

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.35:544.018.4:547.112.3:547.495.2

ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ И МОЧЕВИНЫ

В. П. Королёв

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
E-mail: korolev@isuct.ru

Статья поступила 26 сентября 2011 г.

Гидратное число аминокислоты глицина в водном растворе хлорида натрия меньше, чем в водном растворе мочевины; с ростом концентрации неводного компонента различие заметно увеличивается. Взятые при одинаковом парциальном объеме воды гидратные числа глицина в двух системах имеют близкие ($\delta \approx 5\%$) значения.

Ключевые слова: хлорид натрия, мочевина, глицин, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Гидратные числа веществ в растворах являются важными в структурном отношении характеристиками. Их можно найти, используя различные свойства растворов. Так, гидратное число n вещества, растворенного в двухкомпонентном растворителе вода + неводный компонент, можно определить, если известен стандартный парциальный молярный объем вещества \bar{V}^0 [1, 2]

$$n = (\bar{V}^0 - V_{in}) / (V_h - \bar{V}_w), \quad (1)$$

где V_{in} — объем (эффективный) частицы в растворе; V_h — молярный объем воды в гидратной оболочке вещества; \bar{V}_w — парциальный молярный объем воды в двухкомпонентном растворителе.

Концентрационно зависимыми переменными в (1) являются n , \bar{V}^0 и \bar{V}_w . Можно предположить, что в системах с различными неводными компонентами числа гидратации данного растворенного вещества будут иметь близкие значения при одинаковых парциальных объемах воды в двухкомпонентных растворителях.

Проверка этой гипотезы и составляет предмет настоящего исследования. Будут сопоставлены две тройные системы: вода—мочевина—глицин и вода—хлорид натрия—глицин. В структурном отношении мочевина, хлорид натрия и глицин интересны тем, что они одинаковым образом влияют на воду, разрушая сетку связей [3—16].

Система вода—мочевина—глицин была детально проанализирована ранее [2]*. Систему, содержащую хлорид натрия, изучали в работах [17—22]. Данные более поздней работы [22] согласуются с [17, 18, 20], тогда как в [19] получены более низкие, а в [21] значительно более высокие значения парциального объема глицина. Данные [22] для системы вода—хлорид натрия—глицин при различных концентрациях аминокислоты и соли показаны на рис. 1. Кажущиеся объемы ϕ глицина воспроизводятся уравнением с одинаковым наклоном

$$\phi = \phi^0 + 0,92m_A, \quad (2)$$

где $\phi^0 = \bar{V}^0$; m_A — моляльность аминокислоты.

Нижняя прямая (водный раствор глицина) задается уравнением [2]

$$\phi = 43,28 + 0,92m_A. \quad (3)$$

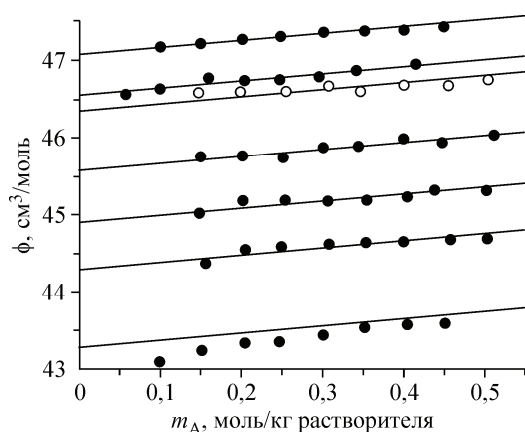


Рис. 1. Кажущиеся объемы глицина в водных растворах хлорида натрия. Молярная концентрация NaCl снизу вверх: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3. Символы — данные [22], линии — уравнения в тексте

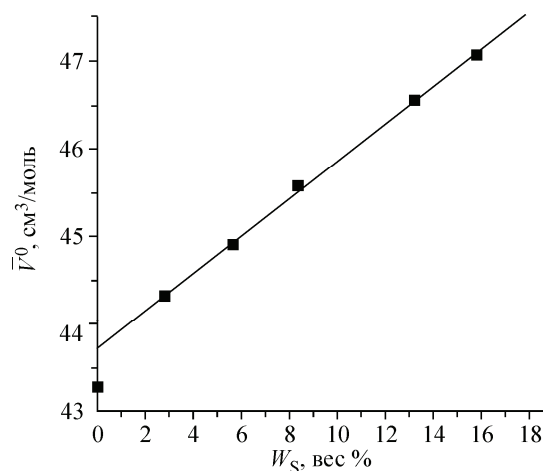


Рис. 2. Стандартные парциальные объемы глицина в водных растворах хлорида натрия. Линия — уравнение (4)

Ранее [2] было показано, что уравнение (2) с постоянным наклоном выполняется для растворов глицина в системе вода—мочевина в широком интервале концентраций неводного компонента.

Отметим, что точки для 2M раствора NaCl (светлые символы на рис. 1) очевидно завышены и эта концентрация исключена из дальнейшего анализа. На рис. 2 видно, что для пяти значений концентрации хлорида натрия (S) выполняется линейная зависимость

$$\bar{V}^0 = 43,72 \pm 0,05 + (0,213 \pm 0,005)W_S, \quad s = 0,05 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (4)$$

где W_S — вес. % соли*.

Обратим внимание, что точка для воды расположена заметно ниже, чем точка пересечения $43,72 \text{ см}^3/\text{моль}$, соответствующая уравнению (4). Небольшие добавки NaCl более эффективно увеличивают парциальный объем глицина. Ранее [2] линейная зависимость была получена для глицина в водных растворах мочевины (U), содержащих до 44 % неводного компонента (13*m* раствор)

$$\bar{V}^0 = 43,28 + 0,0863W_U. \quad (5)$$

Для расчетов по (1) нужно знать парциальные объемы воды \bar{V}_W в двухкомпонентном растворителе. Эти величины связаны с кажущимся объемом ϕ растворенного вещества известным соотношением

$$\bar{V}_W = V_W - m^2(\partial\phi/\partial m)/55,508, \quad (6)$$

где $V_W = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$ — объем воды при стандартной температуре.

Далее кажущиеся объемы NaCl для 0,2—5*m* раствора (41 значение ϕ [23—25]) воспроизведены в настоящей работе уравнением [26, 27], записанным для шкалы моляльности [28]

$$\phi = 16,578 \pm 0,007 + A_v m_S^{0,5} + (0,0432 \pm 0,0037)m_S, \quad s = 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (7)$$

где $A_v = 1,865$ — теоретический предельный наклон [28]**.

* Близкий к насыщенному 6*m* раствор NaCl является 26 %.

** Плотность является важной характеристикой растворов. В работе [22] плотность тройной системы вода—NaCl—глицин определена при $m(\text{Gly})$ до $\approx 0,5$ моль/кг растворителя и $M(\text{NaCl}) \leq 3$ моль/л (3,2*m* раствор). Уравнения (2), (4) и (7) позволяют с учетом известных соотношений найти плотность более концентрированных растворов.

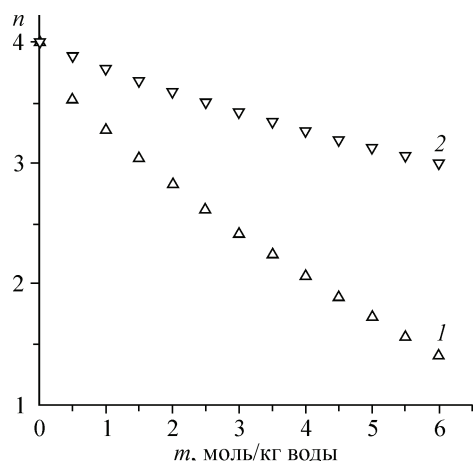


Рис. 3. Гидратные числа глицина в водных растворах хлорида натрия (1) или мочевины (2) в зависимости от концентрации неводного компонента

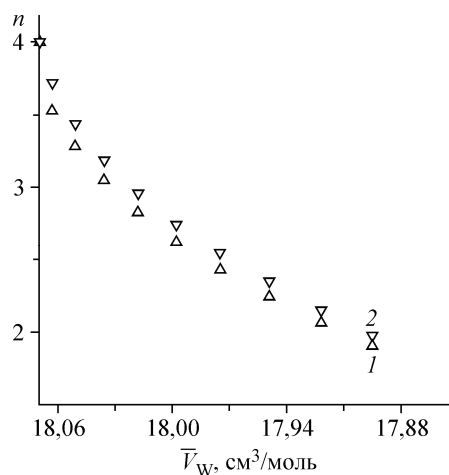


Рис. 4. Гидратные числа глицина в водных растворах хлорида натрия (1) или мочевины (2) в зависимости от парциального объема воды в двухкомпонентной системе

Из (6) и (7) получаем для системы вода—хлорид натрия

$$\bar{V}_W = 18,069 - (1680m_S^{1,5} + 77,8m_S^2) / 10^5. \quad (8)$$

Аналогичное уравнение можно записать для системы вода—мочевина [29]

$$\bar{V}_W = 18,069 - (467m_U^{1,5} - 61m_U^2) / 10^5. \quad (9)$$

Расчеты по уравнению (1) проводили для $V_{in} = 51,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ [2]. Значение $V_h = 15,914 \text{ см}^3/\text{моль}$ получено из данных для водного раствора глицина [2]: $\bar{V}^0 = 43,28 \text{ см}^3/\text{моль}$, $n = 4$, $\bar{V}_W = V_W = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Полученные результаты показаны на рис. 3*. В водном растворе хлорид натрия гидратирован сильнее, чем мочевина [31, 32], поэтому в солевом растворе имеет место более интенсивное обезвоживание глицина. Интересно отметить, что знак энтальпийного параметра ($h_{ij} < 0$) указывает [33] на взаимодействие притяжения глицина как с хлоридом натрия, так и с мочевиной, лишь несколько более сильное в случае NaCl^{**} .

Сопоставим теперь гидратные числа глицина в исследуемых системах при одинаковых парциальных объемах воды. Они показаны на рис. 4, а соответствующие концентрации сопоставлены в таблице. Отметим (см. таблицу), что в соответствии с уравнениями (8) и (9) парциальные объемы воды *монотонно уменьшаются* с ростом концентрации неводного компонента. Согласно [35, 36], вещества, для которых наблюдается минимум на зависимости $\phi(m)$, должны усиливать взаимодействия между молекулами воды, иначе говоря, стабилизировать ее структуру. Тогда (уравнение (6)) зависимость $\bar{V}_W(m)$ на начальном участке должна быть возрастающей функцией. Этого не наблюдается в случае NaCl и мочевины. Таким образом объемные свойства подтверждают характеристику указанных веществ как разрушителей структуры воды***. Сказанное справедливо и в отношении объемных характеристик водного раствора глицина

* Недавно [30] кажущиеся объемы NaCl были заново определены для 0,2—5*m* растворов. Уравнение [30] зависимости $\phi(m)$ приводит к значению \bar{V}_W для 6*m* раствора NaCl на 0,01 $\text{см}^3/\text{моль}$ меньше, чем уравнение (8). Гидратные числа глицина в этом случае различаются всего на 0,01.

** В водных растворах NaCl конечной концентрации имеет место образование различных ионных пар. В этом плане важные результаты получены в [34]. Авторы [34] нашли для 1*M* раствора NaCl , что доля ионов, ассоциированных в пары составляет: 0,243 для Na^+ в паре $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$, 0,219 для Na^+ или Cl^- в паре $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ и 0,099 для Cl^- в паре $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$. Приведены возможные структуры гидратированных пар.

*** В некоторых работах (см. ссылки в [20]) хлорид натрия отнесен к стабилизаторам структуры воды.

[20, 21]. Что касается данных на рис. 4, то очевидно, что гидратные числа глицина в системах вода—хлорид натрия и вода—мочевина, рассчитанные для одинаковых парциальных объемов воды, имеют весьма близкие значения (в таблице указаны отклонения от среднего значения). Таким образом предположение, сделанное в начале статьи, находит свое подтверждение. Может быть действительно мочевины в водном растворе ведет себя как "солеподобное" вещество [11]*, только для достижения соответствующего "солевого эффекта" требуется значительно более высокая ее концентрация (см. таблицу).

В обсуждаемом плане представляет также интерес сравнить изотонические (изопиестические) растворы хлорида натрия и мочевины. В таких растворах активность воды имеет одинаковые значения. Случайно или нет, но, согласно [37], насыщенному раствору мочевины (20*m*) соответствует изотонический 6,08*m* раствор NaCl, близкий к насыщенному (6,14*m*). Числа гидратации глицина для 20*m* раствора мочевины и 6,08*m* раствора NaCl равны 1,97 и 1,38 соответственно. Аналогичный результат расчеты дают и для изотонических растворов других концентраций. Таким образом раствор хлорида натрия производит более сильное обезвоживание глицина, чем изотонический ему раствор мочевины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королёв В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52. – С. 759 – 763.
2. Королёв В.П., Серебрякова А.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, № 6. – С. 1143 – 1147.
3. Kresheck G.C., Benjamin L. // J. Phys. Chem. – 1964. – 68. – P. 2476 – 2486.
4. Frank H.S., Franks F. // J. Chem. Phys. – 1968. – 48. – P. 4746 – 4757.
5. Hepler L.G. // Canad. J. Chem. – 1969. – 47. – P. 4613 – 4617.
6. Arakawa K., Takenaka N., Sasaki K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1970. – 43. – P. 636 – 641.
7. Spink C.H., Aucker M. // J. Phys. Chem. – 1970. – 74. – P. 1742 – 1747.
8. Barone G., Rizzo E., Vitagliano V. // J. Phys. Chem. – 1970. – 74. – P. 2230 – 2232.
9. Philip P.R., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. – 1973. – 77. – P. 3071 – 3077.
10. Leyendekkers J.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. – 1983. – 79. – P. 1123 – 1134.
11. Торьяник А.И., Тоналова Б.М. // Журн. структур. химии. – 1985. – 26. – С. 191 – 193.
12. Cascella C., Castronuovo G., Elia V. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans I. – 1989. – 85. – P. 3289 – 3299.
13. Ide M., Maeda Y., Kitano H. // J. Phys. Chem. – 1997. – 101. – P. 7022 – 7026.
14. Yan Z., Wang J., Liu W., Lu J. // Thermochim. Acta. – 1999. – 334. – P. 17 – 27.
15. Batchelor J.D., Olteanu A., Tripathy A., Pielak G.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – 126. – P. 1958 – 1961.
16. Королёв В.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51. – С. 509 – 517.
17. DiPaola G., Belleau B. // Canad. J. Chem. – 1978. – 56. – P. 1827 – 1831.
18. Ogawa T., Mizutani K., Yasuda M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – 57. – P. 2064 – 2068.
19. Bhat R., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. – 1985. – 89. – P. 1099 – 1105.
20. Lark B.S., Bala K., Singh S. // Indian J. Chem. – 1986. – 25A. – P. 534 – 537.
21. Soto A., Arce A., Khoshkbarchi M.K. // Biophys. Chem. – 1998. – 74. – P. 165 – 173.
22. Yuan Q., Li Z.-F., Wang B.-H. // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – 38. – P. 20 – 33.
23. Vaslow F. // J. Phys. Chem. – 1966. – 70. – P. 2286 – 2294.
24. Fortier J.-L., Leduc P.-A., Desnoyers J.E. // J. Sol. Chem. – 1974. – 3. – P. 323 – 349.
25. Gucker F.T., Stuble D., Hill D.J. // J. Chem. Thermodyn. – 1975. – 7. – P. 865 – 873.
26. Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Electrochem. – 1931. – 37. – S. 705 – 711.
27. Redlich O., Rosenfeld P. // Z. Phys. Chem. A. – 1931. – 155. – S. 65 – 74.

* См. также ссылки в [38, с. 125].

Параметры систем
вода—NaCl(S)—глицин и вода—мочевина(U)—глицин

m_S	\bar{V}_W	m_U	\bar{n}	$\delta n\%$
1	18,051	2,9	3,36	4,7
2	18,018	6,4	2,89	4,5
3	17,975	10,75	2,48	4,6
4	17,922	16,5	2,11	4,3
4,46	17,895	20	1,94	3,6

Примечание. \bar{V}_W в см³/моль, $\bar{n} = (n_S + n_U)/2$, $\delta n = 100(n_U - n_S)/\bar{n}$; $m_U = 20$ соответствует насыщенному раствору.

28. Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E. // *Canad. J. Chem.* – 1976. – **54**. – P. 2163 – 2183.
29. Королёв В.П. // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**, № 1. – С. 1119 – 1124.
30. Jáklí Gy. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – **39**. – P. 1589 – 1600.
31. Zavitsas A. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
32. Rösgen J., Pettitt B.M., Perkins J., Bolen D.W. // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – **108**. – P. 2048 – 2055.
33. Piekarski H., Nowicka B. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – **102**. – P. 31 – 36.
34. Degréve L., da Silva F.L.B. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **110**. – P. 3070 – 3078.
35. Wirth H.E. // *J. Phys. Chem.* – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
36. Armitage D.A., Blandamer M.J., Foster M.J. et al. // *Trans. Faraday Soc.* – 1968. – **64**. – P. 1193 – 1200.
37. Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1938. – **60**. – P. 3061 – 3070.
38. Иванов Е.В., Абросимов В.К. Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.