczano liczby hydratacji.

Wyniki pomiarów hydratacji w temperaturze 25°C zestawiono w tabeli 23. W pozycjach 2 i 4 tej tabeli podano wartości liczb hydratacji w molach H<sub>2</sub>O na mol monomeru, a w pozycji 7 przedstawiono wartości liczb hydratacji akrylamidu przy tych samych stężeniach substancji rozpuszczonej.

Tabela 23. Hydratacja H (g/g) oraz liczby hydratacji poliakrylamidu o różnych ciężarach cząsteczkowych w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 2-5% wag.

poliakrylamid		c%	2,0	3,0	4,0	5,0	n <sub>t</sub> śr.
32000	1	H (g/g)	1,478	1,135	1,006	1,018	
	2	n <sub>t</sub> (m/m)	5,8	4,4	3,9	4,1	4,1
40000	3	H (g/g)	1,127	1,018	0,987	1,089	
	4	n <sub>t</sub> (m/m)	4,4	4,1	3,9	4,3	4,1
200000	5	H (g/g)	0,930	1,000	0,914		
	6	n <sub>t</sub> (m/m)	3,7	3,9	3,6		3,7
akrylamid	7	n <sub>t</sub> (m/m)	4,3	4,2	4,0	3,9	4,1

Jak widać z tabeli, hydratacja poliakrylamidu 32000 i 40000 jest w granicach błędu taka sama. Dla poliakrylamidu 200000 otrzymano wartości liczb hydratacji nieco mniejsze, co

sugeruje, że poliakrylamid o tak dużym ciężarze cząsteczkowym tworzy w roztworze wodnym agregaty lub mikrożele. Wniosek powyższy znalazł częściowe potwierdzenie w pomiarach rozpraszania światła.

Liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę monomeryczną w poliakrylamidzie 32000 i 40000 wynosi 4,1 i jest taka sama jak liczba hydratacji monomerycznego akrylamidu. Wynika stąd wniosek, że cząsteczki wody wiązane są przez polimer w taki sam sposób jak przez cząsteczki monomeryczne, a zmiany konformacyjne poliakrylamidu nie powodują zmian w hydratacji polimeru.

Wniosek powyższy można rozciągnąć również na polisacharydy i glikole polietylenowe.

#### 10.4. Hydratacja protein

Wykonano pomiary hydratacji w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 4-7 g/100g H<sub>2</sub>O w roztworach takich protein jak: albumina wołu krystaliczna firmy Serwa (RFN), serum albuminy wołu (BSA) firmy Fluka AG (RFN) i lisozyim z jaj produkcji polskiej.

W tabeli 24 podano uzyskane średnie wartości hydratacji oraz niektóre dane literaturowe.

Tabela 24. Hydratacja H (g/g) niektórych protein i porównanie ich z danymi literaturowymi.

	H (g/g)	dane literaturowe
albumina wołu kryst.	0,36±0,06	0,30-0,44 [197]
serum albuminy wołu (BSA)	0,30±0,06	0,315 [293]; 0,4 [302]
lisozyim z jaj	0,29±0,08	0,43 [303]; 0,074 [306]; 0,34 [197]; 0,35 [300]

Otrzymane wyniki pomiarów są zgodne z danymi literaturowymi i wskazują, że średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na peptyd wynosi ok. 2. Podobny wygląd reprezentują inni badacze [199, 301, 303, 304, 306, 308, 314]. Według wielu z nich liczba 0,3-0,5 g wody na 1g proteiny jest tą ilością wody, która jest związana z białkiem prostym - proteina.

Z punktu widzenia modelu przedstawionego dla aminokwasów i oligopeptydów [194] oznacza to, iż grupy alkilowe w łańcuchach protein nie są tak wydajnie hydratowane jak w przypadku monomerycznych aminokwasów i oligopeptydów, a wiązanie cząsteczek wody przez proteiny zachodzi głównie poprzez wiązania peptydowe -CONH-.

#### 10.5. Hydratacja kazeiny i jej frakcji [90]

Metodą Yasunagi wyznaczono hydratację kazeiny i jej frakcji oraz hydratację suchej masy mleka.

Suchą masę mleka odtłuszczonego wyznaczono metodą wagową odparowując mleko w temperaturze 102°C aż do stałej, suchej masy.

Kazeinę otrzymywano dwoma metodami. Produktem końcowym jednej z nich była forma wapniowa kazeiny, a drugiej - forma sodowa. Frakcje  $\alpha_s$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ -kazeiny otrzymywano z formy sodowej. Ponadto wyznaczono hydratację kazeinianu sodowego otrzymanego w formie gotowego produktu z firmy International Enzymes Ltd (Anglia).

Całkowitą kazeinę (forma wapniowa) wytrącono z niepasteuryzowanego mleka odtłuszczonego poprzez dodawanie in HCl aż do pH 4,6. Wytrąconą kazeinę przemywano wielokrotnie wodą, a następnie dializowano i liofilizowano.

Kazeinę w formie sodowej otrzymywano z mleka odtłuszczonego poprzez dodawanie in HCl aż do pH 4,6. Strąconą kazeinę przemywano dwukrotnie wodą destylowaną i sączono. Osad białka przeprowadzono w suspensję i dodawano in roztwór NaOH celem rozpuszczenia kazeiny. Strącono ją powtórnie poprzez dodatek in HCl do pH 4,6, a następnie po oddzieleniu osad przemywano

trzykrotnie wodą destylowaną. Osad kazeiny rozpuszczono poprzez dodatek in NaOH i suszono metodą liofilizacji [315] .

Frakcjonowanie kazeiny na frakcje  $\alpha_s$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  przeprowadzono w Instytucie Inżynierii i Biotechnologii Żywności Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie. Frakcja  $\alpha_s$ -kazeiny była otrzymywana zgodnie z metodyką podaną przez Thompsona [316] . Frakcję  $\beta$ -kazeiny otrzymano metodą Aschaffenburga [317] , a frakcję  $\gamma$ -kazeiny metodą Zittle i Custera [318] .

Otrzymane wyniki pomiarów hydratacji kazeiny i jej frakcji zestawiono w tabeli 25. Podane dane liczbowe stanowią średnią dwóch oznaczeń dla każdego stężenia, przy czym błąd oznaczenia nie przekraczał 0,1 g/g.

Tabela 25. Hydratacja H (g/g) kazeiny i jej frakcji w temperaturze 25°C w zakresie stężeń 1,5-4,3% wag.

	H (g/g)	
	c% wag.	H
Kazeina I forma wapniowa	1,5	2,8
	H	0,38 0,40
kazeina II forma sodowa	2,8	4,3
	H	0,62 0,60
kazeinian sodowy	4,3	7,1
	H	0,62 0,61
$\alpha_s$ -kazeina	2,8	4,3
	H	0,49 0,57
$\beta$ -kazeina	2,8	4,3
	H	0,70 0,65
$\gamma$ -kazeina	2,8	4,3
	H	0,65 0,62
sucha masa mleka	2,8	4,3
	H	0,36 0,42

Jak widać z tabeli, kazeina I oraz sucha masa mleka mają prawie identyczne wartości liczbowe hydratacji. Świeże

mleko odtłuszczone wzięte do pomiarów zawierało średnio 8,4% suchej masy. Przybliżony skład suchej masy był następujący: 30% kazeiny ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), 5% innych substancji białkowych, 60% laktozy ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) oraz 5% soli mineralnych, witamin i innych składników. 90% suchej masy mleka stanowią więc kazeina i laktoza. Jak wynika z danych przedstawionych dla cukrów (punkt 8), hydratacja laktozy (g/g) jest liczbowo w przybliżeniu równa hydratacji kazeiny I. Nie więc dziwnego, że wyniki pomiarów otrzymane dla kazeiny i dla suchej masy mleka są zbliżone. Liczbowe wartości hydratacji kazeiny I oraz hydratacji suchej masy mleka odtłuszczonego są porównywalne z danymi literaturowymi [319].

Hydratacja kazeiny II występującej w formie sodowej jest większa od hydratacji kazeiny I i wynosi 0,6 g/g. Potwierdzają to wyniki pomiarów uzyskane dla kazeinianu sodowego. Równocześnie obserwuje się lepszą rozpuszczalność kazeiny II. Wzrost ilości wody związanej jest spowodowany większą zdolnością do dysocjacji kazeinianu sodowego w porównaniu do kazeinianu wapniowego. Formy jonowe makrocząsteczek będą w każdym przypadku wiązać większą ilość wody niż formy niejonowe.

Otrzymana wartość hydratacji  $\alpha_s$ -kazeiny  $H=0,53$  g/g jest w dobrej zgodności z danymi podanymi przez Bulla i Breeze [320].

Porównanie hydratacji frakcji kazeiny  $\alpha_s$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  oraz kazeiny II prowadzi do wniosku, że również w tym wypadku wartości liczbowe hydratacji są prawie identyczne. Pewne niewielkie różnice można stwierdzić pomiędzy  $\beta$  i  $\gamma$ -kazeiną a  $\alpha_s$ -kazeiną. Obserwowane różnice mieszczą się jednak w granicach błędów pomiaru (0,1g/g).

Uzyskane wyniki należy uznać za prawdopodobne, gdyż zgodnie z poglądami Rose'a i innych [321-323] w skład miceli kazeinowej wchodzi statystycznie biorąc około 50%  $\alpha$ -kazeiny, 35%  $\beta$ -kazeiny i 15%  $\gamma$ -kazeiny. Przyjmując, że hydratacja całkowitej kazeiny jest wielkością addytywną w stosunku do hydratacji poszczególnych jej frakcji, wydaje się oczywistym fakt, że frakcje kazeiny mają wartości liczbowe hydratacji zbliżone do

hydratacji całkowitej kazeiny. Jakościowe różnice w hydratacji  $\alpha_s$  oraz  $\beta$  i  $\kappa$ -kazeiny wskazywałyby na to, że  $\alpha_s$ -kazeina stanowi część wewnętrzną miceli kazeinowej, natomiast frakcje  $\beta$  i  $\kappa$ -kazeiny wykazujące większe powinowactwo do wody występują raczej w sferze zewnętrznej miceli. Powyższy wniosek jest zgodny z założeniami modelowymi miceli kazeinowej przyjętymi przez Payens'a i Rose'a [321, 322] .

## 11. P o d s u m o w a n i e

Metoda Yasunagi określania hydratacji elektrolitów, nieelektrolitów i makrocząsteczek z pomiarów prędkości ultradźwięków w roztworach alkoholowo-wodnych jest interesującym i użytecznym narzędziem badania oddziaływań tych substancji z otaczającą je wodą oraz przynosi również informacje o strukturze samej wody. Zaletą tej metody jest duża jej prostota pod względem eksperymentalnym, a dużym walorem jest również fakt, że aparatura do pomiaru prędkości ultradźwięków o standardzie światowym jest produkowana w Polsce.

Metoda ta nie wymaga wprowadzenia praktycznie żadnych założeń teoretycznych, bowiem liczby hydratacji,  $n_t$  (mole  $H_2O$ /mol sub.rozp.) określone w różnych temperaturach, zgodnie z równaniem (4) wyrażają względną zmianę położenia maksimum prędkości ultradźwięków na skali stężenia etanolu spowodowaną dodaniem trzeciej substancji.

Badania przeprowadzone na dużej grupie różnych typów związków chemicznych takich jak: nieorganiczne elektrolity 1-1 wartościowe i 2-1 wartościowe, halogenki alkilamonniowe, cukry, kwasy karboksylowe, amidy, aminokwasy, oligopeptydy, nukleozydy, nukleotydy oraz poliglikole, policukry, poliakrylamidy, białka i kwasy nukleinowe wykazały pełną jej użyteczność w określaniu liczby cząsteczek wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej tych połączeń, a zgodność otrzymanych wartości liczbowych hydratacji z szeregiem danych literaturowych pozwala uznać jej wiarygodność.

Pomiary liczb hydratacji w zależności od temperatury w



przedziale temperatur 5-35°C wykazały, że dla przeważającej większości badanych związków temperaturową zależność liczb  $n_t$  opisuje takie samo równanie jakie opisuje temperaturowe zmiany położenia maksimum prędkości ultradźwięków w układzie etanol-woda typu:  $n_t = n + At + Bt^2$ , w którym  $n$  określa liczbę hydratacji w temperaturze 0°C,  $A$  i  $B$  są stałymi równymi odpowiednio 0,0383 i 0,0013, a  $t$  jest temperaturą w stopniach Celsjusza. Ten sam typ temperaturowej zależności liczb  $n_t$  uzyskano dla elektrolitów 1-1 wartościowych, soli czteroalkilamoniowych, cukrów, kwasów karboksylowych, amidów, aminokwasów i oligopeptydów oraz dekstranu. Inny przebieg zależności  $n_t$  od temperatury stwierdzono dla elektrolitów 2-1 wartościowych. Podano fizykochemiczną interpretację tego zjawiska przyjmując za podstawę dwustanowy model struktury wody. Zgodnie z tym modelem ciekła woda występuje w dwóch stanach: w stanie quasikryształicznym, w którym cząsteczki wody powiązane tetraedrycznie tworzą lodopodobne struktury zbliżone do struktury lodu I i w stanie słabo uporządkowanym o większej gęstości, w którym cząsteczki wody nie tworzą lodopodobnych szkieletów (woda "swobodna"). W określonych termodynamicznie warunkach ciśnienia i temperatury wzajemny stosunek ilości obydwu form jest ściśle określony. Cząsteczki etanolu wprowadzone do wody wchodziły w klatki lodopodobnej struktury wody i poprzez oddziaływania hydrofilne grupy -OH oraz oddziaływania hydrofobowe grupy alkilowej alkoholu zwiększają stabilność tej struktury. Szczególna rola etanolu w tym względzie wynika z faktu, iż cząsteczki etanolu są zbliżone rozmiarami do rozmiarów oktaedrycznej klatki lodopodobnej struktury wody. Cząsteczki względnie jony substancji rozpuszczonej wprowadzane do wody na ogół obsadzają klatki, a w niektórych przypadkach mogą wchodzić do nieobsadzonych węzłów zdefektowanej sieci wodnej.

Takie same temperaturowe zmiany  $n_t$  otrzymane dla wymienionych powyżej połączeń oraz dla układu etanol-woda wskazują z jednej strony na zachodzenie podobnych procesów rozpadu lodopodobnej struktury wody z temperaturą w układzie trójskładnikowym woda-alkohol-substancja rozpuszczona, z drugiej strony

świadczą również o stabilności otoczek hydratacyjnych tych substancji w mieszanym rozpuszczalniku. Odstępstwo od tej reguły elektrolitów 2-1 wartościowych i z pewnością również innych elektrolitów zawierających wielowartościowe jony jest związane z silniejszymi oddziaływaniami wielowartościowych jonów burzącymi pierwotną strukturę wody. W takim przypadku oddziaływanie alkoholu na wodę stabilizującą lodopodobną strukturę wody jest zbyt słabe aby te oddziaływania skompensować. Innym procesem odpowiedzialnym za odmienny przebieg zależności  $n_c$  od temperatury dla elektrolitów 2-1 wartościowych może być, jak się wydaje, proces "zlokalizowanej hydrolyzy", który w przypadku wielowartościowych kationów odgrywa istotną rolę, a który w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym o stałej dielektrycznej rzędu 60-70 będzie zachodził w większym stopniu niż w czystej wodzie.

Przyjęto założenie, że czynnik  $At + Bt^2$  w równaniu (5) określa ilości wody "swobodnej" poszczególnych temperaturach w mieszanym rozpuszczalniku etanolowo-wodnym, a współczynnik  $n$  określa liczbę hydratacji niezależną od temperatury (w przedziale temperatur 5-35°C).

Stwierdzono, że w zakresie badanych stężeń 0-1 m/kg  $H_2O$  liczby hydratacji  $n$  nie zależą od stężenia.

Analizując liczby hydratacji  $n$  otrzymane dla różnych typów związków chemicznych stwierdzono istnienie pewnych prawidłowości, które rzucają dodatkowe światło na strukturę wody otaczającej jony, względnie cząsteczki substancji rozpuszczonej:

1. Jony jednowartościowe wchodzi do klatek lodopodobnej struktury wody i wiążą się trwale z otaczającą je wodą, jeżeli promień jonu jest mniejszy od efektywnego promienia cząsteczki wody w roztworze ( $1,8\text{\AA}$ ) i taka hydratacja jest definiowana jako dodatnia.
2. Jony ujemne o większym promieniu jonowym, a także jon  $NH_4^+$  oraz inne jony lub grupy odpowiadające rozmiarami i konfiguracjami cząsteczkom wody w lodopodobnym szkielecie mogą również wchodzić w nieobsadzone węzły sieci wodnej zastępując

określoną ilość cząsteczek wody i taką hydratację zdefiniowano jako ujemną.

3. Hydratacja organicznych połączeń takich jak: kwasy karboksylowe, amidy, aminokwasy i oligopeptydy zależy od długości łańcuchów alkilowych, a średnia liczba cząsteczek wody przypadająca na grupę  $-\text{CH}_2-$  wynosi 2.
4. Mniejsze o 2 liczby hydratacji związków nienasyconych: akrylamidu i kwasu akrylowego w stosunku do ich nasyconych odpowiedników, wskazują na szczególną rolę objętości właściwej grupy węglowodorowych w zjawisku określonym mianem hydratacji hydrofobowej.
5. W dwu i trójpeptydach liczby hydratacji są odpowiednio o 1 lub 2 mniejsze od sumy liczb hydratacji aminokwasów wchodzących w skład danego peptydu.
6. Wprowadzenie grupy aminowej w położenie  $\beta$  i dalsze w aminokwasach oraz wprowadzenie grupy  $-\text{NH}_2$  w miejsce grupy hydroksylowej w amidach powoduje obniżenie liczb hydratacji odpowiednio o 1 lub 2 w stosunku do  $\alpha$ -aminokwasów i kwasów karboksylowych. Wskazuje to na podobne zachowanie się grup  $-\text{NH}_3^+$  i  $-\text{NH}_2$  jak jonu  $\text{NH}_4^+$ , które posiadając rozmiary i geometrię zbliżoną do cząsteczek wody mogą zastępować cząsteczki wody w lodopodobnym szkielecie nie powodując zaburzenia pierwotnej struktury wody. Jest to również dowód na efektywność hydratacji grupy  $-\text{OH}$  wchodzącej w skład grupy karboksylowej.
7. Hydratacja cukrów prostych jest w liniowej zależności od liczby grup  $-\text{OH}$  obecnych w cukrze. W hydratacji cukrów szczególną rolę odgrywają grupy  $-\text{OH}$  położone ekwatorialnie, które są najbardziej wydajnie hydratowane. W heksozach również egzocykliczna grupa hydroksymetylenowa jest hydratowana.
8. W dwu i policukrach hydratacja tych połączeń jest w niektórych przypadkach addytywna w stosunku do hydratacji cukrów prostych, w innych, w regułach addytywności należy uwzględnić również położenia przestrzenne grup  $-\text{OH}$ , które uległy procesowi kondensacji.

9. W nukleozydach i nukleotydach hydratacja nie zależy od rodzaju zasady organicznej obecnej w tych połączeniach, a liczby hydratacji nukleozydów pirymidynowych są mniejsze o 1 od liczby hydratacji rybopiranozy. Świadczy to o braku oddziaływań hydratacyjnych części zasadowych nukleozydów i nukleotydów. Części zasadowe nukleozydów i nukleotydów ulegają procesowi autoasocjacji, którego efektem jest powstawanie struktur warstwowych tych połączeń.
10. W solach kwasów nukleinowych DNA i RNA części zasadowe nie są również hydratowane, a efektywna hydratacja występuje jedynie w pierwotnych centrach hydratacyjnych ( $=\text{PO}_4^-$  i  $\text{Me}^+$ ).
11. W makrocząsteczkach obojętnych takich jak: glikole polietylenowe, dekstran i poliakrylamid hydratacja nie zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru, a w przypadku poliakrylamidu liczba hydratacji przypadająca na jednostkę monomeryczną jest taka sama jak dla cząsteczki akrylamidu. Wskazuje to na niezależność hydratacji od konformacji polimeru.
12. Hydratacja białek prostych takich jak: albumina i lizozym jest w granicach błędu pomiaru taka sama (0,3 g/g) i w przeliczeniu na jednostkę peptydową wynosi ok. 2. Oznacza to, iż grupy alkilowe występujące w tych białkach nie są tak wydajnie hydratowane jak w przypadku monomerycznych aminokwasów i oligopeptydów, a wiązanie cząsteczek wody przez proteiny zachodzi głównie poprzez wiązania peptydowe  $-\text{CONH}-$ .

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonane dla wodnych roztworów etanolu i niektórych cukrów oraz badania NMR w roztworach wodnych glikoli polietylenowych potwierdziły słuszność podanych powyżej wniosków.

Przedstawione badania hydratacji jonowej i cząsteczkowej przy pomocy metody Yasunagi wnoszą niewątpliwie nowe elementy do poznania struktury wodnych roztworów zarówno substancji prostych jak też substancji bardziej złożonych o znaczeniu biologicznym takich jak: peptydy, białka i kwasy nukleinowe.

Autor ma nadzieję, że badania te przyczynią się do wyjaśnienia niektórych zjawisk i procesów fizykochemicznych występujących w roztworach wodnych, o których zbyt mała aktualnie wiedza nie pozwala na opracowanie jednolitej teorii roztworów wodnych.

## 12. Wykaz publikacji

1. O.J.Samojłow, Żur.Fiz.Chim., 20, 1411 (1946) .
2. O.J.Samojłow, Disc.Faraday Soc., 24, 141, 216 (1957) .
3. O.J.Samojłow, Struktura wodnych roztworów elektrolitów i hydratacja jonów, AN SSSR Ed., Moskwa 1957.
4. J.L.Kavanau, Struktura wody i oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych, PWN, Warszawa 1968.
5. D.M.Danford, H.A.Levy, J.Amer.Chem.Soc., 84, 3965 (1962) .
6. A.H.Narten, H.A.Levy, Liquid water: scattering of x-rays, Water - a comprehensive treatise, F.Franks Ed., Plenum Press, New York - London 1972, vol.1, chapt.8.
7. L.Pauling., R.E.Marsh, Proc.Nat.Acad.Sci, 38, 112 (1952) .
8. L.Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, Ithaca - New York 1960.
9. H.S.Frank, W.-Y.Wen, Disc.Faraday Soc., 24, 133 (1957) .
10. H.S.Frank, Proc.Roy.Soc., A 247, 481 (1958) .
11. G.Némethy, H.A.Scheraga, J.Chem.Phys., 36, 3382, 3401 (1962).
12. G.Némethy, H.A.Scheraga, J.Phys.Chem., 66, 1773 (1962) .
13. D.Eisenberg, W.Kauzmann, Structure and properties of water, Clarendon Press, Oxford 1969.
14. W.A.Luck, The hydrogen bond, North- Holland Publishing Co, Amsterdam - New York - Oxford 1976, vol.3, chapt 28.
15. H.S.Frank, Structural models, Water - a comprehensive treatise, F.Franks Ed., Plenum Press, New York - London 1972, vol. 1, chapt.14.
16. F.Franks, The solvent properties of water, Water - a comprehensive treatise, F.Franks Ed., Plenum Press, New York - London 1973, vol. 2, chapt.1.
17. I.G.Michajłow, W.A.Sołowiew, J.P.Syrnikow, Osnovy molekular-

noj akustiki, Izd.Nauka, Moskwa 1964.

18. B.Lubas, Post.Biochem., 18, 31 (1972) .
19. B.Lubas, Zag.Biofiz.Współczesnej, 6, 131 (1981) .
20. H.S.Frank, Science, 169, 635 (1970) .
21. W.A.Michajłow, Żur.Strukt.Chim., 9, 397 (1968) .
22. A.H.Narten, M.D.Danford, H.A.Levy, Disc.Faraday Soc., 43, 97 (1967) .
23. A.H.Narten, J.Chem.Phys., 49, 1692 (1968) .
24. A.H.Narten, S.Lindenbaum, J.Chem.Phys., 51, 1108 (1969) .
25. A.H.Narten, J.Phys.Chem., 74, 765 (1970) .
26. A.Suggett, Polysaccharides, Water - a comprehensive treatise, Plenum Press, New York - London 1975, vol. 4, chapt. 6.
27. B.Jacobson, Nature, 172, 666 (1953) .
28. B.Jacobson, W.A.Anderson, J.T.Arnold, Nature, 173, 772 (1954) .
29. B.Jacobson, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2919 (1955) .
30. J.Padova, J.Chem.Phys., 39, 1552 (1963) , *ibid.*, 40, 691 (1964) .
31. W.-Y.Wen, S.Saito, J.Phys.Chem., 68, 2639 (1964) .
32. B.E.Conway, R.E.Verrall, J.E.Desnoyers, Trans.Faraday Soc., 62, 2738 (1966) .
33. A.J.Ellis, J.Chem.Soc., A , 11, 1579 (1966) .
34. R.Zana, E.Yeager, J.Phys.Chem., 71, 4241 (1967) .
35. B.E.Conway, L.H.Laliberté, J.Phys.Chem., 72, 4317 (1968).
36. R.Gopal, M.A.Siddiqi, J.Phys.Chem., 72, 1814 (1968) .
37. J.Lawrence, B.E.Conway, J.Phys.Chem., 75, 2353 (1971) .
38. A.F.Borina, O.J.Samojłow, Żur.Strukt.Chim., 8, 817 (1967).
39. I.W.Litwinienko, Żur.Strukt.Chim., 4, 830 (1963) .
40. N.A.Niewolina, O.J.Samojłow, A.L.Seifer, Żur.Strukt.Chim., 10, 203 (1969) .
41. O.J.Samojłow, I.B.Rubinowicz, Z.W.Woźkowska, A.F.Borina, Żur, Strukt.Chim., 11, 207 (1970) .
42. S.Lindenbaum, J.Phys.Chem., 70, 814 (1966) .
43. W.J.M.Heuvelsland, M.Bloemendal, C. de Visser, G.Somsen, J.Phys.Chem., 84, 2391 (1980) .

44. H.Nakayama, Bull.Chem.Soc.,Japan, 55, 389 (1982) .
45. S.Lindenbaum, L.Leifer, G.E.Boyd, J.W.Chase, J.Phys.Chem. 74, 761 (1970) .
46. E.R.Nightingale, J.Phys.Chem., 63, 1381 (1959) .
47. W.L.Courchene, J.Phys.Chem., 68, 1870 (1964) .
48. G.H.Haggis, J.B.Hasted, J.T.Buchanan, J.Chem.Phys., 20, 1452 (1952) .
49. K.Gieze, U.Kaatze, R.Poltel, J.Phys.Chem., 74, 3718 (1970) .
50. U.Kaatze, Zeit.Elektrochem., 82, 690 (1978) .
51. J.C.Hindman, J.Chem.Phys., 36, 1000 (1962) .
52. H.G.Hertz, M.D.Zeidler, Zeit Elektrochem., 67, 774 (1963) .
53. J.F.Hinton, E.S.Amis, Chem.Rev.Chem.Soc.- 67, 367 (1967) .
54. P.S.Knapp, R.O.Waite, E.R.Malinowski, J.Chem.Phys., 49, 5459 (1968) .
55. R.W.Creekmore, C.N.Reilley, J.Phys.Chem., 75, 1563 (1969) .
56. E.Glueckauf, Trans.Faraday Soc., 51, 1235 (1955) .
57. R.H.Stokes, R.A.Robinson, J.Phys.Chem., 70, 2126 (1966) .
58. J.E.Desnoyers, B.E.Conway, J.Phys.Chem., 68, 2305 (1964) .
59. E.I.Achumow, Żur.Prikl.Chim., 47, 2330 1974 , *ibid.*, 48, 458 (1975) .
60. Chai-fu Pan, J.Chem.Eng.Data, 22, 234 (1977) .
61. A.M.Azzam, Can.J.Chem., 38, 993 (1960) .
62. S.Broersma, J.Chem.Phys., 28, 1158 (1958) .
63. G.E.Walrafen, J.Phys.Chem., 36, 1035 (1962) , *ibid.*, 44, 1546 (1966) .
64. P.M.Vollmar, J.Chem.Phys., 39, 2236 (1963) .
65. G.W.Neilson, Physica, 120B, 325 (1983) .
66. R.A.Robinson, R.H.Stokes, Electrolyte solutions, Butterworths Ed., London 1959.
67. H.Bopp, K.Heinzinger, G.Jancso, Z.Naturforsch., 32a, 620 (1977) .
68. A.G.Pasynski, Żur.Fiz.Chim., 11, 606 1938 , *ibid.*, 20, 981 (1946) .
69. S.Ernst, B.Jeżowska-Trzebiatowska, J.Phys.Chem., 79, 2113 (1975) .
70. S.Ernst, J.Gliński, Materials Sci, III/3, 69 (1977) .

71. B. Jeżowska-Trzebiatowska, E. Ernst, J. Legendziewicz, G. Oczko, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 25, 649 (1977) .
72. W. I. Zaremba, M. K. Fiedorow, *Zur. Strukt. Chim.*, 17, 802 (1976) .
73. J. O. Bockris, P. P. S. Saluja, *J. Phys. Chem.*, 76, 2140, 2298 (1972) .
74. K. Tamura, T. Sasaki, *Bull. Chem. Japan.*, 36, 975 (1983) .
75. D. S. Allam, W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1, 5 (1966), *ibid.*, 4, 426 (1966) .
76. P. I. Sawickas, N. I. Ciprias, *Akust. Zur.*, 23, 471 (1977) .
77. T. Isemura, S. Goto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 37, 1690 (1964) .
78. G. W. Marks, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 31, 936 (1959) . *ibid.*, 32, 327 (1960) .
79. J. Stuehr, E. Yeager, *Physical Acoustics*, vol. II, part A, chapt. 6, New York 1965 .
80. A. Lo Surdo, F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, 84, 710 (1980) .
81. J. E. Desnoyers, E. E. Verrall, B. E. Conway, *J. Chem. Phys.*, 43, 243 (1965) .
82. T. Yasunaga, Y. Hirata, Y. Kawano, M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 867 (1964) .
83. T. Yasunaga, I. Usui, K. Iwata, M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1658 (1964) .
84. R. Parshad, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 21, 175 (1949) .
85. M. Greenspan, C. E. Tschiegg, *Rev. Sci. Instr.*, 28, 11, 897 (1957) .
86. R. Garnsey, J. R. Boe, R. Mahoney, T. A. Litovitz *J. Chem. Phys.*, 50, 5222 (1969) .
87. A. Juszkievicz, J. Ranachowski, *Wiss. Zeit. TH Leuna-Merseburg*, 24, 275 (1982) .
88. A. Juszkievicz, J. Ranachowski., *Zastosowanie metod ultradźwiękowych w fizykochemii cieczy i roztworów. Problemy i metody współczesnej akustyki*, Praca zbiorowa pod red. J. Ranachowskiego, PWN Warszawa - w druku.
89. A. Juszkievicz, J. Kopyłowicz, Z. Kozłowski, *Proc. Sec. Congr. Fed. Acoust. Soc. Europe - FASE 78*, vol. 1, p. 25.
90. B. Zapiór, A. Juszkievicz, J. Potaczek, *Final Report*, Grant PL-480 No. FG-Po-321.
91. A. P. Sarwazjan, *Molek. Biologia*, 17, 916 (1983) .



92. H.S.Frank, M.W.Evans, J.Chem.Phys., 13, 507 (1945) .
93. G.G.Malenkow, Żur.Strukt.Chim., 7, 331 (1966) .
94. I.W.Matiasz, A.I.Trojanik, W.W.Kisielnik, Żur.Struk.Chim., 8, 418 (1967) .
95. I.N.Koczniw, Żur.Strukt.Chim., 13, 362 (1973) .
96. N.L.Lawrik, J.N.Nabieruchin, Żur.Strukt.Chim., 17, 467 (1976) .
97. O.J.Samojłow, Żur.Fiz.Chim., 52, 1857 (1978) .
98. M.J.Blandamer, Acoustic properties, Water - a comprehensive treatise, Plenum Press, New York - London 1973, vol.2, chapt.9.
99. N.W.Czekalin, B.M.Grinberg, Żur.Strukt.Chim., 12, 536 (1971) .
100. K.Nakanishi, Bull.Chem.Soc.Japan, 33, 793 (1960) .
101. F.Franks, G.J.G.Ives, Quart. Rev., 20, 1 (1966) .
102. I.W.Matiasz, W.J.Jaszkiezew, Żur.Strukt.Chim., 5, 13 (1964).
103. W.M.Bieliakowa, M.F.Wuks, W.L.Rapaport, Żur.Strukt.Chim., 18, 298 (1977) .
104. M.N.Busłajewa, O.J.Samojłow, Żur.Strukt.Chim., 4, 502 (1963) .
105. W.N.Karcew, W.A.Zabielin, O.J.Samojłow, Żur.Fiz.Chim., 53, 757 (1979) .
106. K.W.Waliew, M.I.Jemialianow, Żur.Struk.Chim., 5, 7 (1964).
107. W.N.Karcew, O.J.Samojłow, W.A.Zabielin, Żur.Fiz.Chim., 53, 1774, (1979) .
108. A.P.Żukowski, A.I.Sidorowa, Żur.Strukt.Chim., 12, 534 (1971) .
109. I.N.Koczniw, A.I.Chałojmow, Żur.Strukt.Chim., 14, 791 (1973) .
110. A.P.Żukowski, M.W.Dengina, Żur.Strukt.Chim., 17, 446 (1976) .
111. A.P.Żukowski, M.W.Dengina, Wiestn, Leningr.Uniw., 10, 60 (1977) .
112. E.K.Baumgartner, G.Atkinson, J.Phys.Chem., 75, 2336 (1971) .
113. H.Endo, Bull.Chem.Soc.Japan, 16, 1586 (1973) .
114. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust., 8, 307 (1981) .
115. O.Nomoto, J.Phys.Soc.Japan, 11, 1146 (1956) .

116. S.Bociek, F.Franks, Faraday Trans.1, 2, 262 (1979) .
117. J.H.Wang, J.Phys.Chem., 58, 686 (1954) .
118. A.Juszkiewicz, Polish J.Chem., 10, 1115 (1984) .
119. G.W.Brady, J.T.Krause, J.Chem.Phys., 27, 304 (1957) .
120. G.W.Brady, J.Chem.Phys., 28, 464 (1958) .
121. E.Clementi, R.Barsotti, J.Fromm, R.O.Watts, Theoret. Chim.Acta, 43, 101 (1976) .
122. E.Clementi, Determination of liquid water structure, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976 .
123. B.P.Fabricand, S.Goldberg, R.Leifer, S.G.Unger, Mol.Phys., 7, 425 (1964) .
124. Z.Eucken, Zeit. Elektrochem., 51, 23 (1948) .
125. K.G.Breitschwerdt, H.Wolz. Ber.Bunsenges., 77, 1000 (1973) .
126. W.C.Mc Cabe, H.F.Fischer, J.Phys.Chem., 74, 2990 (1970) .
127. K.Heinzinger, P.C.Vogel, Z.Naturforsch., 31a, 463 (1976) .
128. R.M.Lawrence, R.F.Kruh, J.Chem.Phys., 47, 4758 (1967) .
129. T.J.Swift, N.G.Sayre, J.Chem.Phys., 44, 3567 (1966) .
130. W.Libuś, Z.Libuś, Materials Sci., 3, 87 (1977) .
131. B.E.Conway, J.O'M.Bockris, Modern aspects of electrochemistry, Butterworths, London 1954, vol. 1.
132. J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, Modern electrochemistry, Plenum Press, New York 1973.
133. R.W.Impey, P.A.Madden, I.R.Mc Donald, J.Phys.Chem., 87, 5071 (1983) .
134. A.R.Maret, E.Yeager, J.Acoust.Soc.Amer., 54, 668 (1973) .
135. W.K.Janenas, Żur.Fiz.Chim., 52, 1462 (1978) .
136. G.Licheri, G.Piccaluga, G.Pinna, J.Chem.Phys., 64, 2437 (1976) .
137. J.H.Swinehart, T.E.Rogers, H.Taube, J.Chem.Phys., 37, 1579 (1962) , ibid., 38, 389 (1963) .
138. H.A.Narten, F.Vaslow, H.A.Levy, J.Chem.Phys., 58, 5017 (1973) .
139. G.S.Beddard, T.Doust, J.Hudales, Nature, 294, 145 (1981) .
140. J.A.W.Butler, R.Shaw, Proc.Roy.Soc., A129, 519 (1930) .
141. J.A.Butler, D.W.Thomson, Proc.Roy.Soc., A141, 86 (1933) .
142. N.M.Baron, K.P.Miszczenko, Żur.Obszcz.Chim., 18, 2067 (1948) .

143. I.S.Pominow, *Żur.Fiz.Chim.*, 31, 1926, 2184 (1957) .
144. K.P.Miszczenko, I.S.Pominow, *Żur.Fiz.Chim.*, 31, 2026 (1957) .
145. L.T.Katzin, E.Gebert, *Nature*, 175, 425 (1955) .
146. S.Minc. W.Libus, *Roczniki Chemii*, 30, 945 (1956) .
147. O.J.Wear, C.V.Nully, S.Amis, *J.Inorg. Nucl.Chem.* 18, 48 (1961) .
148. N.A.Matwiyoff, H.Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 2796 (1968) .
149. P.A.Zagorec, S.A.Skobielewa, *Żur.Strukt.Chim.*, 8, 22 (1967) .
150. A.Fratiello, V.Kubo, R.E.Lee, S.Peak, R.S.Schuster, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32, 3114 (1970) .
151. M.N.Buśłajewa, O.J.Samojłow, *Żur.Strukt.Chim.*, 2, 551 (1961) .
152. O.J.Samojłow, *Żur.Strukt.Chim.*, 7, 15, 175 (1966) .
153. O.G.Mitchell, W.F.K.Wynne-Jones, *Disc.Faraday Soc.*, 15, 161 (1953) .
154. C.Slansky, *J.Amer.Chem.Soc.*, 62, 2430 (1940) .
155. G.W.Karpienko, K.P.Miszczenko, G.M.Poitoracki, *Żur.Strukt.Chim.*, 8, 413 (1967) .
156. O.J.Samojłow, W.I.Jaszkiezew, *Żur.Strukt.Chim.*, 3 2, 143 (1962) .
157. W.I.Kłopow, G.A.Krestow, L.I.Ilina, *Żur.Strukt.Chim.*, 10, 139 (1969) .
158. K.Fajans, O.Johnson, *J.Amer.Chem.Soc.*, 64, 668 (1942) .
159. M.D.Danford, Diffraction pattern and structure of aqueous ammonium fluoride solutions, ORNL - 4244 (1968) .
160. R.M.Noyes, *J.Amer.Chem.Soc.*, 84, 513 (1962) .
161. B.S.Gourary, F.J.Adrian, *Solid State Phys.*, 10, 144 (1960) .
162. M.J.Blandamer, M.C.R.Symons, *J.Phys.Chem.*, 67, 1304 (1963) .
163. R.W.Gurney, *Ionic processes in solution*, Mc Graw - Hill, New York 1953.
164. A.S.Sołowkin, *Żur.Fiz.Chim.*, 52, 1550 (1978) .
165. F.E.Harris, C.T.O'Konski, *J.Phys.Chem.*, 61, 310 (1957) .
166. A.K.Liaszczenko, *Żur.Fiz.Chim.*, 50, 415, 696, 701 (1976) .
167. H.Kistenmacher, H.Popkie, E.Clementi, *J.Chem.Phys.*, 61, 799 (1974) .

168. J.O'M.Bockris, *Quart.Rev.*, 3, 173 (1949) .
169. R.Triolo, A.H.Narten, G.Johansson, *Chim.Ind.Milan*, 59, 122 (1977) .
170. D.E.Woessner, B.S.Snowden, A.G.Ostroff, *J.Chem.Phys.*, 49, 371 (1968) .
171. R.A.Robinson, H.S.Harned, *Chem.Rev.*, 28, 419 (1941) .
172. R.M.Diamond, *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 4808 (1958) .
173. M.Eigen, G.G.Hemmes, *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 5951 (1960) .
174. M.Eigen, *Zeit.Elektrochem.*, 64, 115 (1960) .
175. G.Licheri, G.Piccaluga, G.Pinna, *J.Chem.Phys.*, 63, 4412 (1975) .
176. A.Juszkiewicz, *Polish J.Chem.- praca wysłana*.
177. R.L.Kay D.F.Evans, *J.Phys.Chem.*, 70, 2325 (1966) .
178. H.G.Hertz, M.D.Zeidler, *Ber.Bunsenges.*, 68, 821 (1964) .
179. D.W.Larsen, *J.Phys.Chem.*, 74, 3380 (1970) .
180. J.Lawrence, B.E.Conway, *J.Phys.Chem.*, 75, 2362 (1971) .
181. G.N.J.Port, A.Pullman, *Theoret.Chim.Acta*, 31, 231 (1973).
182. R.K.Mc Mullan, G.A.Jeffrey, *J.Chem.Phys.*, 31, 1231 (1959).
183. H.Nakayama, K.Watanabe, *Bull.Chem.Soc.Japan.*, 49, 1254 (1976) .
184. G.Gevc, *Studia Biophys.*, 91, 45 (1982) .
185. M.J.Mastrolanni, M.J.Pikal, S.Lindenbaum, *J.Phys.Chem.*, 76, 3050 (1972) .
186. W.J.M.Heuvelsland, C.de Visser, G.Somsen, *J.Phys.Chem.*, 82, 29 (1978) .
187. W-Y.Wen, U.Kaatze, *J.Phys.Chem.*, 81, 117 (1977) .
188. K.W.Bunzl, *J.Phys.Chem.*, 71, 1358 (1967) .
189. D.W.Dawidson, *Clathrate hydrates, Water - a comprehensive treatise*, Plenum Press, New York 1973, vol.2, chapt. 3.
190. H.L.Anderson, R.H.Wood, *Thermodynamics of aqueous mixed electrolytes, Water - a comprehensive treatise*, Plenum Press, New York 1973, vol.3, chapt. 2.
191. O.J.Samojłow, J.W.Ergin, L.P.Kostrowa, *Żur.Strukt.Chim.*, 17, 646 (1976) .
192. J.W.Ergin, L.P.Kostrowa, O.J.Samojłow, *Żur.Strukt.Chim.*, 17, 651 (1976) .

193. W-Y.Wen, J.H.Hung, J.Phys.Chem., 74, 170 (1970) .
194. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust., 10(3), (1985)- w druku.
195. D.Eagland, Nucleic acids, peptides and proteins, Water -  
- a comprehensive treatise, Plenum Press, New York 1975,  
vol. 4, chapt.5.
196. H.A.Scheraga, Pure and Appl. Chem., 54, 1495 (1982) .
197. I.D.Kuntz, J.Amer.Chem.Soc., 514 (1971) .
198. S.Goto, T.Isemura, Bull.Chem.Soc.Japan., 37, 1697 (1964).
199. M.M.Breuer, M.G.Kennerley, J.Colloid Int.Sci., 37,124  
(1971) .
200. F.J.Millero, A.Lo Surdo, C.Shin, J.Phys.Chem., 82, 784  
(1978) .
201. F.Shahidi, P.G.Farrell, J.Chem.Soc., Faraday Trans.I,  
77, 963 (1981) .
202. J.L.Hollenberg, J.B.Ifft, J.Phys.Chem., 86, 1938 (1982) .
203. F.T.Gucker, R.M.Haag, J.Acoust.Soc.Amer., 25, 470 (1953).
204. A.Juszkiewicz, Zeszyty Naukowe UJ, Prace Chem. 49, 117  
(1974) .
205. P.J.Rossky, M.Karplus, J.Amer.Chem.Soc., 101, 1913 (1979).
206. K.Shigehara, Bull.Chem.Soc.Japan, 30, 2643 (1966) .
207. A.Juszkiewicz, J.Antosiewicz, Zeit.Phys.Chem. - praca  
wysłana do druku.
208. F.Franks, J.R.Ravenhill, D.S.Reid, J.Solution Chem.,  
1, 3 (1973) .
209. T.J.Painter, Carbohydrate Res., 82, 362 (1980) .
210. K.M.Smith, R.Somanathan, H.D.Tabba, M.J.Minch, Carbohydrate  
Res., 106, 160 (1982) .
211. H.Holland, H.Holvik, J.Solution Chem., 8, 587 (1978) .
212. H.Shio, T.Ogawa, H.Yoshihashi, J.Amer.Chem.Soc. 77,  
4980 (1955) .
213. H.Shio, J.Amer.Chem.Soc., 80, 70 (1958) .
214. F.Kawaizumi, N.Nishio, H.Nomura, Y.Miyahara, Polymer J.,  
13, 209 (1981) .
215. R.H.Stokes, R.A.Robinson, J.Phys.Chem., 70, 2126 (1966) .
216. Y.N.Lian, A.T.Chen, J.Suurkuusk, I.Wadso, Acta Chem.  
Scandinav., A 36, 735 (1982) .

217. F.Kawaizumi, N.Nishio, H.Nomura, Y.Miyahara, J.Chem. Thermodynamics, 13, 89 (1981) .
218. F.Kawaizumi, S.Kushida, Y.Miyahara, Bull.Chem.Soc. Japan, 54, 2282 (1981) .
219. M.J.Tait, A.Suggett, F.Franks, S.Ablett, P.A.Quickenden, J.Solution Chem., 1, 131 (1972) .
220. F.Franks, D.S.Reid, A.Suggett, J.Solution Chem., 2, 99 (1973) .
221. A.Suggett, A.H.Clark, J.Solution Chem., 5, 1 (1976) .
222. A.Suggett, S.Ablett, P.J.Lillford, J.Solution Chem., 5, 17 (1976) .
223. A.Suggett, J.Solution Chem., 5 , 33 (1976) .
224. H.Nomura, S.Koda, K.Matsumoto, Y.Miyahara, Ions and molecules in solution. VI Int. Symposium Solute-Solute-Solvent Interactions, Minoo, Japan 1982.
225. E.Lai, F.Franks, Cryo. Lett., 1, 20 (1979) .
226. R.V.Jasra, J.C.Ahluwalia, J.Solution Chem., 11, 325 (1982) .
227. K.Miyajima, M.Sawada, M.Nakagaki, Bull.Chem.Soc.Japan, 56, 1620 (1983) .
228. G.Barone, G.Castronuovo, D.Doncas, V.Ella, C.A.Mattia, J.Phys.Chem., 87, 1931 (1983) .
229. J.M.Harvey, M.C.R.Symons, R.J.Naftalin, Nature, 261, 435 (1976) .
230. A.B.Biswas, C.A.Kumash, G.Pass, G.P.Phillips, J.Solution Chem., 4, 581 (1975) .
231. A.P.Mc Kenzie, Phil.Trans.Roy.Soc., B278, 167 (1977) .
232. F.Franks - dane nieopublikowane.
233. D.S.Reid - dane nieopublikowane.
234. F.Franks, D.S.Reid, A.Suggett, The physical chemistry of aqueous systems, Plenum Press, New York - London 1972.
235. A.P.Sarwazjan, D.P.Karkoz, Molekularnaja i klijetocznaia biofizika, Izd.Nauka, Moskwa 1977.
236. W.Pigman, E.F.L.J.Anet, The carbohydrates, W.Pigman and D.Horton Eds., Academic Press 1972, vol.IA, p.170.

237. J.Antosiewicz, D.Shugar, J.Solution Chem., 12, 783 (1983).
238. J.Antosiewicz, D.Shugar, J.Solution Chem., 13, 483 (1984).
239. A.Juszkiewicz, Archives of Acoust.-praca wysłana do druku.
240. A.W.Pryor.R.Roscoe, Proc.Phys.Soc., 67B, 70 (1954) .
241. W.Nozdriew, G.Maksimoczkin, Prace XXIV Otwartego Seminarium z Akustyki, Gdańsk 1977, vol.3, str.181.
242. K.A.Hartman, R.C.Lord, G.J.Thomas, Physico-chemical properties of nucleic acids, Duchensne J.Ed., Academic Press, New York - London 1973, vol.2, p.18.
243. B.Pullman, A.Pullman, H.Berthod, N.Gresh, Theoret.Chim. Acta, 40, 93 (1975) .
244. D.Perahia, M.S.Jhon, B.Pullman, Biochim. Biophys. Acta, 474, 349 (1977) .
245. A.Pullman, B.Pullman, H.Berthod, Theoret.Chim.Acta, 47, 175 (1978) .
246. R.Lavery, B.Pullman, Nucleic Acids Res., 9, 3765 (1981) .
247. A.Pullman, Studia Biophys., 84, 17 (1981) .
248. E.Clementi, G.Corongiu, F.Lelj, J.Chem.Phys., 70, 3726 (1979) .
249. G.Corongiu, E.Clementi, Biopolimers, 20, 551 (1981) .
250. E.Clementi, Structure and dynamics: nucleic acids and proteins, E.Clementi and R.H.Sarma Eds, Academic Press, New York 1983.
251. E.Clementi, G.Corongiu, J.Biol.Phys., 11, 33 (1983) .
252. V.I.Poltev, V.I.Danilov, M.R.Sharafutdinov, A.Z. Shvartsman, N.V.Shulyupina, G.G.Malenkov, Studia Biophys. 91, 37 (1982) .
253. L.A.Kozłowa, B.I.Suchorukow, Żur.Fiz.Chim., 48, 2063 (1974).
254. P.L.Priwałow, G.M.Mriewliszwili, Biofizika, 11, 951 (1966) .
255. P.L.Priwałow, G.M.Mriewliszwili, Biofizika, 12, 22 (1967) .
256. S.H.Sadychowa, F.I.Braginskaja, Biofizika, 20, 20 (1975) .
257. A.P.Sarwazjan, V.A.Buckin, P.Hemmes, J.Phys.Chem., 84, 692 (1980) .
258. V.A.Buckin, A.P.Sarwazjan, E.I.Dudczenko, P.Hemmes, J.Phys.Chem., 84, 696 (1980) .
259. P.Hemmes, A.A.Majewski, V.A.Buckin, A.P.Serwazjan, J.Phys. Chem., 84, 699 (1980) .

260. P.Bendel, J.Murphy-Besh, T.L.James, *Biochim, Biophys.Acta*, 759, 205 (1983) .
261. J.H.Wang, *J.Amer.Chem.Soc.*, 77, 258 (1955) .
262. H.R.Drew, R.E.Dickerson, *J.Mol.Biol.*, 151, 535 (1981) .
263. R.E.Dickerson, *Scientific American*, 249, 87 (1983) .
264. H.J.C.Berendsen, *J.Che.Phys.*, 36, 3297 (1962) .
265. M.Falk, A.G.Poolle, C.G.Goymour, *Can.J.Chem.*, 48, 1536 (1970) .
266. J.Texter, *Prog.Biophys.Molec.Biol.*, 33, 83 (1978) .
267. A.Juszkiewicz, *Akustyka molekularna i kwantowa*, vol.3, Warszawa, 1982, str.37.
268. J.Antosiewicz, A.Juszkiewicz, D.Shugar, *J.Phys.Chem.*, 86, 4831 (1982) .
269. P.O.P.Ts'o, I.S.Melvin, A.C.Olson, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 1289 (1963) .
270. P.E.Evans, R.H.Sarma, *Biopolymers*, 13, 2117 (1974) .
271. T.Imoto, *Biochim.Biophys.Acta*, 475, 409 (1977) .
272. J.Antosiewicz, *Praca doktorska*, Warszawa 1985.
273. L.Katz, *J.Mol.Biol.*, 44, 279 (1969) .
274. G.C.Hemmes, A.L.Park, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 4151 (1968) .
275. S.M.Wang, C.Lin, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, 5069 (1968) .
276. A.A.Majewski, A.P.Sarwazjan, P.Hemmes, *Studia Biophys.*, 79, 79 (1980) .
277. A.A.Majewski, *Studia Biophys.*, 87, 219 (1982) .
278. M.P.Heyn, C.V.Nicola, G.Schwarz, *J.Phys.Chem.*, 81, 1611 (1977) .
279. E.Plesiewicz, E.Stępień, K.Bolewska, K.L.Wierzchowski, *Biophys.Chem.*, 4, 131 (1976) .
280. E.Plesiewicz, E.Stępień, K.Bolewska, K.L.Wierzchowski, *Nucleic Acids Res.*, 3, 1295 (1976) .
281. S.Morimoto, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 52, 2250 (1979) .
282. A.Juszkiewicz, *Archives of Acoust.*, 10 (3) (1985) -w druku.
283. M.Falk, K.A.Hartman, R.C.Lord, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 387 (1963) .
284. B.Wolf, S.Hanlon, *Biochemistry*, 14, 1661 (1975) .
285. M.T.Mai, D.E.Wemmer, O.Jardetzky, *J.Amer.Chem.Soc.*, 105, 7149 (1983) .



286. K.Gawrisch, K.Arnold, T.Gottwald, G.Klose, F.Volke, *Studia Biophys.*, 74, 13 (1978) , Microfiche 1 / 36-49.
287. G.Klose, K.Gawrisch, *Studia Biophys.*, 84, 21 (1981) .
288. W.K.Lee, Y.Gao, E.W.Prohofsky, *Biopolymers*, 23, 257 (1984) .
289. W.B.Żurkin, J.P.Lysow, W.I.Iwanow, G.G.Malenkow, *Molek Biologia*, 9, 95 (1975) .
290. L.P.Diakonowa, G.G.Malenkow, W.I.Diakonow, *Dokł.Akad.Nauk CCCP*, 252, 479 (1980) .
291. J.H.Wang, *J.Amer.Chem.Soc.*, 76, 4755 (1954) .
292. H.F.Fischer, *Biochim.Biophys.Acta*, 109, 544 (1965) .
293. P.L.Priwałow, G.M.Mriewliszwili, *Biofizika*, 12, 19 (1967) .
294. E.P.I.Hade, C.Tanford, *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 5034 (1967) .
295. A.Ikegami, *Biopolymers*, 6 , 431 (1968) .
296. E.H.Grant, S.E.Keefe, S.Takashima, *J.Phys.Chem.* 72, 4373 (1968) .
297. M.Smith, A.G.Walton, J.L.Koenig<sup>n</sup>, *Biopolymers*, 8, 173 (1969) .
298. J.A.Glasel, *J.Amer.Chem.Soc.*, 92, 375 (1970) .
299. S.S.Alpert, *J.Chem.Phys.*, 65, 4333 (1976) .
300. B.D.Hilton, E.Hsi, R.G.Bryant, *J.Amer.Chem.Soc.*, 99, 8483 (1977) .
301. S.Nomura, A.Hiltner, J.B.Lande, E.Baer, *Biopolymers*, 16, 231 (1977) .
302. K.Gekko, H.Noguchi, *J.Phys.Chem.*, 83, 2706 (1979) .
303. B.Halle, T.Andersson, S.Forsén, B.Lindman, *J.Amer.Chem. Soc.*, 103, 500 (1981) .
304. Y.Fujita, Y.Noda, *Int.J.Peptide Protein Res.*, 18, 12 (1981) .
305. S.Bone, R.Pethig, *J.Mol.Biol.*, 157, 571 (1982) .
306. M.Lüscher-Mattli, *Biopolymers*, 21, 403 (1982) .
307. P.L.Poole, J.L.Finney, *Biopolymers*, 22, 255 (1983) .
308. N.Sasaki, S.Shiwa, S.Yagihara, K.Hikichi, *Biopolymers*, 22, 2539 (1983) .
309. A.Juszkiewicz, J.Potaczek, *Archives of Acoust.*, 2, 207 (1977) .

310. J.Depireux, D.Williams, Nature, 195, 699 (1962) .
311. B.Blicharska, Z.Florkowski, J.W.Hennel, G.Held, F.Noack, Biochim.Biophys.Acta., 207, 381 (1970) .
312. A.Juszkiewicz, J.Potaczek, Archives of Acoust., 6, 401 (1981) .
313. K.Gekko, H.Noguchi, Biopolymers, 10, 1531 (1971) .
314. I.D.Kuntz, W.Kauzmann, Advan.Protein Chem., 28, 239 (1974) .
315. B.Ribadeau-Dumas, J.L.Maubois, G.Mocquot, J.Garnier, Biochim,Biophys.Acta, 8 , 494 (1964) .
316. M.P.Thompson, J.Dairy Sci, 47, 626 (1964) .
317. R.Aschaffenburg, J.Dairy Res., 30, 259 (1963) .
318. C.A.Zittle, J.H.Custer, J.Dairy Sci., 46, 1183 (1963) .
319. R.Jenness, S.Patton, Principles of dairy chemistry, London 1959.
320. H.B.Bull. K.Breese, Arch.Biochem.Biophys., 128, 497 (1968).
321. D.Rose, Dairy Sci Abstr., 31, 171 (1969) .
322. T.A.J.Payens, J.Dairy Sci, 49, 1317 (1966) .
323. D.F.Waugh, R.W.Noble, J.Amer.Chem.Soc., 87, 2246 (1965) .

## S u m m a r y

Hydration numbers of 1-1 and 2-1 electrolytes, tetraalkylammonium halides, sugars, carboxylic acids, amides, amino acids, peptides, nucleosides, nucleotides, sodium and potassium salts of RNA and DNA, dextran, polyethyleneglycols, polyacrylamide of various molecular weights, selected proteins, casein and its fractions were determined by means of the Yasunaga method.

This method consists in measurements of ultrasonic velocity in water-ethanol-solute and water-ethanol systems at varying ethanol concentration as well as in determination of the shift of ultrasonic velocity maximum caused by the presence of the solute.

The established temperature dependences of hydration numbers for the temperature range of  $\pm 5-35^{\circ}\text{C}$  for the majority of the examined solutes (except for 2-1 electrolytes) fulfil the same equation which describes the shifts of ultrasonic velocity maximum with temperature in water-ethanol system:  $n_t = n + At + Bt^2$ , where  $n_t$  and  $n$  are the hydration numbers at the temperature  $t^{\circ}\text{C}$  and  $0^{\circ}\text{C}$ , respectively.  $A$  and  $B$  are the empirical coefficients equal to 0.0383 and 0.0013, respectively.

The presented physico-chemical interpretation of this effect is based on the two-state model of water structure. In this model water molecules exist both in an ordered arrangement, which is described by structures similar to that of ice I, and in disordered state. With an increase in temperature the icelike structure is gradually disrupted and thus the number of water molecules in disordered state increases, which is expressed by the term  $At + Bt^2$  of the temperature dependance of hydration numbers  $n_t$ . Ethanol molecules as well as other molecules and ions of positive hydration enter the cages of icelike water structure and form hydrogen bonds with water molecules of the closest vicinity.

Molecules and ions of negative hydration enter the nodes of defective water structure leading thus to an increase in the ordering of the solution as well as to an increase in number of cages which then can be occupied both by molecules of ethanol and by molecules or ions of solute.

The hydration numbers obtained correspond only to the first hydration layer and in general are in good agreement with the values obtained both by other experimental techniques and from theoretical calculations.

In the theoretical part of the work a description of the applied model of water structure as well as a description of methods of hydration number determination are presented.

## S p i s t r e ś c i

	str.
Streszczenie	3
Przedmowa	4
1. Wstęp	6
2. Struktura wody	7
3. Hydratacja i metody jej wyznaczania	12
4. Opis metody pomiaru i stosowanej aparatury	15
5. Struktura roztworów etanolowo-wodnych	19
6. Hydratacja elektrolitów	27
6.1. Hydratacja elektrolitów 1-1 wartościowych i 2-1 wartościowych	27
6.2. Hydratacja halogenków czteroalkiloamoniowych	44
7. Hydratacja kwasów organicznych, amidów aminokwasów i peptydów	51
8. Hydratacja węglowodanów	62
8.1. Temperaturowe zależności prędkości ultradźwięków w układzie woda-cukier	73
8.2. Badania spektroskopowe wodnych roztworów cukrów	79
9. Hydratacja nukleozydów, nukleotydów oraz kwasów nukleinowych	82
9.2. Badanie hydratacji nukleozydów	84
9.2. Badanie hydratacji nukleotydów i kwasów nukleinowych	88
10. Hydratacja makrocząsteczek	93
10.1. Hydratacja glikoli polietylenowych	93
10.2. Hydratacja dekstranu	96
10.3. Hydratacja poliakrylamidu	98
10.4. Hydratacja protein	100
10.5. Hydratacja kazeiny i jej frakcji	101
11. Podsumowanie	104
12. Wykaz publikacji	109