

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Jaka HORVAT

**VOLUMENSKA IN TRANSPORTNE LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN
ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**VOLUMETRIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF ALKALI
CYCLOHEXILSULFAMATES IN AQUEOUS SOLUTIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2007

Doktorska disertacija je zaključek Podiplomskega študija bioloških in biotehniških znanosti s področja živilstva. Naloga je bila opravljena na Katedri za kemijo Oddelka za živilstvo Biotehniške Fakultete Univerze v Ljubljani.

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete in sklepa Senata Univerze v Ljubljani z dne 14.2.2006, je bila za mentorico doktorske disertacije s področja živilstva imenovana prof. dr. Darja Rudan-Tasič.

Mentorica: prof. dr. Darja Rudan-Tasič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Doktorska disertacija je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Doktorand:

Jaka HORVAT

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dd
DK UDK 544.31/.33+544.35:664.162.8(043)=863
KG modelne raztopine sladil / cikloheksilsulfaminska kislina / ciklamati / alkalijske soli / vodne raztopine / fizikalnokemijske lastnosti / gostota / viskoznost / termodinamske funkcije / hidrationska števila / relativna sladkost
AV HORVAT, Jaka, univ. dipl. inž. živilske tehnologije
SA RUDAN-TASIČ, Darja (mentorica)
KZ Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, SLO
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo
LI 2007
IN VOLUMENSKÉ IN TRANSPORTNE LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV
TD doktorska disertacija s področja živilstva
OP XII, 88 s., 23 tab, 22 sl., 82 ref.
IJ SL
JI sl / en
AI Iz meritev gostot vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata pri 293,15, 298,15, 303,15, 313,15, 323,15 in 333,15 K, smo določili njene navidezne molske volumne. Izmerili smo tudi viskoznosti vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata, pri istih temperaturah, do 323,15 K. Iz navideznih molskih volumnov, določenih pri različnih temperaturah, smo izračunali navidezno molsko ekspanzibilnost. Pokazali smo, da limitna parcialna ionska molska ekspanzibilnost alkalijskih kovinskih kationov narašča z njihovimi ionskimi radiji. Relativno viskoznost smo analizirali in interpretirali z razširjeno *Jones-Dolejevo* relacijo. Ovrednotili smo viskoznostna koeficienta B in D , ionski koeficient viskoznosti B in njegovo odvisnost od temperature. Ionski koeficient viskoznosti B smo obravnavali na osnovi velikosti in oblike iona, in preučili njegov vpliv na strukturo vode. Z uporabo teoretičnega modela podanega po *Feakinsu s sod.* smo izračunali parcialne molske termodinamske funkcije aktivacije viskoznega toka topila in topljenca. Iz limitnih parcialnih molskih *Gibbsovih* prostih energij aktivacije viskoznega toka topljenca smo izračunali prispevke k aktivacijski energiji molekul topila v prehodnem stanju. Določili smo hidrationska števila in jih primerjali z znanimi vrednostmi iz literature. Pokazali smo nekatere korelacije med volumenskimi in transportnimi lastnostmi raztopin preiskovanih cikloheksilsulfamatov in njihovo relativno sladkostjo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 544.31/.33+544.35:664.162.8(043)=863
CX model sweetness solutions / cyclohexylsulphamic acid / cyclamates / alkalyum salt / aqueous solutions / physicochemical properties / density / viscosity / thermodynamic functions / hydratation numbers / relative sweetness
AU HORVAT, Jaka
AA RUDAN-TASIČ, Darja (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Food Science and Tehcnology
PY 2007
TI VOLUMETRIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF ALKALI CYCLOHEXILSULPHAMATES IN AQUEOUS SOLUTIONS
DT Doctoral dissertation
NO XII, 88 p., 23 tab, 22 fig., 82 ref.
LA SL
AL sl / en
AB The apparent molar volumes of rubidium and caesium cyclohexylsulfamates were determined from the density data of their aqueous solutions at 293,15, 298,15, 303,15, 313,15, 323,15 and 333,15 K, and the viscosities of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamates were measured at the same temperatures up to 323.15 K. From the apparent molar volume, determined at various temperatures, the apparent molar expansibility was calculated. It was shown that the limiting partial molar ionic expansibilities of the alkali-metal cations increase with their ionic radii. The relative viscosity data were analysed and interpreted in terms of the extended *Jones-Dole* equation. Viscosity coefficients *B* and *D* were evaluated; additionally, the ionic viscosity *B*-coefficient and its temperature derivative were analysed on the basis of the size and shape of the ion and its effect on the structure of water. The partial molar thermodynamic functions of activation for viscous flow of solute and solvent were calculated using the theoretical approach given by *Feakins et al.* From the limiting partial molar *Gibbs* free energy of activation of viscous flow of solute the contributions to the activation energy of solvent molecules in the transition state were calculated. The hydration numbers were determined and compared with available values in the literature. In addition, some correlation between the volumetric and transport properties of solutions of the investigated cyclohexylsulfamates and their relative sweetness was found.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	IX
KAZALO PRILOG	XI
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XI
1 UVOD	1
1.1 HIPOTEZE IN CILJI DOKTORSKE NALOGE	4
1.1.1 Namen dela	5
1.1.2 Delovne hipoteze	5
2 PREGLED OBJAV	6
3 MATERIAL IN METODE	8
3.1 SPOJINE	8
3.2 SINTEZA ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE	8
3.3 PRIPRAVA VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE	9
3.4 ANALIZA ČISTOSTI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE S POTENCIOMETRIČNO TITRACIJO	9
3.5 ANALIZA ČISTOSTI ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE Z IONSKIM IZMENJEVALCEM	12
3.6 ANALIZA ČISTOSTI ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE Z ELEMENTNO ANALIZO	13
3.7 DOLOČANJE GOSTOTE VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE	14
3.8 DOLOČANJE VISKOZNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE	15
3.8.1 Kalibracija viskozimetra	15
3.8.2 Merjenje viskoznosti vodnih raztopin alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline	16
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	17
4.1 VOLUMENSKJE LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV	17
4.1.1 Navidezni molski volumen topljenca	18

4.1.2 Navidezna molska ekspanzibilnost topljenca	31
4.2 TRANSPORTNE LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV	40
4.2.1 Koeficienti viskoznosti A , B in D	40
4.2.2 Termodinamske funkcije aktivacije viskoznega toka	57
4.2.3 Hidratacija alkalijskih cikloheksilsulfamatov	72
4.3 KORELACIJA MED VOLUMENSKIMI IN TRANSPORTNIMI LASTNOSTMI RAZTOPIN SLADIL TER NJIHOVO SLADKOSTJO	79
5 RAZPRAVA IN SKLEPI	87
6 POVZETEK	89
6.1 Summary	91
7 VIRI	93
ZAHVALA	101

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 3.1	Teoretični, $V_{\text{teoretični}}$ in dejanski volumen, V_{dejanski} boraksa, potreben za nevtralizacijo pri ionski izmenjavi eluiranih oksonijevih ionov.	13
Preglednica 3.2	C, H, N analiza preiskovanih alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline.	14
Preglednica 4.1.1	Odvisnost gostote vodnih raztopin, d rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata od molalne koncentracije m , v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.	19
Preglednica 4.1.2	Odvisnost navideznega molskega volumna, V_{Φ} vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata od molalne koncentracije topljenca, m in temperature.	20
Preglednica 4.1.3	<i>Debye-Hückel</i> -ov limitni naklon za navidezni molski volumen, A_v .	23
Preglednica 4.1.4	Vrednosti navideznega molskega volumna pri neskončnem razredčenju, V_{Φ}^0 in parametra B_v (vrednosti v oklepaju) relacije (4.1.3) za alkalijske cikloheksilsulfamate ter limitni parcialni molski ionski volumen cikloheksilsulfamatnega iona v vodni raztopini, $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ in v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.	24
Preglednica 4.1.5	Vrednosti koeficientov enačbe (4.1.4) za vodni raztopini rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.	27
Preglednica 4.1.6	Vrednosti konstant a_i v relaciji (4.1.10) in standardni pogrešek določitve, s .	32
Preglednica 4.1.7	Parcialna molska ionska ekspanzibilnost \bar{E}_{ion}^0 , kristalografski radij r in razmerje Z^2/r za alkalijske ione in cikloheksilsulfamatni ion v vodnih raztopinah pri temperaturi 298,15 K.	35
Preglednica 4.2.1	Viskoznost, η vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.	41
Preglednica 4.2.2	Vrednosti koeficientov viskoznosti A , B in D (relacija 4.2.1) vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata kot funkcija temperature.	45
Preglednica 4.2.3	Temperaturni koeficienti viskoznosti $\partial A/\partial T$, $\partial B/\partial T$ in $\partial D/\partial T$ vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.	47
Preglednica 4.2.4	Ionski koeficient viskoznosti, B_{ion} za rubidijev, cezijev in cikloheksilsulfamatni ion v vodnih raztopinah in temperaturnem območju od 293,15 K do 323,15 K.	50
Preglednica 4.2.5	Vrednosti B_{ion} , $2,5\bar{V}_{ion}^0$ in B_{st} ter njihovi temperaturni odvodi pri temperaturi 298,15 K za vodne raztopine litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega, cezijevega in cikloheksilsulfamatnega iona.	51

Preglednica 4.2.6	Vrednosti molskih parametrov aktivacije toka viskoznosti vode $\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$, $\Delta^{\#}\bar{S}_1^0$ in $\Delta^{\#}\bar{H}_1^0$ v temperaturnem območju od 293,15K do 323,15 K.	61
Preglednica 4.2.7	Limitne vrednosti <i>Gibbsove</i> molske proste energije aktivacije viskoznega toka litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 323,15 K.	61
Preglednica 4.2.8	Vrednosti empiričnih konstant a_0 , a_1 in a_2 za izračun $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ (rel. 4.2.5), $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ (rel. 4.2.20) in $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ (rel. 4.2.21) za vodne raztopine alkalijskih cikloheksilsulfamatov v temperaturnem področju od 293,15 K do 323,15 K.	62
Preglednica 4.2.9	Prispevki topljenca k aktivaciji toka viskoznosti pri 298,15 K: parcialna molska <i>Gibbsova</i> prosta energija, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, entropija, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$, entalpija, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$, <i>Gibbsova</i> prosta energija aktivacije prevodnosti, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$ in prispevek topljenca k prosti energiji aktivacije molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$.	65
Preglednica 4.2.10	<i>Gibbsova</i> prosta energija aktivacije prevodnosti natrijevih in cikloheksilsulfamatnih ionov, $\Delta^{\#}\bar{G}_{Na^+}^0$ in $\Delta^{\#}\bar{G}_{Cy^-}^0$, prevodnosti natrijevega cikloheksilsulfamata, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$, <i>Gibbsova</i> prosta energija aktivacije toka viskoznosti topljenca, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ ter prispevek topljenca k aktivacijski energiji molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$ v preiskovanem temperaturnem območju.	70
Preglednica 4.2.11	Molski volumen hidratizirane soli cikloheksilsulfaminske kisline, \bar{V}_n^0 in hidrationsko število, n_h alkalijskih cikloheksilsulfamatov v temperaturnem področju od 293,15 K do 323,15 K.	74
Preglednica 4.2.12	Povprečna hidrationska števila, n_h alkalijskih ionov pri temperaturi 298,15 K.	78
Preglednica 4.2.13	Ionska <i>Gibbsova</i> prosta energija aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{G}_i^0$, alkalijskih kationov ter cikloheksilsulfamatnega iona pri temperaturi 298,15K.	78
Preglednica 4.3.1	Odvisnost osnovnega okusa spojine od njenega navideznega specifičnega volumna, \bar{v}_2^0 (Shamil in sod., 1987).	79
Preglednica 4.3.2	Navidezni specifični volumen topljenca, \bar{v}_2^0 limitni parcialni molski volumen topljenca, \bar{V}_2^0 , koeficient viskoznosti B , prispevek zaradi interakcij topljenec-topilo, B_{solv} oziroma delež omenjenega prispevka, B_{solv} / B za preiskovane cikloheksil-sulfamate ter nekatera dodatna sladila pri temperaturi 298,15 K.	83

KAZALO SLIK

Slika 1.1	Tridimenzionalna struktura homodimera receptorja T1R3. (Margolskee, 2002).	2
Slika 1.2	AH-B-X mesta v ciklamatih (Spillane, 1993).	3
Slika 1.3	Model vezave aspartama na receptor T1R3. (Morini in sod., 2005).	4
Slika 3.3	Potenciometrična titracija vodne raztopine cikloheksilsulfaminske kisline z vodno raztopino boraksa (prva določitev).	11
Slika 3.4	Prvi odvod z maksimumom potenciometrične titracije vodne raztopine cikloheksil-sulfaminske kisline z vodno raztopino boraksa (prva določitev).	12
Slika 4.1.1	Odvisnost razlike $V_{\phi} - A_{\nu}m^{1/2}$ od molalne koncentracije, m za vodno raztopino rubidijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.	23
Slika 4.1.2	Odvisnost limitne vrednosti navideznega molskega volumna alkalijskih cikloheksilsulfamatov, V_F^0 od tretje potence ionskega radija kationa, r^3 pri temperaturi 298,15 K; 1 – litijev, 2 – natrijev, 3 – kalijev, 4 – rubidijev in 5 – cezijev cikloheksilsulfamat.	26
Slika 4.1.3	Kristalografska struktura cikloheksilsulfamatnega iona (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004).	31
Slika 4.1.4	Odvisnost navidezne molske ekspanzibilnosti vodnih raztopin alkalijskih cikloheksilsulfamatov, ϕ_E od kvadratnega korena iz molalne koncentracije topljenca, $m^{1/2}$ pri temperaturi 298,15 K.	33
Slika 4.1.5	Odvisnost parcialne molske ionske ekspanzibilnosti alkalijskih ionov, \bar{E}_{ion}^0 od razmerja Z^2 / r pri temperaturi 298,15 K.	36
Slika 4.1.6	Hidratacijski model za ione v raztopini (Frank in Wen, 1957).	38
Slika 4.1.7	Odvisnost koeficienta prostorninskega raztezka, α vodnih raztopin alkalijskih cikloheksilsulfamatov od kvadrane korena iz molalne koncentracije topljenca, $c^{1/2}$ pri temperaturi 298,15 K.	39
Slika 4.2.1	Odvisnost izraza $\frac{h_r - 1 - Ac^{1/2}}{c}$ od molarne koncentracije, c za vodne raztopine natrijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.	44
Slika 4.2.2	Odvisnost koeficienta viskoznosti A alkalijskih cikloheksilsulfamatov od ionskega radija kationa, r pri temperaturi 298,15 K.	46
Slika 4.2.3	Odvisnost temperaturnega koeficienta viskoznosti $\partial A / \partial T$ od ionskega radija, r alkalijskih kationov pri temperaturi 298,15 K.	48
Slika 4.2.4	Odvisnost koeficienta viskoznosti D alkalijskih cikloheksilsulfamatov od ionskega radija kationa, r pri temperaturi 298,15 K.	56
Slika 4.2.5	Odvisnost koeficienta viskoznosti D od temperature za natrijev cikloheksilsulfamat v vodni raztopini.	57
Slika 4.2.6	Odvisnost limitne <i>Gibbsove</i> proste energije aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#} \bar{G}_2^0$ od temperature za raztopino natrijevega cikloheksilsulfamata.	63

- Slika 4.2.7** Odvisnost limitne *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ od recipročne vrednosti kristalografskega radiona kationa, r^{-1} za alkalijske cikloheksilsulfamate (○) 1 – LiCy, 2 – NaCy, 3 – KCy, 4 – RbCy, 5 – CsCy in alkalijske kloride (●) 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – RbCl, 5 – CsCl pri temperaturi 298,15 K. 66
- Slika 4.2.8** Limitna *Gibbsova* prosta energija aktivacije toka viskoznosti za natrijev cikloheksilsulfamat, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ in prispevek topljenca k aktivacijski energiji molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$ ter topljenca, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2\rightarrow 2')$ v prehodnem stanju, v odvisnosti od temperature. 72
- Slika 4.2.9** Odvisnost reducirane viskoznosti η_{red} , od specifične viskoznosti η_{sp} , za vodne raztopine natrijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline pri temperaturi 298,15K. 75
- Slika 4.2.10** Odvisnost hidratacijskega števila, n_h od temperature za vodno raztopino natrijevega cikloheksilsulfamata. 76
- Slika 4.3.1** Odnos med hidratacijskim številom, n_h in navideznim molskim volumnom, \bar{V}_2^0 za testne substance sladko-grenkega okusa (●) (Parke in sod., 1999a) ter za preiskovane cikloheksilsulfamate (○). 86

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

α / K^{-1}	koeficient prostorninskega raztezka raztopine
α_0 / K^{-1}	koeficient prostorninskega raztezka topila
$\Delta^\# \bar{G}_1^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	limitna Gibbsova prosta energija aktivacije viskoznega toka topila
$\Delta^\# \bar{G}_2^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	limitna Gibbsova prosta energija aktivacije viskoznega toka topljenca
$\Delta^\# \bar{G}_{2,i}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	limitna Gibbsova prosta energija aktivacije viskoznega toka iona
$\Delta^\# \bar{H}_1^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	limitna molska entalpija aktivacije toka viskoznosti čistega topila pri določeni temperaturi
$\Delta^\# \bar{H}_2^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	limitna molska entalpija aktivacije viskoznega toka topljenca
$\Delta^\# \bar{S}_1^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	limitna molska entropija aktivacije toka viskoznosti vode
$\Delta^\# \bar{S}_2^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	limitna molska entropija aktivacije viskoznega toka topljenca
ϵ_0	dielektrična konstanta vode
$\phi_E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	navidezna molska ekspanzibilnost topljenca
$\phi_E^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	navidezna molska ekspanzibilnost topljenca pri neskončnem razredčenju
η / cP	viskoznost
η_0 / cP	viskoznost vode
η_r	relativna viskoznost
η_{sp}	specifična viskoznost raztopine
$\lambda^0 / \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	molska prevodnost ionov pri neskončnem razredčenju
ν	koeficient za elektrolite iz enačbe (3.2.14)
$A / (\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$	koeficient viskoznosti
A_* $/ \text{cP}(\text{cm}^2 \text{S mol}^{-1}) \text{K}^{1/2} (\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$	konstanta enačbe (3.2.2)
a_0, a_1 in a_2	empirične konstante relacij (3.1.10), (3.2.5), (3.2.20) in (3.2.22)

$A_E / \text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1,5} \text{K}^{-1}$	$(\partial A_v / \partial T)_p$
$A_v / \text{cm}^3 \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2}$	<i>Debye-Hückelov</i> limitni naklon za navidezni molski volumen
$B_i / (\text{mol L}^{-1})^{-1}$	ionski koeficient viskoznosti, interakcijski parameter iz <i>Jones-Dolejeve</i> relacije (3.2.1)
$B / \text{cm}^3 \text{Å mol}^{-1}$	konstanta iz <i>Drude-Nernstove</i> relacije (3.1.8)
$B_v / \text{cm}^3 \text{kg mol}^{-2}$	<i>Debye-Hückelova</i> empirična konstanta
$c / \text{mol L}^{-1}$	molarna koncentracija
$C / \text{m}^2 \text{s}^{-2}$	empirična konstanta relacije (2.4)
$D / (\text{mol L}^{-1})^{-2}$	koeficient viskoznosti, interakcijski parameter iz <i>Jones-Dolejeve</i> relacije (3.2.1)
$d / \text{g cm}^{-3}$	gostota raztopine
$d_0 / \text{g cm}^{-3}$	gostota vode
$d_{\text{eksp}} / \text{g cm}^{-3}$	eksperimentalno določene vrednosti gostote
$d_{\text{rač}} / \text{g cm}^{-3}$	izračunane vrednosti gostote
$D_v / \text{cm}^3 \text{kg}^{3/2} \text{mol}^{-1/2}$	<i>Debye-Hückelova</i> empirična konstanta
$E / \text{m}^2 \text{s}$	empirična konstanta relacije (2.4)
$\bar{E}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	limitno parcialno molska ionska ekspanzibilnost
$\bar{E}_{\text{ion}}^0 / \text{L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	limitna parcialna molska ionska ekspanzibilnost
f	funkcija odvisna od molske prevodnosti ionov pri neskončnem razredčenju
F	razredčitveni faktor
h / Js	Planckova konstanta
K_A	konstanta asociacije
$m / \text{mol kg}^{-1}$	molalna koncentracija
$M_2 / \text{g mol}^{-1}$	molska masa topljenca
n	število meritev
N_A / mol^{-1}	<i>Avogadrovo</i> število
n_h	hidratacijsko število

r	korelacijski koeficient
$r / \text{Å}$	kristalografski ionski radij
$R / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	splošna plinska konstanta
RS	relativna sladkost
s	standardna deviacija
SD	standardna napaka določitve
t / s	pretočni čas
t_0 / s	pretočni čas vode
T / K	absolutna temperatura
T_0 / K	298,15 K
V / cm^3	volumen
$v / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	specifični volumen raztopine
$v_0 / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	specifični volumen topila
$\bar{v}_2^0 / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	navidezni specifični volumen
$\bar{V}_2^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	limitni parcialni molski volumen topljenca pri neskončnem razredčenju
$V_\Phi / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	navidezni molski volumen topljenca
$V_F^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	navidezni molski volumen elektrolitskega topljenca pri neskončnem razredčenju
$\bar{V}_\eta^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	molski volumen hidratiziranega topljenca
$w / \%$	masni delež topljenca
z	naboj iona
Z	valenca iona

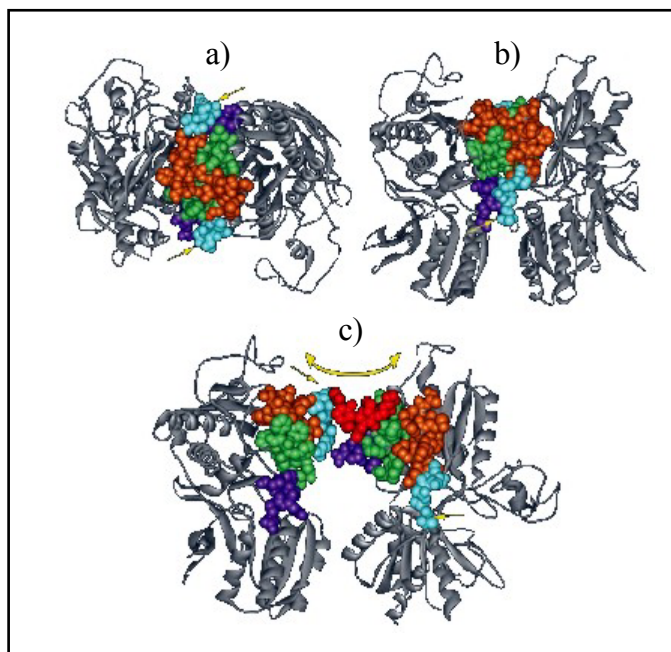
1 UVOD

Z oznako ciklamati označujemo cikloheksilsulfaminsko kislino in njene soli. Uveljavili so se kot nekalorična intenzivna umetna sladila. Na živilskem področju je dovoljena uporaba cikloheksilsulfaminske kisline, natrijevega cikloheksilsulfamata in kalcijevega cikloheksilsulfamata. Odkriti so bili leta 1937 in so registrirani v petdesetih državah sveta, razen v ZDA, kljub temu da je FDA leta 1984 ovrгла sume o njihovi kancerogenosti.

Aktualni trendi v živilski industriji in prehranskem področju hitro in vzajno nadomeščajo sladkor, kot primarno sladilo, z umetnimi sladili. Umetna sladila so prehransko primernejša, saj so nizkokalorična oz. nekalorična; so tudi ekonomsko ugodna, saj so cenejša od sladkorja in omogočajo enostavnejšo tehnologijo; ne nazadnje so tudi senzorično zanimiva, ker ponujajo mnogo različnih odtenkov sladkega okusa.

Sladek okus zaznavamo na jeziku in ustnem nebu, z okuševalnimi mešički. V stenah okuševalnih mešičkov se nahajajo okuševalne brbončice. Receptorske celice v okuševalnih brbončicah imajo G proteinske receptorje za zaznavanje okusa (Lindemann, 1996). Okus zaznavajo G proteinski receptorji iz skupin T1R in T2R (Chandrashekar in sod., 2000) (Hoon in sod., 1999). Receptorji T2R sesalcev zaznavajo grenak okus (Chandrashekar in sod., 2000) (Matsunami in sod., 2000) in receptorji T1R sladek okus (Nelson in sod., 2001). T1R receptorji se pojavljajo v 30 % receptorskih celic vseh tipov okuševalnih brbončic (Kitagawa in sod., 2001; Montmayeur in sod., 2001). V receptorskih celicah brbončic na korenu in ob strani jezika ter ustnega neba se skupaj nahajata receptorja T1R3 in T1R2, v receptorskih celicah brbončic na konici jezika in delno ustnega neba pa T1R3 in T1R1 (Nelson in sod., 2001). Tako lahko ločimo glavna tipa okuševalnih celic: na T1R1+3 okuševalne celice, ki zaznavajo aminokislino in umami okus (Nelson in sod., 2001; Li in sod., 2002) ter na T1R2+3 okuševalne celice, ki zaznavajo saharozo, glukozo, saharin in kalijev acesulfam (Li in sod., 2002). Prenos signala iz okuševalnih celic na jeziku v okuševalno središče v možganih poteka preko dveh ganglijev. Ganglija ločeno oživčujeta jezik, eden prednji del, drugi pa zadnji del, zato lahko sklepamo, da okuševalne celice pošiljajo dva ločena signala (Scott, 2004). Receptor T1R3 je prikazan na sliki 1.1.

Fizikalnokemijske lastnosti sladil in vodnih raztopin sladil so pomembne v procesu kemorepcije sladkega okusa. Molekulo sladila orientirajo in prenašajo do receptorja vodne molekule, zato je okus zaznaven le pri molekulah, topnih v vodi. Po raztopitvi se molekule obdajo z molekulami vode, značilno hidratacijo sooblikujeta velikost in oblika molekul topljenca (Franks, 1987).

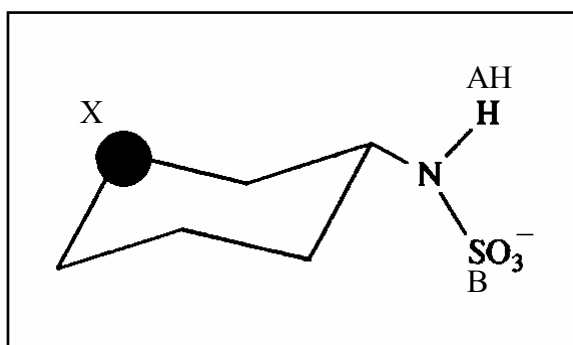


Slika 1.1 Tridimenzionalna struktura homodimernega receptorja T1R3; a) – pogled od zgoraj proti membrani celice, b) – pogled od strani in c) odprt homodimer T1R3, na katerega je vezana molekula sladila (Margolskee, 2002).

Figure 1.1 Three-dimensional structure of homodimer receptor T1R3; a) – from the top toward the cell membrane, b) – side view and c) open homodimer T1R3, bound to a molecule of sweetener (Margolskee, 2002).

Kemorepcija sladkosti poteče v treh fazah (Birch, 1996). V prvi fazi hidratirana molekula sladila preide do receptorja, nanjo vplivajo volumenske in transportne lastnosti raztopine. V drugi fazi stereokemično prileganje molekule aktivira receptor. Na aktivacijo receptorja vpliva razmerje med hidrofilnimi in hidrofobnimi deli molekule preko tvorbe vodikovih vezi po teoriji AH-B (Shallenberger in Acree, 1967) ter geometrija molekule. Teorija AH-B predlaga,

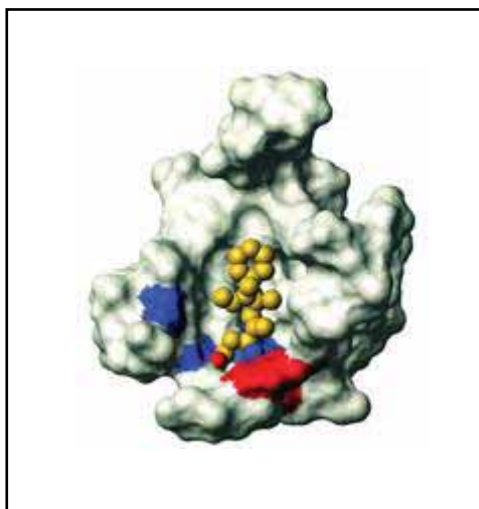
da skupini AH in B na sladilu, oddaljeni med 2,5 in 4 Å, porušita obstoječe vezi in tvorita dve novi vodikovi vezi s komplementarnim parom AH-B na receptorju. Na nasprotni strani para AH-B se v oddaljenosti 3,5 do 5,5 Å po *Kieru* (1972), nahaja še tretje, tj. hidrofobno mesto X; molekula sladila mora torej ustrezati t.i. *Kierovemu* trikotniku. Kasneje je bilo predlaganih vsaj še pet mest vezave (Tinti in Nofre, 1991), ki različno vplivajo na zaznavo sladkosti. V tretji fazi kemorepcije vsekakor poteče zaznava, depolarizacija membrane sproži bioelektrični impulz. Trajanje in jakost sladkega okusa naraščata s hidrofobnostjo mesta X (Setser, 1993). Na sliki 1.2 je prikazan sistem AH-B-X za ciklamate. Model vezave molekule sladila aspartama na receptor, kot ga predlaga teorija AH-B pa prikazuje slika 1.3.



Slika 1.2 AH-B-X mesta v ciklamatih (Spillane, 1993).

Figure 1.2 AH-B-X sites in cyclamates (Spillane, 1993).

Strukturne lastnosti sladil vplivajo na hidrofилnost in hidrofobnost topljencev, njihove medsebojne interakcije ter interakcije z molekulami topila pa na urejenost strukture topila, na mobilnost vode in s tem posledično na okus topljenca (Spillane in sod., 1993).



Slika 1.3 Model vezave aspartama na receptor T1R3. (●) – molekula aspartama, (●) – komplementarno AH-mesto, (●) – komplementarno B-mesto (Morini in sod., 2005).

Figure 1.3 Model of aspartame bonding on receptor T1R3. (●) – aspartame molecule, (●) – complementary AH-site, (●) – complementary B-site (Morini et al., 2005).

1.1 CILJI IN HIPOTEZE DOKTORSKE NALOGE

Idealno sladilo naj bi imelo sladkost podobno kakor saharoza, brez priokusov in z ustreznim profilom zaznave. Idealnega sladila še ne poznamo, vendar s preučevanjem nekaterih lastnosti raztopin sladil pridobivamo podatke o strukturnih in fizikalnokemijskih parametrih, ki jim mora sladilo ustrezati, istočasno pa tudi o parametrih, ki vplivajo na različne odtenke okusa.

1.1.1 Namen dela

Namen oz. glavni cilji doktorskega dela so bili:

- sintetizirati vrsto alkalijskih soli iz komercialno dostopne cikloheksilsulfaminske kisline in ustreznih hidroksidov;
- določiti volumenske in transportne lastnosti alkalijskih cikloheksilsulfamatov, ki doslej še niso bile preučene;
- iz volumenskih in transportnih lastnosti preiskovanih cikloheksilsulfamatov določiti nekatere termodinamske parametre, ki so pomembni v procesu kemorepcije sladil;
- ugotoviti vpliv narave in velikosti kationa ter aniona na termodinamske parametre, povezane s kemorepcijo elektrolitskega tipa sladila.

1.1.2 Delovne hipoteze

Proučevanje fizikalnokemijskih lastnosti vodnih raztopin sladil podaja podatke o obnašanju molekul ali ionov topljenca v vodi in ugotavljanje parametrov, ki definirajo senzorične lastnosti sladila. V literaturi je veliko podatkov o fizikalnokemijskih lastnostih sladkorjev, praktično nič pa ni tovrstnih podatkov o nekaloričnih sladilih. V okviru doktorskega dela sem izhajal iz naslednjih predpostavk:

- da izbrane, dokaj preproste eksperimentalne tehnike (merjenje gostote in viskoznosti raztopine) lahko ponudijo informacije o efektivni velikosti hidratizirane molekule sladila, oziroma ionov sladila;
- da je možno poiskati določeno stopnjo korelacije med volumenskimi in transportnimi lastnostmi ter sladkostjo preiskovanih soli cikloheksilsulfaminske kisline;
- da je možno določiti jakost medmolekulskih oz. medionskih sil, ki vplivajo na senzorične lastnosti sladil;
- da bodo rezultati raziskav preiskovanih cikloheksilsulfamatov primerljivi z razpoložljivimi podatki iz literature.

2 PREGLED OBJAV

Ugotovitev več avtorjev je, da so cikloheksilsulfamati zaradi svojih senzoričnih lastnosti zanimivi za živilsko industrijo (Bopp in Price, 1991; Greenby, 1991; Dubois, 1992; Lawrence, 2003). Vendar pa je podatkov o fizikalnokemijskih lastnostih cikloheksilsulfaminske kisline in njenih soleh relativno malo (Klofutar in sod., 1999; Klofutar in sod., 2007). V obstoječi literaturi so avtorji raziskovali tiste fizikalnokemijske lastnosti raztopin cikloheksilsulfaminske kisline in njenih soli, ki dajejo vpogled v interakcije v raztopini, katere so pomembne v procesu kemorepcije sladila.

Okušanje je zaznava, mogoča le pri snoveh, ki so topne v vodi. Hidratacija molekul oz. ionov sladila je odvisna od volumenskih in transportnih lastnosti raztopine (Mathlouthi in sod. 1993). V literaturi najdemo nekaj podatkov za specifične volumne različnih spojin (med njimi so tudi nekateri ciklamati), vendar določenih le pri 293,15 K in 298,15 K (Shamil in sod., 1987; Birch in Shamil, 1988; Spillane in sod., 1992; Mathlouthi in sod., 1993; Birch, 1994; Birch in sod., 1996; Chavez in Birch, 1997; Parke in sod., 1997; Mathlouthi in Hutteau, 1999; Parke in Birch, 1999; Birch, 2002; Birch in sod., 2004; Rudan-Tasič in Klofutar, 2004).

Transportne lastnosti vodnih raztopin (viskoznost, elektrolitska prevodnost) posredujejo nekatere informacije, ki jih ne dobimo z merjenjem volumnov, jih pa potrebujemo za razlago dinamike sladila na receptorjih za okus. Posamezni avtorji so v okviru transportnih lastnosti (viskoznost) namenjali pozornost npr. koeficientu viskoznosti B (merilo za obseg hidratacije topljenca v gibanju) in lastni viskoznosti, vendar le pri temperaturah 293,15 K in 298,15 K (Shamil in sod., 1988; Klofutar in sod., 1989; Klofutar in sod., 1993; Mathlouthi in sod., 1993; Mathlouthi in sod., 1996; Chavez in Birch, 1997; Parke in sod., 1997; Hutteau in Mathlouthi, 1998; Hutteau in sod., 1998; Birch, 2002; Rudan-Tasič in sod., 2004). Novejše študije električne prevodnosti vodnih raztopin nekaterih sintetičnih sladil – tudi alkalijskih cikloheksilsulfamatov, so pokazale zanemarljiv delež ionskih parov v razredčenih raztopinah in s tem potrdile predvsem pomen interakcij topljenec-topilo v procesu kemorepcije omenjenih sladil (Rudan-Tasič in sod., 2005; Rudan-Tasič in sod., 2006).

Meritve kompresibilnosti vodnih raztopin sladil kažejo razlike v specifični hidrataciji topljencev kot posledici različnih interakcij v prvih dveh plasteh topila okoli molekule oz. ionov topljenca. Literaturni viri iz tega področja so skopi, zlasti na področju cikloheksilsulfamatov (Birch in sod., 1997; Parke in Birch, 1999; Birch, 2002; Birch in sod., 2004). Meritve ekspanzibilnosti vodnih raztopin sladil so prav tako redke (Zupančič, 2004); enako velja za meritve osmotskih koeficientov (Markič, 2005). Podatki o meritvah površinske napetosti vodnih raztopin sladil so v literaturi še posebej skopi (Mathlouthi in sod., 1993). Nekaj podatkov o interakcijah oz. atomskih skupinah v molekulah ali ionih različnih topljencev (vključno z natrijevim cikloheksilsulfatom), ki sooblikujejo vodikove vezi z receptorji okusa, je objavljenih na področju spektroskopskih merjenj, IR in Ramanske spektroskopije (Mathlouthi s sod., 1993).

Molekula sladila mora imeti, poleg optimalnega volumna in oblike, ki sta potrebna za vključevanje v strukturo vode, tudi ustrezno geometrijo, ki omogoča stereokemično prilagajanje molekule sladila receptorju, da pride do vezave. Zadnja faza – vezava, je ključna za trajanje in intenzivnost okusa. Odvisna je od razmerja med hidrofilnim in hidrofobnim strukturnim delom v molekuli ali ionih sladila. Zato so nekateri avtorji že ugotavljali vpliv posameznih strukturnih elementov na senzorične lastnosti (Mathlouthi, 1984; Tinti in Nofre, 1991; Spillane in sod., 1996; Eggers in sod., 2000). Pri sulfamatih je npr. pomembna velikost in oblika cikloalkilnega radikala (obročja), v obroču prisotni heteroatom, dolžina in razvejanost alifatskega alkilnega radikala, itd. (Spillane, 1993).

Korelacije omenjenih fizikalnokemijskih parametrov z okusom (sladkostjo, intenziteto, trajanjem zaznave) najdemo v omejenem obsegu tudi za nekatere binarne zmesi sladil (Birch in Shamil, 1988; Hutteau in sod., 1998; Parke in sod., 1999b). Tu je zlasti pomembno sinergistično delovanje natrijevega cikloheksilsulfamata v kombinaciji s saharinom (Schiffman in sod., 1995; Schiffman in sod., 2000).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 SPOJINE

V eksperimentalnem delu sem uporabil komercialno dostopno cikloheksilsulfaminsko kislino (HCy) proizvajalca SIGMA, s čistočo 99,9 %, in molsko maso $179,23 \text{ g mol}^{-1}$ ter komercialno dostopen natrijev cikloheksilsulfamat (NaCy) proizvajalca SIGMA, s čistočo 99,9 % in molsko maso $201,22 \text{ g mol}^{-1}$. Za sintezo cezijeve in rubidijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline (CsCy in RbCy) sem uporabil 50 % vodno raztopino cezijevega hidroksida (CsOH) (molska masa $149,91 \text{ g mol}^{-1}$) in rubidijevega hidroksida (RbOH) (molska masa $102,48 \text{ g mol}^{-1}$), proizvajalca ALDRICH, z 99,9 % čistostjo. Uporabil sem tudi litijev in kalijev cikloheksilsulfamat (LiCy in KCy), predhodno sintetiziran v laboratorju Katedre za kemijo.

Za določanje čistosti cikloheksilsulfaminske kisline in njenih soli alkalijskih kovin sem uporabil s prekristalizacijo očiščen, komercialno dosegljiv, natrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) proizvajalca MERCK, z molsko maso $381,37 \text{ g mol}^{-1}$. Čistost cikloheksilsulfaminske kisline sem določil s potenciometrično titracijo z natrijevim tetraboratom kot primarnim standardom, čistost soli sem določil z ionsko izmenjavo in titracijo z natrijevim tetraboratom ob uporabi indikatorja metilrdeče; čistost soli je bila preverjena tudi z elementno C, H, N analizo.

3.2 SINTEZA ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE

V čaši sem pripravil ustrezno količino izbranega alkalijskega hidroksida, z bireto dodajal 0,1 molaro vodno raztopino cikloheksilsulfaminske kisline in spremljal spremembo vrednosti pH s pH-metrom ISKRA MA 5705. Titracijo sem končal pri vrednosti $\text{pH} = 6,2$. Vse sintetizirane soli so v vodi topne. Vodo sem odparil na rotavaporju BUCHI, s postopnim zniževanjem tlaka pri temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Izkristalizirane soli sem pod vakuumom posušil v eksikatorju nad fosforjevim pentoksidom (P_2O_5) in jih tako tudi hranil. Vse soli so bele barve, praškaste konsistence in močno higroskopične.

3.3 PRIPRAVA VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSIL-SULFAMINSKE KISLINE

Različno koncentrirane vodne raztopine alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline v koncentracijskem območju od $0,005 \text{ mol kg}^{-1}$ do $0,25 \text{ mol kg}^{-1}$ sem pripravil s tehtanjem topljenca in topila pri sobni temperaturi. Pri delu sem uporabil tehtnico Mettler Toledo AT201 z natančnostjo $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ in steklovino proizvajalca Duran. Vodne raztopine sem pripravljaj z dvakrat destilirano vodo, ki sem jo tik pred uporabo še prekuhal.

Komercialno dosegljiv natrijev tetraborat sem pred uporabo očistil s prekristalizacijo. Za določanje molarne koncentracije oksonijevih ionov, ki so se iz kolone eluirali pri ionski izmenjavi z alkalijskimi solmi cikloheksilsulfaminske kisline, sem pripravil vodno raztopino boraksa ustrezne molarne koncentracije, s katero sem izvedel titracije in z njimi določil čistost vzorcev.

3.4 ANALIZA ČISTOSTI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE S POTENCIOMETRIČNO TITRACIJO

Nevtralizacijo natrijevega tetraborata s cikloheksilsulfaminsko kislino ponazarja enačba



Iz enačbe (3.1) je razvidno, da sta za nevtralizacijo 1 mola natrijevega tetraborata potrebna 2 mola oksonijevih ionov; t.j. dva mola cikloheksilsulfaminske kisline.

Titracijo cikloheksilsulfaminske kisline z raztopino natrijevega tetraborata sem izvedel v zunanji reaktorski posodi avtomatske birete, pri sobni temperaturi, kjer sem zasledoval spremembo pH, od volumna dodane vodne raztopine natrijevega tetraborata. Vrednost pH preiskovanih vodnih raztopin cikloheksilsulfaminske kisline sem določil z avtomatsko bireto 718 STAT Titrino (Methrom) s pH-elektrodo Pt1000/B/2/3M KCl (6.025.700), pri sobni temperaturi, z natančnostjo $\pm 0,002 \text{ ml}$ in $\text{pH} \pm 0,01$. Izvedel sem tri paralelne titracije. Primer titracijskih podatkov je prikazan na slikah 3.3 in 3.4.

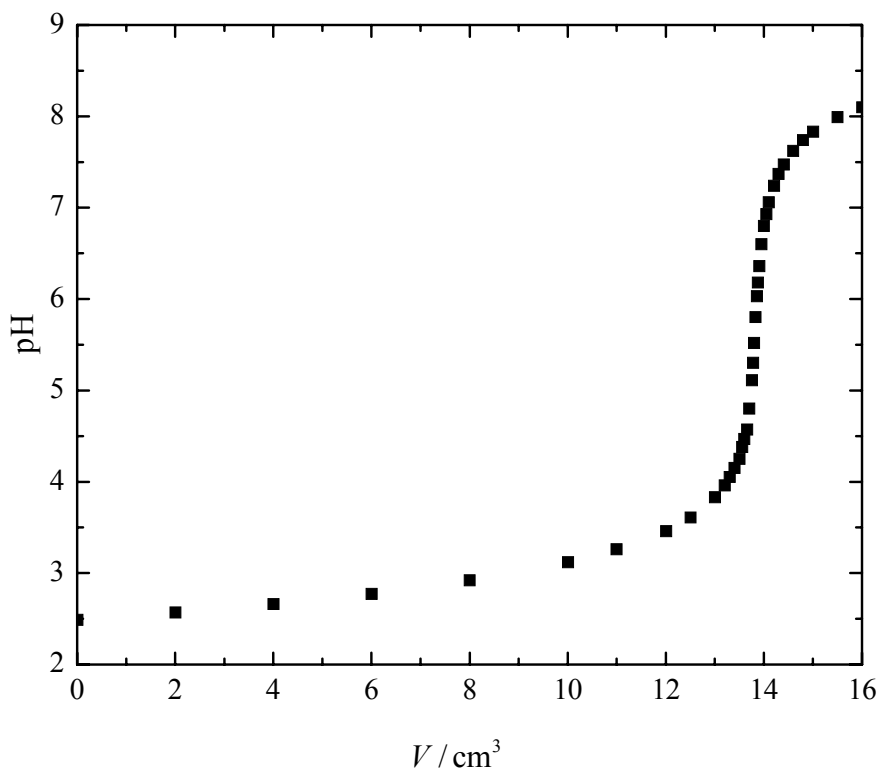
Volumen natrijevega tetraborata, ki je potreben za popolno nevtralizacijo odtehte cikloheksilsulfaminske kisline sem izračunal z relacijo

$$V_{\text{teoretični}} = \frac{m_{\text{HCy}} \times M_{\text{Na tetraborata}} \times V_{\text{Na tetraborata}}}{2 \times M_{\text{HCy}} \times m_{\text{Na tetraborata}} \times F} \quad (3.2)$$

v kateri pomenijo: $V_{\text{teoretični}}$ potrebni volumen natrijevega tetraborata za nevtralizacijo odtehte kisline, M_{HCy} (179,2336 g mol⁻¹) in m_{HCy} , molsko maso in odtehtano maso cikloheksilsulfaminske kisline, $m_{\text{Na tetraborata}}$, $M_{\text{Na tetraborata}}$ (381,36734 g mol⁻¹) in $V_{\text{Na tetraborata}}$ odtehtano maso, molsko maso in volumen pripravljene natrijevega tetraborata (1 L), ter F razredčitveni faktor.

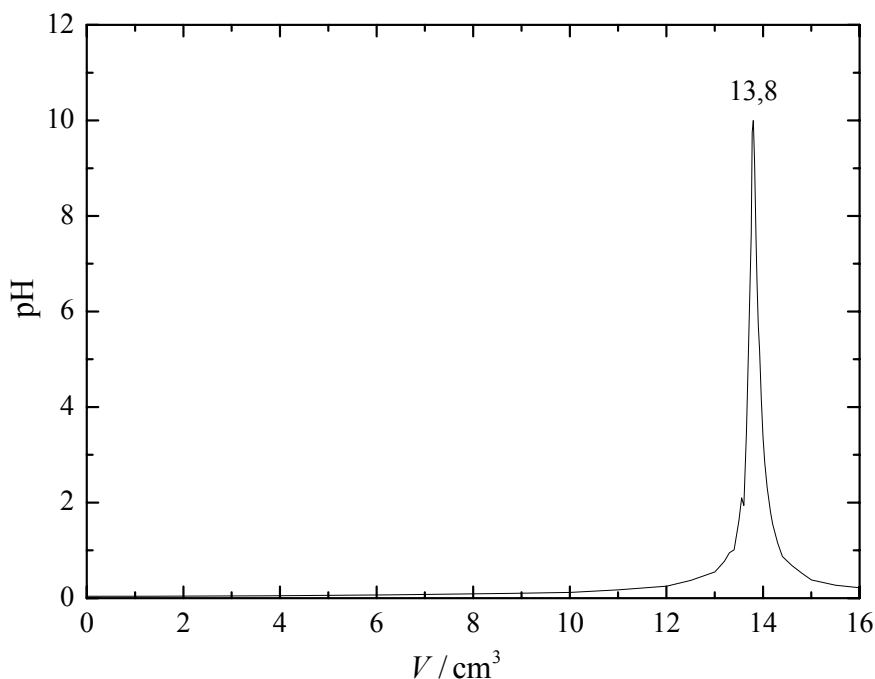
Podatke sem izrisal s programom Origin 6.1 (Microcal) v obliki krivulje, ki ponazarja odvisnost vrednosti pH medija od volumna dodanega natrijevega tetraborata. Določil sem maksimum prvega odvoda, ki ponazarja končno točko titracije; končna točka titracije je eksperimentalno določeni volumen titranta, potrebnega za nevtralizacijo.

Izračunani teoretično potrebni volumen sem primerjal z eksperimentalno dobljenimi podatki. Iz razmerja med dejansko porabljeno in teoretično potrebno količino titranta sem sklepal na čistost titrirane raztopine cikloheksilsulfaminske kisline. Cikloheksilsulfaminska kislina je bila $99,78 \pm 0,03$ % čista.



Slika 3.3 Potenciometrična titracija vodne raztopine cikloheksilsulfaminske kisline z vodno raztopino boraksa (prva določitev).

Figure 3.3 Potentiometric titration of an aqueous solution of cyclohexylsulfamic acid with an aqueous solution of borax (first determination).



Slika 3.4 Prvi odvod z maksimumom potenciometrične titracije vodne raztopine cikloheksilsulfaminske kisline z vodno raztopino boraksa (prva določitev).

Figure 3.4 First differential with maximum of potentiometric titration of an aqueous solution of cyclohexylsulfamic acid with an aqueous solution of borax (first determination).

3.5 ANALIZA ČISTOSTI ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE Z IONSKIM IZMENJEVALCEM

Ionski izmenjevalec DOWEX 50Wx8 v Na-obliki sem regeneriral z 1,0 mol L⁻¹ klorovodikovo kislino in izpral z destilirano vodo do nevtralne vrednosti pH. Z njim sem napolnil kolono in skozi njo spuščal vodne raztopine ustreznih alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline z znano množino topljenca. Alikvotno množino oksonijevih ionov, ki so se eluirali iz kolone, sem titiral z natrijevim tetraboratom ob uporabi indikatorja metilrdeče. Indikator metilrdeče pri prehodu iz kislega v bazično območje spremeni barvo iz rdečevijoličaste v rumeno. S primerjavo teoretične porabe vodne raztopine boraksa potrebne za nevtralizacijo oksonijevih ionov z dejansko porabo boraksa (povprečna vrednost treh paralelnih določitev) sem določil čistost raztopin alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline. Rezultati in čistost so prikazani v preglednici 3.1.

Preglednica 3.1 Teoretični, $V_{\text{teoretični}}$ in dejanski volumen, V_{dejanski} boraksa, potreben za nevtralizacijo pri ionski izmenjavi eluiranih oksonijevih ionov.

Table 3.1 Theoretical, $V_{\text{teoretični}}$, and experimental volume, V_{dejanski} , of borax needed for neutralization of oxonium ions eluated by ion exchange.

Sol	$V_{\text{teoretični}} / \text{cm}^3$	$V_{\text{dejanski}} / \text{cm}^3$	Čistost / %
LiCy	7,02	$7,00 \pm 0,01$	$99,72 \pm 0,1$
NaCy	18,85	$18,80 \pm 0,01$	$99,73 \pm 0,05$
KCy	8,96	$8,94 \pm 0,01$	$99,89 \pm 0,1$
RbCy	6,46	$6,45 \pm 0,01$	$99,80 \pm 0,15$
CsCy	6,50	$6,49 \pm 0,01$	$99,80 \pm 0,15$

3.6 ANALIZA ČISTOSTI ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE Z ELEMENTNO ANALIZO

Elementna C, H, N analiza je bila opravljena na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo, Katedri za organsko kemijo. Opravljena je bila z instrumentom Perkin Elmer elemental analyser, 2400 CHN. Rezultati analize so prikazani v preglednici 3.2.

Preglednica 3.2 C, H, N analiza preiskovanih alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline.

Table 3.2 C, H, N analysis of alkali-metal salts of cyclohexylsulfamic acid studied.

	Masni delež elementa v spojini / %						Čistost / %
	C	ΔC	H	ΔH	N	ΔN	
LiCy							
teoretično	38,92		6,53	-0,26	7,43		
izmerjeno	38,86	+0,06	6,79		7,55	-0,12	99,85
NaCy							
teoretično	35,82		6,01	+0,04	6,96		
izmerjeno	35,91	-0,09	6,05		7,01	+0,05	99,94
KCy							
teoretično	33,16		5,57	-0,21	6,44		
izmerjeno	33,32	-0,016	5,78		6,43	+0,01	99,87
RbCy							
teoretično	27,33		4,59	-0,12	5,31		
izmerjeno	27,22	+0,11	4,71		5,20	+0,11	99,89
CsCy							
teoretično	23,16		3,89	-0,12	4,50		
izmerjeno	23,25	-0,09	4,01		4,43	+0,09	99,91

3.7 DOLOČANJE GOSTOTE VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSILSULFAMINSKE KISLINE

Gostoto vodnih raztopin alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline sem določil z oscilacijskim digitalnim denzimetrom PAAR DMA5000, ki omogoča kontrolo temperature na $\pm 0,005$ K. Umerjal sem ga z dvakrat destilirano prekuhano vodo in zrakom pri temperaturah 293,15 K, 313,15 K in 333,15 K, po v denzimeter vprogramiranem postopku umerjanja. Med meritvami sem denzimeter čistil z dvakrat destilirano vodo in acetonom; inštrument sem osušil s preprihavanjem z zrakom. Pogrešek pri določanju gostote je manjši od 5×10^{-6} g cm⁻³.

Pripravljen vodno raztopino znane molalne koncentracije sem pred merjenjem v denzimetru termostatiral 10 minut pri 338 K, da se je izločil morebitni v vodi raztopljeni ogljikov dioksid. Termostatirano raztopino sem prefiltriral skozi filter za enkratno uporabo MINISART RC25,

proizvajalca SARTORIUS, s porami 0,45 μm in z brizgo, volumna 3 cm^3 , napolnil oscilacijsko kapilaro. Za določeno raztopino z znano molalno koncentracijo sem merjenje gostote v odvisnosti od temperature vselej začel pri temperaturi 333,15 K in jo nato po izvedenih desetih meritvah, postopno ustrezno zniževal do 293,15 K.

3.8 DOLOČANJE VISKOZNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH SOLI CIKLOHEKSIL SULFAMINSKE KISLINE

Za izvedbo meritev sem uporabil kapilarni viskozimeter z visečim nivojem po Ubbelodheju, proizvajalca SCHOTT, tip 501 03 s serijsko številko 1018 001, termostatsko kopel CT52, proizvajalca SCHOTT, s točnostjo vzdrževanja temperature $\pm 0,02$ K, priključeno na termostat CK300, proizvajalca SCHOTT. Pretočni čas sem meril z merilno napravo ViscoClock, proizvajalca SCHOTT, s točnostjo $\pm 0,01$ s. Za dvig tekočine v kapilari sem uporabljal ročno zračno črpalko.

Viskozimeter sem polnil z brizgo volumna 20 cm^3 , skozi filter za enkratno uporabo MINISART RC25, proizvajalca SARTORIUS, s porami 0,45 μm . V viskozimeter sem vnašal približno 16 cm^3 vzorca.

3.8.1 Kalibracija viskozimetra

Viskoznost raztopine ali tekočine, izmerjene s kapilarnim viskozimetrom podaja relacija (Cannon, 1960)

$$\frac{\eta}{d} = Ct - \frac{E}{t^2} \quad (3.3)$$

oziroma

$$\eta = Cdt - \frac{Ed}{t^2} \quad (3.4)$$

kjer sta C in E empirični konstanti, odvisni od dimenzij viskozimetra in ju določimo s tekočinami znane viskoznosti, npr. z vodo. V ta namen sem izmeril pretočne čase, t dvakrat destilirane, prekuhane vode, pri 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K in 333,15 K. Iz znanih vrednosti za viskoznost in gostoto vode pri omenjenih temperaturah (Riddick in sod., 1986) lahko iz relacije (3.4), ki jo zapišemo kot

$$\frac{\eta t^2}{d} = Ct^3 - E \quad (3.5)$$

določimo konstanti C in E z metodo najmanjših kvadratov, če rišemo $\eta t^2/d$ kot funkcijo t^3 .

Z metodo najmanjših kvadratov določena vrednost naklona in odseka premice, tj. vrednost konstant C in E znaša, $C = (3,16939 \times 10^{-9} \pm 7,57 \times 10^{-13}) \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ in $E = (3,4275 \times 10^{-4} \pm 1,838 \times 10^{-5}) \text{ m}^2 \text{ s}$.

3.8.2 Merjenje viskoznosti vodnih raztopin alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline

Vodnim raztopinam preiskovanih topljencev sem izmeril pretočne čase t , pri temperaturah 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K. Za vsako koncentracijo sem opravil vsaj osem paralelnih meritev. Absolutno oziroma dinamično viskoznost sem izračunal z relacijo (3.4). Viskoznosti so bile izmerjene z natančnostjo $3 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($= 3 \times 10^{-4} \text{ cP}$).

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 VOLUMENSKÉ LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV

Volumenske lastnosti elektrolitskih raztopin dajejo nekatere informacije o interakcijah med ioni topljenca in molekulami topila kakor tudi o interakcijah med samimi ioni topljenca oziroma med molekulami topila (Millero, 1972). Pri tem so posebej zanimive interakcije med molekulami vode in takimi ioni, ki vsebujejo v svoji strukturi nepolarne skupine. Te skupine namreč posebno močno vplivajo na strukturo topila ob neposredni površini ionov; hidrofobne interakcije nepolarnih skupin pomembno vplivajo na stabilnost bioloških sistemov v vodnem mediju. Tudi pri razvoju teorije o termodinamskih lastnostih elektrolitskih raztopin so posvetili posebno pozornost interakcijam med molekulami topila in ioni topljenca. Te interakcije so namreč edine, ki obstajajo v neskončno razredčeni raztopini, medtem ko pri višjih koncentracijah topljenca obstajajo tudi močne interakcije med ioni. Interakcije med ioni in molekulami topila se kažejo praktično v vseh molskih funkcijah, ki jih dobimo z ekstrapolacijo ustreznih molskih funkcij na vrednost koncentracije topljenca nič (Robinson in Stokes, 2002). S separacijo nekaterih limitnih molskih funkcij topljenca v ustrezne ionske limitne vrednosti pa lahko določimo doprinose posameznih ionov topljenca k interakcijam med molekulami topila in topljenca. Tudi pri ugotavljanju zveze med naravo in velikostjo ionov ali molekul sladila ter njegovo sladkostjo, so poleg ostalih termodinamskih parametrov pomembne limitne vrednosti, npr. navideznega molskega volumna in navidezne molske ekspanzibilnosti, saj omogočajo določiti nekatere vplive ionov ali molekul topljencev na njihovo kompatibilnost tako s strukturo vode kot tudi z ustreznimi receptorji (Birch in Shamil, 1988; Birch in sod., 1997; Parke in sod., 1997; Parke in sod., 1999a; Birch, 2002; Rudan-Tasič in Klofutar, 2004; Klofutar in sod., 2006b).

4.1.1 Navidezni molski volumen topljenca

Volumenske lastnosti preiskovanih sistemov lahko določimo iz gostote vodnih raztopin. Navidezni molski volumen topljenca V_{Φ} ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) z molsko maso M_2 (g mol^{-1}), je definiran z izrazom (Harned in Owen, 1958)

$$V_{\Phi} = \frac{10^3 (v - v_0)}{m} + vM_2 \quad (4.1.1)$$

v katerem je m molalna koncentracija topljenca (mol kg^{-1}), $v = 1/d$, tj. specifični volumen raztopine in $v_0 = 1/d_0$, tj. specifični volumen topila ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$); d_0 je gostota čiste vode, za katero sem uporabil podatke iz priročnika (Riddick in sod., 1986). Pri izračunu pogreška navideznega molskega volumna, δV_{Φ} sem upošteval le prispevek zaradi nenatačnosti merjenja gostote, tj. pogrešek specifičnega volumna (rel. 4.1.2), saj je prispevek iz pogreška molalne koncentracije zanemarljiv (Harned in Owen, 1958; Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)

$$(dV_{\Phi})^2 = \left(\frac{10^3}{m} \right)^2 (dv)^2 + M_2^2 (dv)^2 \quad (4.1.2)$$

V preglednici 4.1.1 so zbrane gostote vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata pri različnih temperaturah ter v odvisnosti od molalne koncentracije topljenca (Klofutar in sod., 2006a), v preglednici 4.1.2 pa navidezni molski volumni omenjenih dveh alkalijskih cikloheksilsulfamatov; podatki za vodne raztopine litijevega ciklamata, natrijevega ciklamata in kalijevega ciklamata so bili obdelani predhodno in so podani v literaturi (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005).

Preglednica 4.1.1 Odvisnost gostote vodnih raztopin, d rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata od molalne koncentracije m , v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.1.1 Dependence of density, d , of rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in aqueous solution on molal concentration, m , in the temperature range from 293,15 K to 333,15, K.

m / mol kg ⁻¹	d / g cm ⁻³ pri T / K					
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15
RbCy						
0,00601	0,99897	0,99780	0,99640	0,99296	0,98877	0,98393
0,02620	1,00152	1,00033	0,99891	0,99543	0,99121	0,98635
0,05546	1,00517	1,00396	1,00251	0,99899	0,99473	0,98983
0,08158	1,00842	1,00718	1,00571	1,00214	0,99785	0,99291
0,10207	1,01093	1,00966	1,00817	1,00457	1,00025	0,99528
0,13240	1,01462	1,01333	1,01181	1,00817	1,00381	0,99880
0,15164	1,01692	1,01562	1,01409	1,01042	1,00603	1,00101
0,16949	1,01908	1,01775	1,01621	1,01251	1,00810	1,00305
0,20395	1,02317	1,02182	1,02025	1,01651	1,01205	1,00697
0,23407	1,02683	1,02545	1,02385	1,02005	1,01555	1,01043
0,27780	1,03183	1,03040	1,02877	1,02490	1,02035	1,01518
0,32779	1,03758	1,03611	1,03442	1,03048	1,02586	1,02063
CsCy						
0,00464	0,99898	0,99781	0,99640	0,99297	0,98878	0,98394
0,02154	1,00179	1,00061	0,99918	0,99571	0,99150	0,98663
0,04930	1,00636	1,00514	1,00370	1,00017	0,99592	0,99101
0,07260	1,01013	1,00890	1,00743	1,00387	0,99958	0,99464
0,10304	1,01505	1,01379	1,01229	1,00868	1,00435	0,99937
0,13387	1,01998	1,01869	1,01717	1,01351	1,00913	1,00410
0,15241	1,02291	1,02161	1,02007	1,01639	1,01198	1,00693
0,17372	1,02627	1,02494	1,02339	1,01967	1,01523	1,01014
0,20748	1,03155	1,03019	1,02861	1,02483	1,02034	1,01521
0,23960	1,03653	1,03514	1,03352	1,02969	1,02515	1,01998
0,28133	1,04288	1,04145	1,03980	1,03590	1,03130	1,02606
0,32615	1,04970	1,04823	1,04653	1,04256	1,03789	1,03260
0,55516	1,08286	1,08117	1,07927	1,07492	1,06991	1,06431

Preglednica 4.1.2 Odvisnost navideznega molskega volumna, V_{Φ} vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata od molalne koncentracije topljenca, m in temperature.

Table 4.1.2 Dependence of the apparent molar volume, V_{Φ} , of rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in aqueous solution on the molal concentration of solute, m , and temperature.

m / mol kg ⁻¹	V_{Φ} / cm ³ mol ⁻¹ pri T / K		
	293,15	298,15	303,15
RbCy			
0,00601	136,45 ± 3,33	138,40 ± 3,34	138,92 ± 3,35
0,02620	136,76 ± 0,76	137,98 ± 0,76	138,88 ± 0,77
0,05546	137,18 ± 0,36	138,13 ± 0,36	139,11 ± 0,36
0,08158	137,10 ± 0,24	138,12 ± 0,24	139,05 ± 0,24
0,10207	137,30 ± 0,19	138,42 ± 0,19	139,36 ± 0,19
0,13240	137,48 ± 0,15	138,50 ± 0,15	139,46 ± 0,15
0,15164	137,72 ± 0,13	138,68 ± 0,13	139,59 ± 0,13
0,16949	137,68 ± 0,11	138,72 ± 0,11	139,59 ± 0,11
0,20395	137,87 ± 0,09	138,84 ± 0,09	139,72 ± 0,09
0,23407	137,49 ± 0,08	138,46 ± 0,08	139,36 ± 0,08
0,27780	138,04 ± 0,07	139,05 ± 0,07	139,92 ± 0,07
0,32779	138,16 ± 0,06	139,14 ± 0,06	140,07 ± 0,06
m / mol kg ⁻¹	V_{Φ} / cm ³ mol ⁻¹ pri T / K		
	313,15	323,15	333,15
RbCy			
0,00601	140,44 ± 3,38	142,05 ± 3,40	142,10 ± 3,44
0,02620	140,82 ± 0,77	142,42 ± 0,78	143,29 ± 0,78
0,05546	140,79 ± 0,36	142,32 ± 0,36	143,53 ± 0,37
0,08158	140,83 ± 0,24	142,27 ± 0,25	143,63 ± 0,25
0,10207	141,10 ± 0,19	142,57 ± 0,20	143,98 ± 0,20
0,13240	141,12 ± 0,15	142,59 ± 0,15	144,01 ± 0,15
0,15164	141,25 ± 0,13	142,75 ± 0,13	144,08 ± 0,13
0,16949	141,27 ± 0,12	142,74 ± 0,12	144,12 ± 0,12
0,20395	141,32 ± 0,10	142,81 ± 0,10	144,14 ± 0,10
0,23407	141,03 ± 0,08	142,52 ± 0,08	143,86 ± 0,08
0,27780	141,60 ± 0,07	143,06 ± 0,07	144,41 ± 0,07
0,32779	141,73 ± 0,06	143,21 ± 0,06	144,56 ± 0,06

Preglednica 4.1.2 Odvisnost navideznega molskega volumna, V_{Φ} vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata od molalne koncentracije topljenca, m in temperature.

Table 4.1.2 Dependence of the apparent molar volume, V_{Φ} , of rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in aqueous solution on the molal concentration of solute, m , and temperature.

m / mol kg ⁻¹	V_{Φ} / cm ³ mol ⁻¹ pri T / K		
	293,15	298,15	303,15
CsCy			
0,00464	144,12 ± 4,32	144,44 ± 4,33	145,06 ± 4,34
0,02154	144,18 ± 0,93	145,16 ± 0,93	146,67 ± 0,93
0,04930	143,50 ± 0,40	144,52 ± 0,40	145,57 ± 0,40
0,07260	145,12 ± 0,27	146,09 ± 0,27	147,08 ± 0,27
0,10304	145,18 ± 0,19	146,15 ± 0,19	147,13 ± 0,19
0,13387	145,28 ± 0,14	146,25 ± 0,14	147,15 ± 0,14
0,15241	145,42 ± 0,13	146,33 ± 0,13	147,25 ± 0,13
0,17372	145,47 ± 0,11	146,44 ± 0,11	147,31 ± 0,11
0,20748	145,54 ± 0,09	146,50 ± 0,09	147,36 ± 0,09
0,23960	145,57 ± 0,08	146,53 ± 0,08	147,44 ± 0,08
0,28133	145,80 ± 0,07	146,75 ± 0,07	147,64 ± 0,07
0,32615	145,72 ± 0,06	146,66 ± 0,06	147,58 ± 0,06
0,55516	146,25 ± 0,03	147,21 ± 0,03	148,11 ± 0,03
m / mol kg ⁻¹	V_{Φ} / cm ³ mol ⁻¹ pri T / K		
	313,15	323,15	333,15
CsCy			
0,00464	149,08 ± 4,37	151,02 ± 4,41	150,91 ± 4,45
0,02154	148,43 ± 0,94	149,74 ± 0,94	151,10 ± 0,95
0,04930	147,33 ± 0,41	148,79 ± 0,41	150,07 ± 0,41
0,07260	148,82 ± 0,27	150,29 ± 0,28	151,65 ± 0,28
0,10304	148,83 ± 0,19	150,26 ± 0,19	151,60 ± 0,19
0,13387	148,83 ± 0,15	150,30 ± 0,15	151,70 ± 0,15
0,15241	148,86 ± 0,13	150,34 ± 0,13	151,71 ± 0,13
0,17372	148,94 ± 0,11	150,42 ± 0,11	151,85 ± 0,11
0,20748	149,02 ± 0,09	150,50 ± 0,09	151,89 ± 0,09
0,23960	149,09 ± 0,08	150,58 ± 0,08	151,96 ± 0,08
0,28133	149,29 ± 0,07	150,77 ± 0,07	152,21 ± 0,07
0,32615	149,22 ± 0,06	150,72 ± 0,06	152,11 ± 0,06
0,55516	149,77 ± 0,03	151,29 ± 0,03	152,71 ± 0,03

Iz podatkov, zbranih v preglednici 4.1.2, lahko ugotovimo, da navidezni molski volumen topljenca narašča z naraščajočo koncentracijo topljenca in z naraščajočo temperaturo.

Odvisnost navideznega molskega volumna od molalne koncentracije elektrolitskega topljenca v splošnem ni linearna, ampak je pri določeni temperaturi podana v obliki polinoma (Perron in sod., 1976)

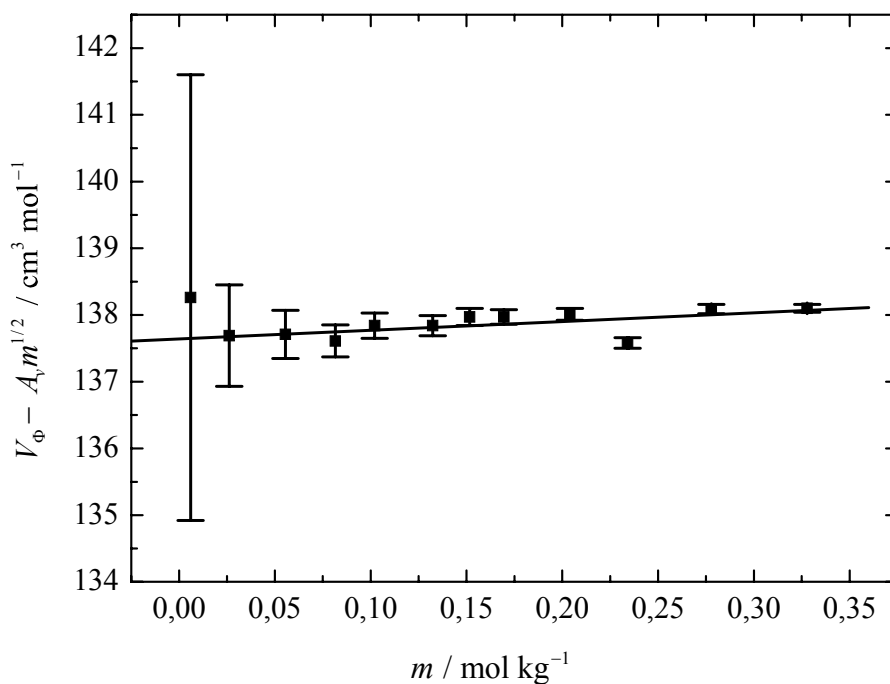
$$V_{\Phi} = V_{\Phi}^0 + A_v m^{1/2} + B_v m + D_v m^{3/2} + \dots \quad (4.1.3)$$

kjer je V_{Φ}^0 navidezni molski volumen elektrolitskega topljenca pri neskončnem razredčenju; ta je enak parcialnemu molskemu volumnu topljenca pri neskončnem razredčenju, tj. \bar{V}_2^0 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), A_v ($\text{cm}^3 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-3/2}$) je *Debye-Hückelov* limitni naklon navideznega molskega volumna, B_v in D_v pa sta empirični konstanti, ki sta odvisni od topila, topljenca in temperature; pri tem konstanta B_v vključuje še tiste interakcije med ioni, ki niso zajete v konstanti A_v . Iz relacije (4.1.3) sem z uteženo metodo najmanjših kvadratov določil vrednosti koeficientov polinoma (4.1.3), tj. vrednosti parametrov V_{Φ}^0 in B_v (parameter D_v ni bil potreben) za rubidijev in cezijev cikloheksilsulfamat; podatke za *Debye-Hückel-ovo* konstanto pri določeni temperaturi sem povzel po *Archerju* in *Wangu* (1990) in so predstavljeni v preglednici 4.1.3. Kot primer je na sliki 4.1.1 podana odvisnost razlike ($V_{\Phi} - A_v m^{1/2}$) od molalne koncentracije topljenca za raztopino rubidijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline pri 298,15 K. Izračunane vrednosti konstant polinoma (4.1.3) so za vse preiskovane alkalijske cikloheksilsulfamate podane v preglednici 4.1.4.

Preglednica 4.1.3 *Debye-Hückel-ov* limitni naklon za navidezni molski volumen, A_v .

Table 4.1.3 *Debye-Hückel* limiting law slopes for apparent molar volume, A_v .

T / K	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15	333,15
$A_v / \text{cm}^3 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-3/2}$	1,7472	1,8305	1,9214	2,1256	2,3601	2,6273



Slika 4.1.1 Odvisnost razlike $V_{\phi} - A_v m^{1/2}$ od molalne koncentracije, m za vodno raztopino rubidijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.1.1 Dependence of difference $V_{\phi} - A_v m^{1/2}$ on the molal concentration, m , for an aqueous solution of rubidium cyclohexylsulfamate at a temperature of 298,15 K.

Na sliki 4.1.2 je pokazana odvisnost limitne vrednosti navideznega molskega volumna alkalijskih cikloheksilsulfamatov od tretje potence ionskega radija kationa pri temperaturi 298,15 K; podatki za ionske radije kationov so bili povzeti po *Robinsonu* in *Stokesu* (2002). Kot je razvidno s slike 4.1.2, vrednosti V_{ϕ}^0 rastejo z naraščanjem ionskega radija kationa, z izjemo litijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline, kjer je vrednost V_{ϕ}^0 nesorazmerno visoka. Opaženo anomalijo lahko pripišemo visokemu hidratacijskemu številu litijevega iona v primerjavi z ostalimi alkalijskimi ioni (Millero in Drost-Hansen, 1968).

Preglednica 4.1.4 Vrednosti navideznega molskega volumna pri neskončnem razredčenju, V_{Φ}^0 in parametra B_v (vrednosti v oklepaju) relacije (4.1.3) za alkalijske cikloheksilsulfamate ter limitni parcialni molski ionski volumen cikloheksilsulfamatnega iona v vodni raztopini, $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.1.4 Values of the limiting apparent molar volume, V_{Φ}^0 , and parameter B_v (values in brackets) of relation (4.1.3) for alkali-metal cyclohexylsulfamates, and the limiting partial molar ionic volume of the cyclohexylsulfamate ion in aqueous solution, $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$, in the temperature range from 293,15 K to 333,15 K.

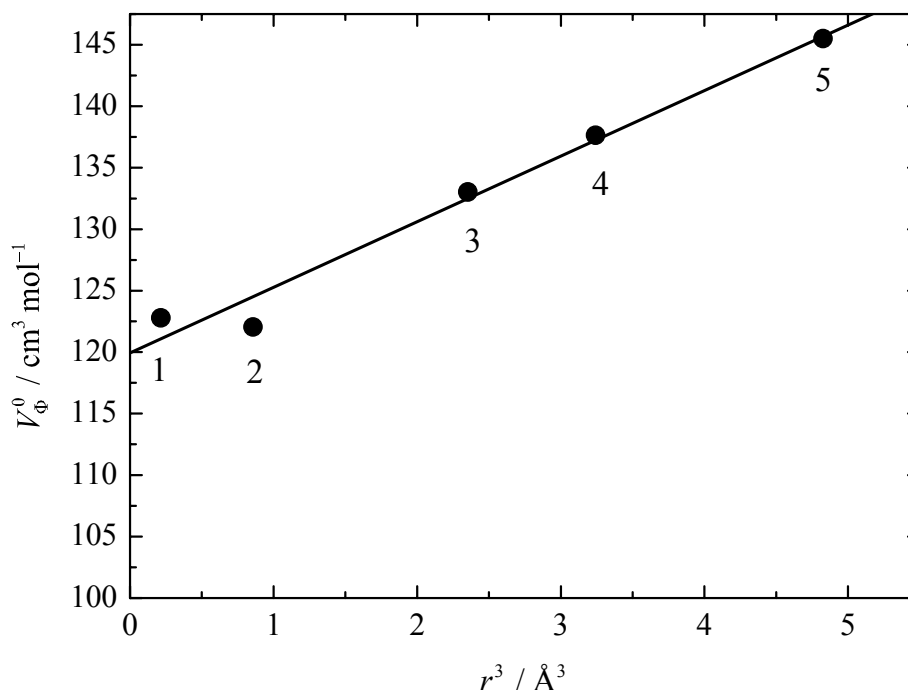
Topljenec / ion	V_{Φ}^0 ali $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in B_v / $\text{cm}^3 \text{ kg mol}^{-2}$ pri T / K		
	293,15	298,15	303,15
LiCy ^a	122,13 ± 0,06 (-0,93 ± 0,11)	122,78 ± 0,06 (-0,77 ± 0,11)	123,58 ± 0,06 (-1,06 ± 0,11)
NaCy ^a	121,69 ± 0,06 (0,23 ± 0,11)	122,05 ± 0,06 (1,32 ± 0,11)	123,31 ± 0,06 (0,29 ± 0,11)
KCy ^a	132,38 ± 0,09	133,03 ± 0,14	134,03 ± 0,04
RbCy	136,65 ± 0,17 (1,47 ± 0,65)	137,64 ± 0,17 (1,30 ± 0,68)	138,64 ± 0,17 (1,23 ± 0,68)
CsCy	144,57 ± 0,08 (0,69 ± 0,19)	145,50 ± 0,08 (0,62 ± 0,19)	146,38 ± 0,07 (0,53 ± 0,17)
Cy ⁻	123,2 ± 0,4	123,8 ± 0,4	124,4 ± 0,5
Cy ^{-a}	123,5 ± 0,06	123,9 ± 0,7	124,8 ± 0,6

Preglednica 4.1.4 Vrednosti navideznega molskega volumna pri neskončnem razredčenju, V_{Φ}^0 in parametra B_v (vrednosti v oklepaju) relacije (4.1.3) za alkalijske cikloheksilsulfamate ter limitni parcialni molski ionski volumen cikloheksilsulfamatnega iona v vodni raztopini, $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.1.4 Values of the limiting apparent molar volume, V_{Φ}^0 , and parameter B_v (values in brackets) of relation (4.1.3) for alkali-metal cyclohexylsulfamates, and the limiting partial molar ionic volume of the cyclohexylsulfamate ion in aqueous solution, $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$, in the temperature range from 293,15 K to 333,15 K.

Topljenec / ion	V_{Φ}^0 ali $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in B_v ($\text{cm}^3 \text{ kg mol}^{-2}$) pri T / K		
	313,15	323,15	333,15
LiCy ^a	124,26 ± 0,06 (-1,08 ± 0,11)	125,57 ± 0,06 (-0,88 ± 0,11)	
NaCy ^a	124,55 ± 0,06 (1,17 ± 0,11)	126,12 ± 0,06 (0,37 ± 0,11)	
KCy ^a	135,58 ± 0,14	136,67 ± 0,21	
RbCy	140,17 ± 0,17 (0,89 ± 0,68)	141,54 ± 0,18 (0,83 ± 0,72)	142,91 ± 0,18 (0,24 ± 0,70)
CsCy	147,97 ± 0,07 (0,39 ± 0,16)	149,36 ± 0,07 (0,31 ± 0,17)	150,67 ± 0,07 (0,13 ± 0,18)
Cy ⁻	125,5 ± 0,6	126,6 ± 0,6	127,8 ± 0,9
Cy ^{-a}	125,8 ± 0,7	126,8 ± 0,3	

^a(Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)



Slika 4.1.2 Odvisnost limitne vrednosti navideznega molskega volumna alkalijskih cikloheksilsulfamatov, V_F^0 od tretje potence ionskega radija kationa, r^3 pri temperaturi 298,15 K; 1 – litijev, 2 – natrijev, 3 – kalijev, 4 – rubidijev in 5 – cezijev cikloheksilsulfamat.

Figure 4.1.2 Dependence of the limiting apparent molar volume of aqueous solutions of alkali-metal cyclohexanesulfamates on the third power of the ionic radius of the cation, r^3 , at a temperature of 298,15 K; 1 – lithium, 2 – sodium, 3 – potassium, 4 – rubidium, 5 – caesium cyclohexanesulfamate.

Vrednosti parametrov V_F^0 in B_v (relacija 4.1.3) sem preizkusil z *Redlichovo* enačbo (Redlich, 1940)

$$d = d_0 + \frac{(M_2 - V_F^0 d_0)}{1000} c - \left(\frac{A_v d_0^{1/2}}{1000} \right) c^{3/2} - \left(\frac{B_v}{1000} \right) c^2 \quad (4.1.4)$$

kjer je c molarna koncentracija (mol L^{-1}), izračunana z zvezo, $c = md / (1 + mM_2 \times 10^{-3})$.

Vrednosti parametrov relacije (4.1.4) so podane v preglednici 4.1.5. Standardno deviacijo, s sem določil z zvezo

$$s = \left[\frac{\sum (d_{\text{eksp}} - d_{\text{rač}})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (4.1.5)$$

kjer so d_{eksp} eksperimentalno določene vrednosti gostote (preglednica 4.1.1), $d_{\text{rač}}$ izračunane vrednosti gostote (rel. 4.1.4) in n število meritev gostote pri vseh koncentracijah in temperaturah za izbrani topljenec. Gostote raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata, izračunane z relacijo (4.1.1), se dobro ujemajo z eksperimentalno določenimi vrednostmi v preglednici 4.1.5, saj znaša vrednost standardne deviacije, $s = 2,8 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ za rubidijevo sol in $s = 2,5 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ za cezijevo sol; podobne vrednosti so bile določene tudi za vodne raztopine litijeve, natrijeve in kalijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005). Za raztopino rubidijevega cikloheksilsulfamata z masnim deležem topljenca, $w = 6,38 \%$ se tudi izračunana vrednost navideznega molskega volumna, $V_{\phi} = 137,92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (upoštevajoč relacijo 4.1.3 in ustrezne podatke v preglednici 4.1.4) dobro ujema z vrednostjo, $V_{\phi} = 138,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ki jo je določil *Birch* s sod. (2004).

Preglednica 4.1.5 Vrednosti koeficientov enačbe (4.1.4) za vodni raztopini rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.1.5 Values of coefficients of relation (4.1.4) for aqueous solutions of rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in the temperature range from 293,15 to 333,15 K.

T / K	$\left(\frac{A_1 d_0^{1/2}}{1000} \right) \times 10^3$		$\frac{(M_2 - V_{\phi}^0 d_0)}{1000} \times 10^2$		$\left(\frac{B_v}{1000} \right) \times 10^3$	
	RbCy	CsCy	RbCy	CsCy	RbCy	CsCy
293,15	1,75	1,75	12,73	16,68	1,47	0,69
298,15	1,83	1,83	12,65	16,61	1,30	0,62
303,15	1,92	1,92	12,58	16,54	1,23	0,53
313,15	2,12	2,12	12,46	16,43	0,89	0,39
323,15	2,35	2,35	12,38	16,36	0,83	0,31
333,15	2,61	2,61	12,32	16,30	0,24	0,13

Iz preglednice 4.1.4 je razvidno, da so vrednosti konstante B_v pozitivne za natrijev, rubidijev in cezijev cikloheksilsulfamat ter negativne za litijev cikloheksilsulfamat, oziroma nič v primeru kalijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline. Temperaturna odvisnost omenjenega koeficienta, tj. vrednost $\partial B_v / \partial T$ ($\text{cm}^3 \text{ kg mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$) pa je za preiskovane soli pri temperaturi 298,15 K majhna in negativna ($-0,0165$ za litijev cikloheksilsulfamat, $-0,0280$ za rubidijev cikloheksilsulfamat in $-0,0135 \text{ cm}^3 \text{ kg mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$ za cezijev cikloheksilsulfamat), oz. majhna in pozitivna ($0,0046 \text{ cm}^3 \text{ kg mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$) za natrijev cikloheksilsulfamat ali enaka nič (kalijev cikloheksilsulfamat). Omenjene ugotovitve so v skladu s podatki iz literature, da so namreč za večino 1:1 elektrolitov pri 298,15 K odmiki od *Debye-Hückelovega* limitnega zakona majhni (Millero, 1971). Velikost in predznak konstante B_v sta odvisna od velikosti in naboja iona, od temperature, topila in sta merilo za jakost interakcij med ioni (kation-kation, anion-anion, kation-anion, pa tudi tripletne interakcije višjega reda). Glavni prispevek k odmiku od limitnega zakona v zmerno koncentriranih raztopinah je torej povezan z dalekosežnimi *Coulombskimi* interakcijami, hidratacijo ionov (primarna hidratna sfera) in nastankom ionskih parov. Iz znanih vrednosti konstant asociacije za preiskovane sisteme, določenih na osnovi merjenja elektrolitske prevodnosti raztopin, $K_A = 2-3$, z izjemo cezijevega cikloheksilsulfamata, $K_A = 5-6$ (Rudan-Tasič in sod., 2005; Rudan-Tasič in sod., 2006) lahko sklepamo, da so alkalijske soli cikloheksilsulfaminske kisline v vodnih raztopinah praktično popolnoma disociirane (zanemarljiv delež ionskih parov) in to v celotnem obravnavanem temperaturnem področju. Kot so pokazale predhodne raziskave, je tudi hidratacija dokaj hidrofobnega cikloheksilsulfamatnega iona praktično zanemarljiva (hidratacijsko število, $n_h = 0,54$), za razliko od npr. bolj hidrofilnega iona saharina ali acesulfama (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004; Rudan-Tasič in sod., 2006); hidratacija kationov je odvisna od površinske gostote naboja ionov. V preiskovani vrsti alkalijskih cikloheksilsulfamatov vrednost konstante B_v narašča z velikostjo kationa (razen za cezijev ion, kjer je B_v manjša od vrednosti za rubidijev ion) ter z naraščanjem limitne vrednosti navideznega molskega volumna, V_ϕ^0 (Millero, 1972).

Ker so navidezni molski volumni elektrolitskih topljencev pri neskončnem razredčenju aditivni, tj. enaki vsoti navidezni molskih ionskih volumnov kationa, \bar{V}_{kation}^0 in \bar{V}_{anion}^0 (Millero, 1971), sem limitni parcialni molski ionski volumen cikloheksilsulfamatnega iona, $\bar{V}_{Cy^-}^0$ pri posamezni temperaturi določil z relacijo (4.1.6). Limitne vrednosti parcialnega molskega volumna rubidijevega in cezijevega kationa sem povzel (pri 298,15 K) po *Milleru* (1971) ali pa

jih dobil z analitično interpolacijo podatkov (ostale preiskovane temperature) po *Milleru* (1971), pri čemer ti tako imenovani konvencionalni parcialni molski ionski volumni bazirajo na predpostavki, da je za vodikov ion, $\bar{V}_{\text{H}^+}^0 = 0,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0 = \bar{V}_{\Phi}^0 - \bar{V}_{\text{kation}}^0 \quad (4.1.6)$$

Povprečne vrednosti $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$, določene na osnovi rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata (vključno z amonijevim cikloheksilsulfatom (Klofutar in sod., 2006a)) so pri posamezni temperaturi podane v preglednici 4.1.4. V okviru eksperimentalne napake se vrednosti $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ ujemajo z vrednostmi, dobljenimi predhodno za ostale alkalijske soli cikloheksilsulfaminske kisline (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005).

Na osnovi modela o specifični hidrataciji ionov (Millero, 1972), lahko parcialni molski ionski volumen pri neskončnem razredčenju, \bar{V}_{ion}^0 obravnavamo kot vsoto naslednjih prispevkov

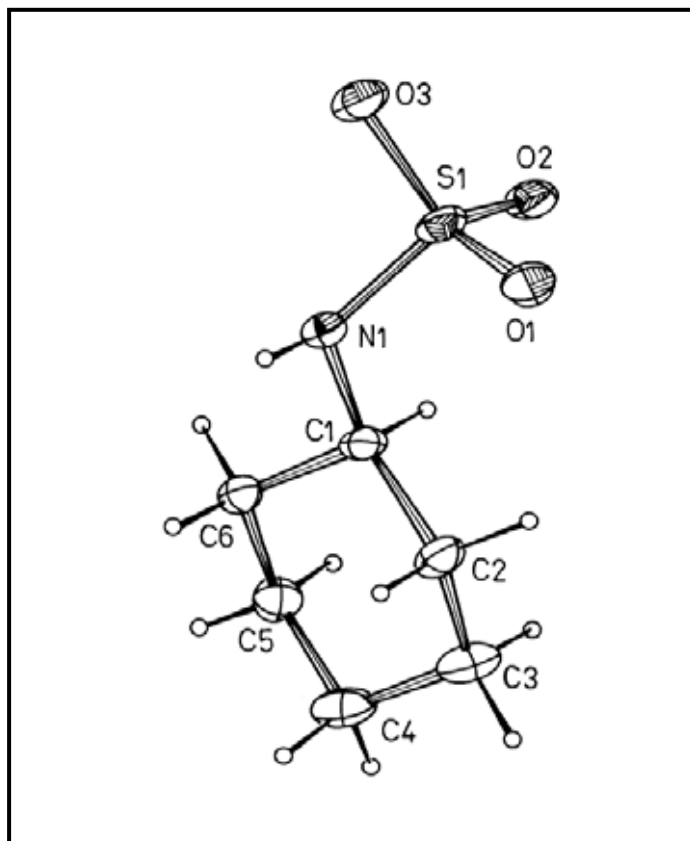
$$\bar{V}_{\text{ion}}^0 = \bar{V}_{\text{int}}^0 + \bar{V}_{\text{elect}}^0 + \bar{V}_{\text{disord}}^0 + \bar{V}_{\text{caged}}^0 \quad (4.1.7)$$

kjer so: \bar{V}_{int}^0 lastni parcialni molski volumen iona (običajno določen iz kristalografskega volumna iona, \bar{V}_{cryst}^0), \bar{V}_{elect}^0 elektrostrikijski parcialni molski volumen zaradi učinkovanja nabojev ionov na dipole vodnih molekul in predstavlja negativni doprinos k \bar{V}_{ion}^0 , $\bar{V}_{\text{disord}}^0$ prispevek zaradi prostega volumna, ki nastane ob porušenju strukture topila v neposredni bližini iona (pozitivni doprinos k \bar{V}_{ion}^0), ter \bar{V}_{caged}^0 parcialni molski volumen zaradi hidrofobne hidratacije ionov. Veliki ioni, kot je npr. cikloheksilsulfamatni ion, povzročajo strukturne efekte, ki so nekoliko drugačni od učinkov enostavnih monovalentnih ionov. Z upoštevanjem vrednosti za kristalografski molski volumen cikloheksilsulfamatnega iona, $\bar{V}_{\text{cryst}}^0 = 127,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Rudan-Tasič in sod., 2004), lahko za omenjeni ion določimo razliko $\bar{V}_{\text{ion}}^0 - \bar{V}_{\text{cryst}}^0$, ki pri 293,15 K znaša $-4,45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; le-ta predstavlja vsoto vseh volumenskih prispevkov zaradi interakcij cikloheksilsulfamatnega iona z molekulami vode in se z naraščanjem temperature linearno zmanjšuje, dokler pri 333,15 K ne postane $\bar{V}_{\text{ion}}^0 = \bar{V}_{\text{int}}^0$. Relativni prispevek \bar{V}_{elect}^0 k \bar{V}_{ion}^0 je odvisen od naboja in radija iona; pri

negativnih vrednostih razlike $\bar{V}_{ion}^0 - \bar{V}_{cryst}^0$ je elektrostrikijski efekt dominanten nad \bar{V}_{disord}^0 in ion klasificiramo kot ion s pozitivno hidratacijo (angl. *structure-making ion*). Za cikloheksilsulfamatni ion sem izračunal vrednost $\bar{V}_{elect}^0 = -1,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ z *Drude-Nernstovo* relacijo (4.1.8) (Millero, 1972), uporabno za večje ione

$$\bar{V}_{elect}^0 = -\frac{BZ^2}{r} \quad (4.1.8)$$

kjer je vrednost konstante, $B = 4,175 \text{ cm}^3 \text{ \AA} \text{ mol}^{-1}$ pri 298,15 K, Z valenca iona in r kristalografski radij ($r = 3,70 \text{ \AA}$, (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004)). Majhen elektrostrikijski prispevek k \bar{V}_{ion}^0 lahko pojasnimo s strukturo velikega cikloheksilsulfamatnega iona, kjer naboj ni lociran samo na kisikovih atomih sulfaminske skupine, ampak je nenenakomerno porazdeljen po širši površini iona (slika 4.1.3). Negativni doprinos k \bar{V}_{ion}^0 predstavlja tudi \bar{V}_{caged}^0 ; cikloheksanov obroč namreč povzroči intenzivnejše interakcije med molekulami vode (več vodikovih vezi) na svoji hidrofobni površini, kar vodi do zmanjšanja volumna. Z naraščanjem temperature postaja \bar{V}_{caged}^0 vse manj pomemben in \bar{V}_{elect}^0 aniona pada z naraščajočo temperaturo (Millero, 1972).



Slika 4.1.3 Kristallografska struktura cikloheksilsulfamatnega iona (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004).

Figure 4.1.3 Crystallographic structure of the cyclohexylsulfamate ion (Rudan-Tasič and Klofutar, 2004).

4.1.2 Navidezna molska ekspanzibilnost topljenca

Navidezno molsko ekspanzibilnost topljenca, ϕ_E dobimo z odvodom relacije (4.1.3) po temperaturi, tj $(\partial V_\Phi / \partial T)_P = \phi_E$

$$\phi_E = \phi_E^0 + \left(\frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_P m^{1/2} + \left(\frac{\partial B_v}{\partial T} \right)_P m + \dots \quad (4.1.9)$$

Navidezno molsko ekspanzibilnost topljenca pri neskončnem razredčenju, ϕ_E^0 dobimo iz temperaturne odvisnosti V_Φ^0

$$V_\Phi^0 = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 \quad (4.1.10)$$

kjer so a_0 , a_1 in a_2 empirične konstante, ki so odvisne od topila, topljenca in temperature; $T_0 = 298,15$ K. Vrednosti konstant v relaciji (4.1.10) so za alkalijske cikloheksilsulfamate podane v preglednici 4.1.6, skupaj s standardnim pogreškom določitve, s .

Preglednica 4.1.6 Vrednosti konstant a_i v relaciji (4.1.10) in standardni pogrešek določitve, s .

Table 4.1.6 Values of constants a_i of relation (4.1.10) and standard error of the estimate, s .

Topljenec	a_0 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	a_1 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$-a_2 \times 10^4$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$	s
LiCy ^a	122,78 ± 0,103	0,1101 ± 0,0077		0,185
NaCy ^a	122,33 ± 0,122	0,1510 ± 0,0091		0,219
KCy ^a	133,19 ± 0,082	0,1734 ± 0,0158	13,03 ± 7,20	0,003
RbCy	137,61 ± 0,025	0,1810 ± 0,0039	8,66 ± 1,20	0,460
CsCy	145,49 ± 0,015	0,1774 ± 0,0023	8,56 ± 0,71	0,027

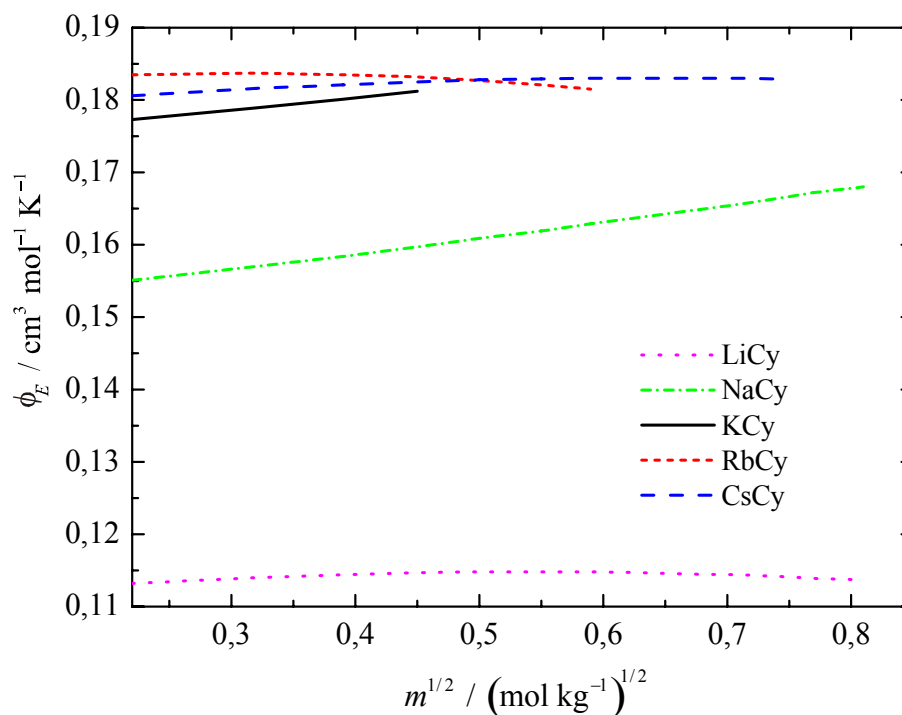
^a(Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)

Iz enačbe (4.1.10) sledi, da je ϕ_E^0 neodvisna (litijev in natrijev cikloheksilsulfamat) oz. linearno odvisna od temperature (ostali cikloheksilsulfamati) in da je $\phi_E^0 = a_1$ pri 298,15 K. Iz preglednice 4.1.6 je razvidno, da vrednosti ϕ_E^0 naraščajo z naraščajočim radijem alkalijskega kationa, razen za cezijev ion, kjer je vrednost ϕ_E^0 v okviru eksperimentalne napake enaka vrednosti za rubidijev cikloheksilsulfamat pri 298,15 K.

Odvod $(\partial A_v / \partial T)_P = A_E$ sem izračunal na osnovi podatkov po Archerju in Wangu (1990) in znaša $0,0174 \pm 0,0008 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1,5} \text{ K}^{-1}$ pri 298,15 K.

Vrednosti odvoda $(\partial B_v / \partial T)_p$ pri 298,15 K, dobljene na osnovi preglednice 4.1.4, znašajo $-0,016$ za litijevo, $0,0046$ za natrijevo, $0,0$ za kalijevo, $-0,028$ za rubidijevo in $-0,0134 \text{ cm}^3 \text{ kg mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$ za cezijevo sol cikloheksilsulfaminske kisline.

Na sliki 4.1.4 je predstavljena odvisnost navidezne molske ekspanzibilnosti od koncentracije (izračunane z relacijo 4.1.9) za alkalijske cikloheksilsulfamate pri temperaturi 298,15 K. Iz slike 4.1.4 je razvidno, da so pri nizkih molalnih koncentracijah razlike v vrednostih ϕ_E za kalijevo, rubidijevo in cezijevo sol minimalne, npr. pri $m = 0,20 \text{ mol kg}^{-1}$ je $\phi_E = 0,181$ (kalijev cikloheksilsulfamat), $0,183$ (rubidijev cikloheksilsulfamat) in $0,182 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (cezijev cikloheksilsulfamat).



Slika 4.1.4 Odvisnost navidezne molske ekspanzibilnosti vodnih raztopin alkalijskih cikloheksilsulfamatov, ϕ_E od kvadratnega korena iz molalne koncentracije topljenca, $m^{1/2}$ pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.1.4 Dependence of the apparent molar expansibility of alkali-metal cyclohexylsulfamates in aqueous solution, ϕ_E , on the square root of the molal concentration of solute, $m^{1/2}$, at a temperature of 298,15 K.

Limitno parcialno molsko ionsko ekspanzibilnost cikloheksilsulfamatnega iona, $\bar{E}_{Cy^-}^0$ sem določil iz linearne odvisnosti $\bar{V}_{Cy^-}^0$ od temperature na osnovi podatkov v preglednici 4.1.3. Izračunana vrednost, $\bar{E}_{Cy^-}^0 = (0,115 \pm 0,004) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ se v okviru eksperimentalnega pogreška ujema s predhodno določeno vrednostjo (preglednica 4.1.7, (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)). V preglednici 4.1.7 so podane tudi limitne vrednosti parcialne molske ekspanzibilnosti alkalijskih ionov, izračunane na osnovi znane vrednosti $\bar{E}_{Cy^-}^0$ in z upoštevanjem principa aditivnosti ionskih prispevkov k limitni navidezni molski ekspanzibilnosti elektrolitskih topljencev (Millero, 1968)

$$\phi_E^0 = \bar{E}_+^0 + \bar{E}_-^0 \quad (4.1.11)$$

Vrednosti \bar{E}_{ion}^0 za alkalijske ione so pozitivne (razen za litijev ion) in v splošnem nekoliko višje od vrednosti v literaturi, ki so podane s precejšnjim eksperimentalnim pogreškom, tj. od $0,009 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ do $0,03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Millero, 1968). Za enostavne monovalentne katione in anione je *Millero* (1968) ugotovil, da se vrednosti \bar{E}_{ion}^0 spreminjajo v obratnem razmerju z velikostjo iona oziroma s kristalografskim radijem iona ter da so interakcije ion-voda različne za katione in anione podobnih velikosti. Slika 4.1.5 prikazuje linearno odvisnost \bar{E}_{ion}^0 od razmerja Z^2 / r za preiskovano vrsto kationov, kjer je Z naboj in r kristalografski radij iona (Robinson in Stokes, 2002). V skladu s podatki iz literature (Noyes, 1964) je strmina premice enaka $-(0,067 \pm 0,009) \text{ \AA cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in odsek $(0,111 \pm 0,009) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; obe vrednosti se znotraj eksperimentalnega pogreška ujemata z onima, določenima predhodno samo za litijev, natrijev in kalijev cikloheksilsulfamat (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005); pozitivna vrednost odseka premice kaže na pozitivni prispevek k \bar{E}_{ion}^0 za monovalentne ione.

Preglednica 4.1.7 Parcialna molska ionska ekspanzibilnost \bar{E}_{ion}^0 , kristalografski radij r in razmerje Z^2/r za alkalijske ione in cikloheksilsulfamatni ion v vodnih raztopinah pri temperaturi 298,15 K.

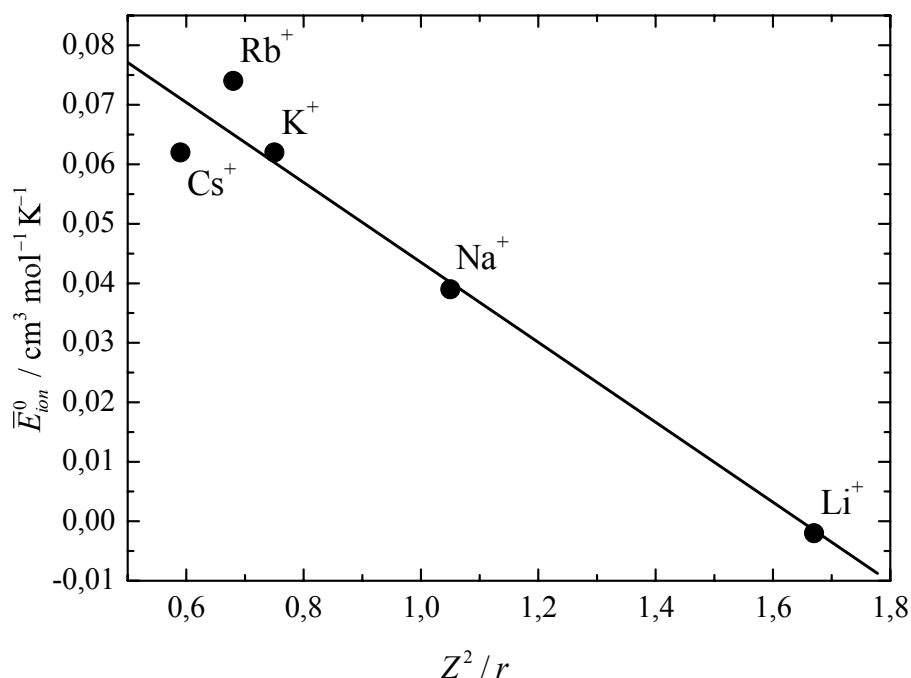
Table 4.1.7 Partial molar ionic expansibility, \bar{E}_{ion}^0 , crystal radius, r , and ratio Z^2/r of alkali-metal ions and the cyclohexylsulfamate ion in aqueous solution at a temperature of 298,15 K.

Ion	\bar{E}_{ion}^0 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	r / Å	$\frac{Z^2}{r}$
Li^+	$-(0,002 \pm 0,007)^a$	$0,60^b$	1,67
Na^+	$0,039 \pm 0,009^a$	$0,95^b$	1,05
K^+	$0,062 \pm 0,016^a$	$1,33^b$	0,75
Rb^+	$0,074 \pm 0,006$	$1,48^b$	0,68
Cs^+	$0,062 \pm 0,005$	$1,69^b$	0,59
Cy^-	$0,115 \pm 0,004$ $0,112 \pm 0,006^a$	$3,70^c$	0,27

^a(Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)

^b(Robinson in Stokes, 2002)

^c(Rudan-Tasič in Klofutar, 2004)



Slika 4.1.5 Odvisnost parcialne molske ionske ekspanzibilnosti alkalijskih ionov, \bar{E}_{ion}^0 od razmerja Z^2 / r pri temperaturi 298,15 K.

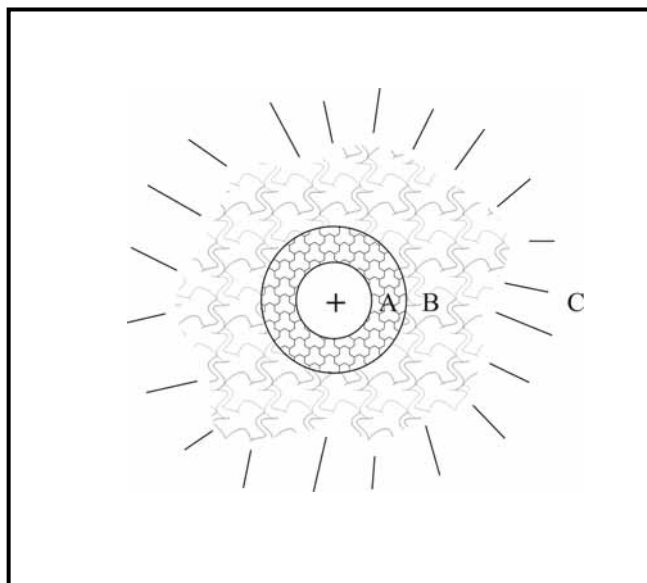
Figure 4.1.5 Dependence of partial molar ionic expansibility of alkali-metal ions, \bar{E}_{ion}^0 , on the ratio Z^2 / r at a temperature of 298,15 K.

Glede na model, ki sta ga za hidratacijo ionov v vodi predložila *Frank in Wen* (1957) (slika 4.1.6), podobno kot parcialni molski ionski volumen pri neskončnem razredčenju, \bar{V}_{ion}^0 (rel. 4.1.7) tudi parcialno molsko ionsko ekspanzibilnost, \bar{E}_{ion}^0 obravnavamo kot vsoto sledečih prispevkov (Millero, 1968)

$$\bar{E}_{ion}^0 = \bar{E}_{int}^0 + \bar{E}_{elect}^0 + \bar{E}_{disord}^0 + \bar{E}_{caged}^0 \quad (4.1.12)$$

V skladu z modelom je za monoatomske in monovalentne ione lastna ekspanzibilnost iona, \bar{E}_{int}^0 zanemarljiva, dočim je ekspanzibilnost elektrostriksijskega področja (področje A, slika 4.1.6), \bar{E}_{elect}^0 negativna in sorazmerna z Z^2 / r . \bar{E}_{disord}^0 se nanaša na ekspanzibilnost hidratne sfere v področju, ki sledi neposredno elektrostriksijskemu (področje B, slika 4.1.6) in je različna za katione in anione enake velikosti zaradi različne orientacije vodnih molekul v

elektrostriksijskem področju. Vrednost prispevka \bar{E}_{disord}^0 je odvisna od temperature in velikosti elektrostriksijskega področja. Za ione z veliko elektrostrikcijo (velika vrednost Z^2/r) je omenjeni prispevek zelo majhen ali celo nič, toda upoštevanja vreden (pozitivna vrednost) pri velikih monovalentnih ionih ter nižji oz. sobni temperaturi in tudi odgovoren za opazne razlike med kationi in anioni v ϕ_E^0 . \bar{E}_{caged}^0 je pozitiven prispevek na račun sprememb v zelo urejeni strukturi vode okoli hidrofobnega dela iona (npr. alkilne verige, cikloheksilni obroč, ...) in narašča z naraščajočim hidrofobnim deležem iona. Kot je razvidno iz preglednice 4.1.7 ter tudi iz literature (Millero, 1968), je za alkalijske ione, z izjemo litijevega, prispevek \bar{E}_{elect}^0 manj pomemben in člen \bar{E}_{disord}^0 postaja vse bolj dominanten, kot je pokazano tudi na sliki 4.1.5; vrednost za cezijev ion je v okviru eksperimentalne napake praktično enaka vrednosti za rubidijev ion. Za veliko in pozitivno vrednost parcialne molske ionske ekspanzibilnosti v primeru ciklamatnega iona sta vsekakor odgovorna prispevka \bar{E}_{disord}^0 in \bar{E}_{caged}^0 . Oba omenjena prispevka sta odvisna od deleža hidrofilne in hidrofobne površine iona, pri cikloheksilsulfamatnem ionu tudi konformacija cikloheksilnega obroča še dodatno vpliva na strukturo vode. Na pomembnost omenjenih prispevkov k \bar{E}_{ion}^0 v primeru skromnih elektrostriksijskih sposobnosti iona, kaže tudi primerjava visoke vrednosti \bar{E}_{ion}^0 cikloheksilsulfamatnega iona s sicer nizko vrednostjo \bar{E}_{ion}^0 za tetrametilamonijev ion $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $\bar{E}_{ion}^0 = (0,059 \pm 0,002) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005); oba iona imata namreč podobno majhno elektrostrikcijo ($Z^2/r = 0,29$ za tetrametilamonijev ion $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)).



- A – področje imobilizirane vode (elektrostrikcija, angl. *electrostriction region*)
 B – področje porušene strukture vode (angl. *structure-broken region*)
 C – področje strukturno »normalne vode« (angl. *bulk water*)

Slika 4.1.6 Hidratacijski model za ione v raztopini (Frank in Wen, 1957).

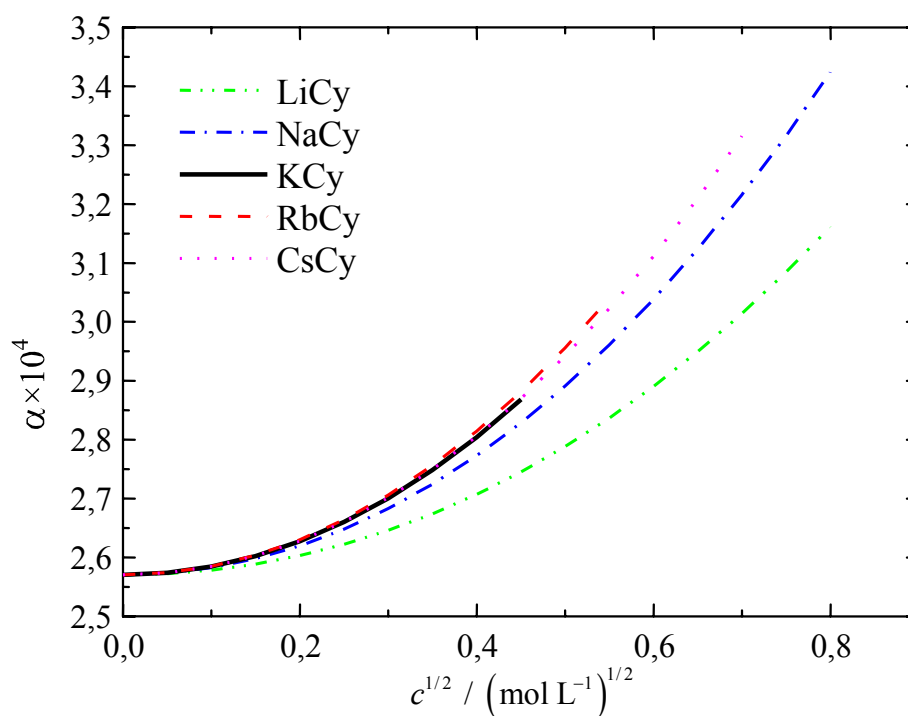
Figure 4.1.6 Hydration model for ions in solution (Frank and Wen, 1957).

Koeficient prostorninskega raztezka raztopine, α / K^{-1} je definiran z relacijo (4.1.13) (Harned in Owen, 1958), kjer je α_0 / K^{-1} koeficient prostorninskega raztezka topila.

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{\phi_E^0 - \alpha_0 \phi_V^0}{1000} \right] c + \left[\frac{A_E - \alpha_0 A_V}{1000} \right] c^{3/2} \quad (4.1.13)$$

V skladu z *Debye-Hückelovo* teorijo je koeficient pri $c^{3/2}$ -členi skupen za vse močne elektrolite istega valenčnega tipa v danem topilu pri določeni temperaturi. Njegova vrednost za 1:1 elektrolite pri 298,15 K znaša $1,723 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ L}^{0,5} \text{ mol}^{-1,5} \text{ K}^{-1}$. Po drugi strani pa je koeficient členu c karakterističen za dani topljenec in znaša v primeru cikloheksilsulfamatov pri temperaturi 298,15 K: $7,85 \times 10^{-5}$ (litijev), $1,20 \times 10^{-4}$ (natrijev) in $1,40 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ za kalijev cikloheksilsulfamat (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005); vrednost omenjenega koeficienta je v primeru rubidijevega cikloheksilsulfamata $1,456 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in $1,400 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

za cezijev cikloheksilsulfamat. Pri izračunu koficientov prostorninskega raztezka sem za α_0 pri 298,15 K upošteval vrednost $257,05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Kell, 1975) in za A_E vrednost $(0,01733 \pm 0,00005) \text{ cm}^3 \text{ L}^{0.5} \text{ mol}^{-1.5} \text{ K}^{-1}$. Odvisnost koeficienta prostorninskega raztezka rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata, vključno z ostalimi alkalijskimi cikloheksilsulfamati (določenimi predhodno, (Klofutar in Rudan-Tasič, 2005) od molarne koncentracije ($c^{1/2}$) pri temperaturi 298,15 K je pokazana na sliki 4.1.7; s slike razberemo, da pri določeni koncentraciji topljenca α narašča z naraščajočim radijem kationa, z izjemo cezijevega cikloheksilsulfamata, kjer je α v okviru eksperimentalnega pogreška enak koeficientu prostorninskega raztezka kalijevega cikloheksilsulfamata.



Slika 4.1.7 Odvisnost koeficienta prostorninskega raztezka, α vodnih raztopin alkalijskih cikloheksilsulfamatov od kvadratnega korena iz molarne koncentracije topljenca, $c^{1/2}$ pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.1.7 Dependence of the coefficient of thermal expansion, α , of aqueous solutions of alkali-metal cyclohexylsulfamates on the square root of the molal concentration of solute, $c^{1/2}$, at a temperature of 298,15 K.

4.2 TRANSPORTNE LASTNOSTI VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH CIKLOHEKSILSULFAMATOV

Viskoznost, η (cP) preiskovanih raztopin alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline je kot funkcija molalne koncentracije topljenca pri različnih temperaturah podana v preglednici 4.2.1. Relativno viskoznost sem izračunal z relacijo $\eta_r = \eta / \eta_0$, kjer je η_0 viskoznost čiste vode (podatki povzeti po *Riddicku* s sod. 1986) in jo obravnaval z razširjeno *Jones-Dolejevo* relacijo (Desnoyers in Perron, 1972)

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2 \quad (4.2.1)$$

kjer je koeficient A interakcijski parameter, ki se nanaša na dalekosežne interakcije med ioni (*Coulombske* sile), koeficient viskoznosti B odraža interakcije med ioni topljenca in molekulami topila, koeficient D pa vse tiste interakcije topljenec-topljenec ter topilo-topljenec, ki niso zajete v členih $Ac^{1/2}$ in Bc pri višjih koncentracijah.

4.2.1 Koeficienti viskoznosti A , B in D

Koeficient viskoznosti A sem izračunal na osnovi Debye-Hückelove teorije iz relacije, ki velja za simetrične elektrolite, kjer je $z_+ = |z_-| = z$ (Jenkins in Marcus, 1995)

$$A = \frac{A_*}{\eta_0 (\epsilon_0 T)^{1/2}} \cdot f(\lambda_+^0, \lambda_-^0) \quad (4.2.2)$$

in

$$f = \left[\frac{\lambda^0}{4(2 + \sqrt{2})\lambda_+^0 \lambda_-^0} \right] \left[1 - \frac{4(\lambda_+^0 - \lambda_-^0)^2}{(1 + \sqrt{2})^2 \lambda_0^2} \right] \quad (4.2.3)$$

V enačbi (4.2.2) in (4.2.3) je $A_* = 111,3 \text{ cP (cm}^2 \text{ S mol}^{-1}) \text{ K}^{1/2}(\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$, ϵ_0 dielektrična konstanta vode, T absolutna temperatura in f funkcija, ki je odvisna od molske prevodnosti ionov pri neskončnem razredčenju, to je λ_+^0 in λ_-^0 ter $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$. Za dielektrično konstanto vode sem uporabil vrednosti po *Archerju in Wangu* (1990), podatke za limitne molske ionske prevodnosti kationov preiskovanih topljencev pa sem povzel iz literature (Robinson in Stokes, 2002). Za limitno molsko prevodnost ciklamatnega aniona sem upošteval povprečno vrednost, določeno na osnovi več referenc, tj. (Rudan-Tasič in sod., 2005; Rudan-Tasič in sod., 2006) in pri temperaturi 338,15 K iz reference (Klofutar in sod., 1999); pri izračunu povprečne vrednosti nisem upošteval podatka za amonijev cikloheksilsulfamat (Rudan-Tasič in sod., 2005). Izračunane vrednosti konstante A so za preiskovane soli cikloheksilsulfaminske kisline podane v preglednici 4.2.2.

Preglednica 4.2.1 Viskoznost, η vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.2.1 Viscosity, η , of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in the temperature range from 293,15 K to 333,15 K.

m / mol kg ⁻¹	η / cP pri T / K				
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
	LiCy				
0,11281	1,0779	0,9560	0,8547	0,6978	0,5823
0,13651	1,0950	0,9707	0,8675	0,7075	0,5898
0,16366	1,1146	0,9874	0,8819	0,7186	0,5985
0,18807	1,1326	1,0024	0,8949	0,7288	0,6067
0,21205	1,1507	1,0180	0,9081	0,7390	0,6147
0,23001	1,1636	1,0288	0,9174	0,7458	0,6202
0,27277	1,1974	1,0577	0,9409	0,7652	0,6355

Preglednica 4.2.1 Viskoznost, η vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

Table 4.2.1 Viscosity, η , of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in the temperature range from 293,15 K to 333,15 K.

m / mol kg ⁻¹	η / cP pri T / K				
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
NaCy					
0,04352	1,0276	0,9131	0,8176	0,6686	0,5593
0,07330	1,0455	0,9289	0,8313	0,6797	0,5680
0,09407	1,0579	0,9398	0,8413	0,6875	0,5741
0,12494	1,0782	0,9564	0,8553	0,6983	0,5829
0,15396	1,0959	0,9730	0,8697	0,7094	0,5918
0,16954	1,1072	0,9813	0,8768	0,7149	0,5961
0,19439	1,1236	0,9953	0,8890	0,7243	0,6036
0,22971	1,1467	1,0152	0,9061	0,7375	0,6142
0,28621	1,1842	1,0472	0,9337	0,7588	0,6312
0,33222	1,2165	1,0747	0,9581	0,7774	0,6458
KCy					
0,03975	1,0208	0,9071	0,8126	0,6648	0,5565
0,06083	1,0312	0,9163	0,8204	0,6714	0,5615
0,08070	1,0406	0,9245	0,8278	0,6773	0,5663
0,09737	1,0492	0,9318	0,8343	0,6823	0,5703
0,11602	1,0584	0,9397	0,8412	0,6878	0,5748
0,14070	1,0719	0,9515	0,8514	0,6957	0,5809
0,16515	1,0846	0,9626	0,8611	0,7032	0,5873
0,17885	1,0914	0,9683	0,8660	0,7073	0,5902
0,19528	1,1008	0,9765	0,8730	0,7127	0,5948
0,20880	1,1074	0,9820	0,8778	0,7164	0,5977
RbCy					
0,05056	1,0243	0,9105	0,8157	0,6675	0,5585
0,07540	1,0359	0,9203	0,8243	0,6747	0,5640
0,10193	1,0485	0,9315	0,8343	0,6824	0,5704
0,12811	1,0609	0,9419	0,8431	0,6896	0,5762
0,15151	1,0718	0,9516	0,8516	0,6960	0,5814
0,17738	1,0839	0,9620	0,8608	0,7034	0,5874
0,20158	1,0957	0,9723	0,8696	0,7104	0,5931
0,22600	1,1079	0,9828	0,8789	0,7177	0,5992
0,25383	1,1226	0,9953	0,8887	0,7252	0,6057

Preglednica 4.2.1 Viskoznost, η vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 333,15 K.

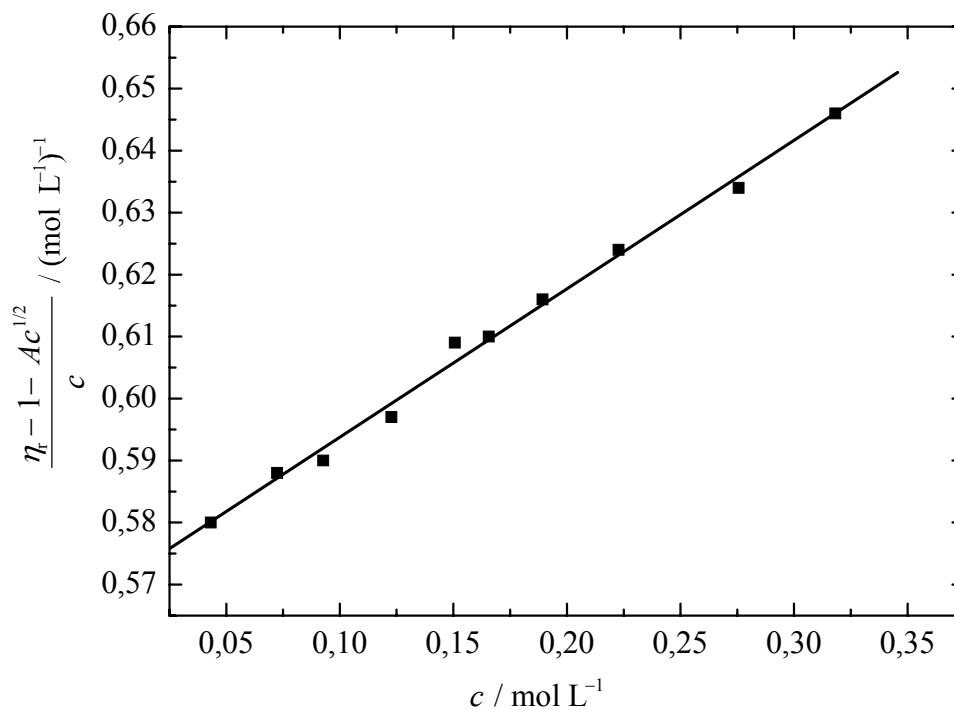
Table 4.2.1 Viscosity, η , of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamate in the temperature range from 293,15 K to 333,15 K.

m / mol kg ⁻¹	η / cP pri T / K				
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
CsCy					
0,05013	1,0243	0,9100	0,8151	0,6672	0,5584
0,07574	1,0357	0,9199	0,8242	0,6742	0,5642
0,10085	1,0471	0,9302	0,8329	0,6815	0,5696
0,12534	1,0585	0,9399	0,8415	0,6879	0,5753
0,15204	1,0706	0,9510	0,8512	0,6959	0,5813
0,17652	1,0820	0,9605	0,8595	0,7025	0,5866
0,20116	1,0933	0,9704	0,8685	0,7097	0,5921
0,22637	1,1051	0,9807	0,8771	0,7163	0,5977

Koeficienta viskoznosti B in D sem določil z metodo najmanjših kvadratov na osnovi relacije (4.2.1), preurejene v obliko (Out in Los, 1980)

$$\frac{\eta_r - 1 - Ac^{1/2}}{c} = B + Dc \quad (4.2.4)$$

Iz diagrama $\frac{h_r - 1 - Ac^{1/2}}{c}$ v odvisnosti od c sem iz vrednosti odseka na ordinatni osi določil koeficient viskoznosti B , iz naklona premice pa koeficient viskoznosti D ; njune vrednosti so za preiskovano temperaturno področje podane v preglednici 4.2.2. Na sliki 4.2.1 pa je kot primer za določitev konstante B in D pokazana odvisnost izraza $\frac{h_r - 1 - Ac^{1/2}}{c}$ od c za vodno raztopino natrijevega cikloheksilsulfamata pri 298,15 K. Povprečna absolutna razlika med eksperimentalno in na osnovi koeficientov viskoznosti A , B in D izračunano vrednostjo relativne viskoznosti, $\eta_r - \eta_{r(\text{rač})} = 4 \times 10^{-4}$ cP.



Slika 4.2.1 Odvisnost izraza $\frac{\eta_r - 1 - Ac^{1/2}}{c}$ od molarne koncentracije, c za vodne raztopine natrijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.1 Dependence of expression $\frac{\eta_r - 1 - Ac^{1/2}}{c}$ on the molar concentration, c , for aqueous solutions of sodium cyclohexylsulfamate at a temperature of 298,15 K.

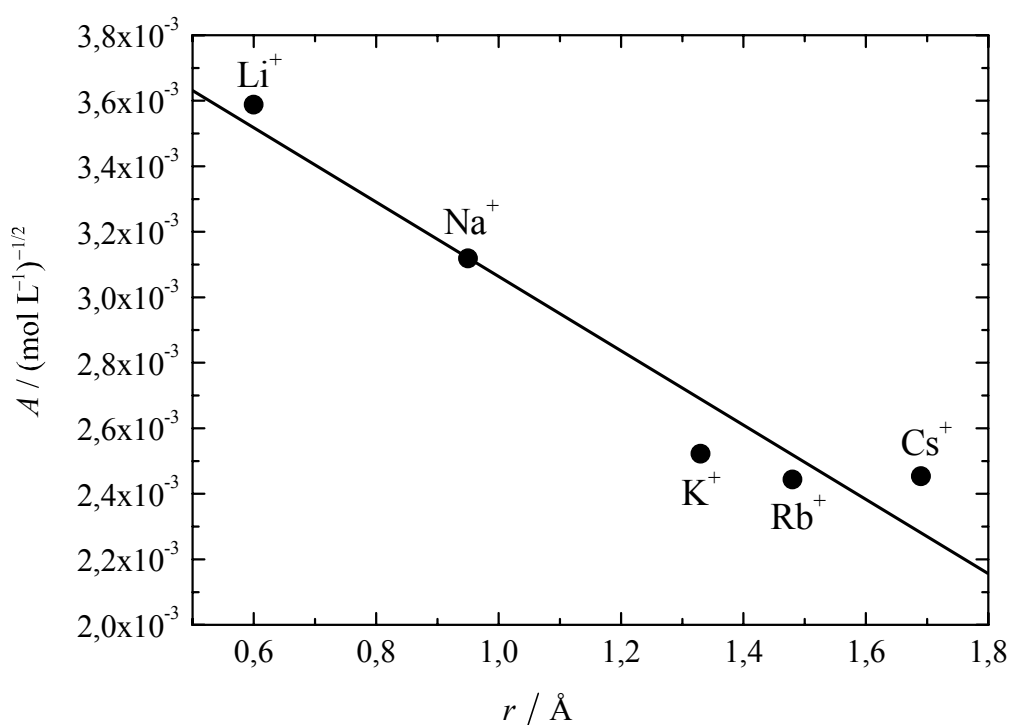
Preglednica 4.2.2 Vrednosti koeficientov viskoznosti A , B in D (relacija 4.2.1) vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata kot funkcija temperature.

Table 4.2.2 Values of viscosity coefficients A , B and D (relation 4.2.1) of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamate as a function of temperature.

Sol	T / K	$A \times 10^3$ / (mol L ⁻¹) ^{-1/2}	B / (mol L ⁻¹) ⁻¹	D / (mol L ⁻¹) ⁻²
LiCy	293,15	3,588	0,629±0,001	0,395±0,007
	298,15	3,590	0,619±0,003	0,330±0,014
	303,15	3,601	0,615±0,003	0,249±0,015
	313,15	3,619	0,591±0,004	0,222±0,020
	323,15	3,640	0,554±0,003	0,226±0,018
NaCy	293,15	3,106	0,567±0,002	0,323±0,014
	298,15	3,119	0,570±0,001	0,240±0,006
	303,15	3,141	0,566±0,002	0,189±0,009
	313,15	3,176	0,551±0,002	0,138±0,012
	323,15	3,207	0,517±0,001	0,164±0,007
KCy	293,15	2,493	0,454±0,001	0,306±0,011
	298,15	2,522	0,459±0,002	0,224±0,018
	303,15	2,556	0,464±0,003	0,154±0,019
	313,15	2,618	0,459±0,002	0,106±0,015
	323,15	2,675	0,435±0,002	0,125±0,014
RbCy	293,15	2,415	0,428±0,003	0,236±0,016
	298,15	2,444	0,434±0,002	0,170±0,010
	303,15	2,479	0,444±0,002	0,082±0,014
	313,15	2,543	0,448±0,003	0,000
	323,15	2,607	0,415±0,002	0,097±0,015
CsCy	293,15	2,422	0,432±0,001	0,157±0,007
	298,15	2,454	0,428±0,002	0,153±0,013
	303,15	2,490	0,437±0,001	0,082±0,008
	313,15	2,557	0,441±0,004	0,000
	323,15	2,619	0,422±0,002	0,000

Iz podatkov, zbranih v preglednici 4.2.2 je razvidno, da so vrednosti koeficienta viskoznosti A majhne, kar je značilno za enostavne 1-1 elektrolite (Out in Los, 1980) in da ima člen $Ac^{1/2}$ v relaciji (4.2.1) znaten vpliv na merjeno viskoznost le pri najnižjih koncentracijah.

Vrednosti koeficienta viskoznosti A padajo z naraščanjem velikosti alkalijskega iona v preiskovani seriji cikloheksilsulfamatov. Na sliki 4.2.2 je pokazana odvisnost koeficienta viskoznosti A od ionskega radija alkalijskih kationov pri 298,15 K; podatki za omenjene ionske radije so povzeti po *Marcusu* (1993). Iz slike 4.2.2 je razvidno, da koeficient viskoznosti A pada z naraščanjem ionskega radija kationa, razen v primeru cezijevega cikloheksilsulfamata. Z naraščajočo temperaturo pa vrednost koeficienta viskoznosti A rahlo narašča (preglednica 4.2.2), kar se ujema s podatki iz literature (Falkenhagen, 1931).



Slika 4.2.2 Odvisnost koeficienta viskoznosti A alkalijskih cikloheksilsulfamatov od ionskega radija kationa, r pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.2 Dependence of viscosity coefficient A of alkali-metal cyclohexylsulfamates on the ionic radius of the cation, r , at a temperature of 298,15 K.

Odvisnost koeficienta A od temperature sem izrazil analitično v obliki polinoma

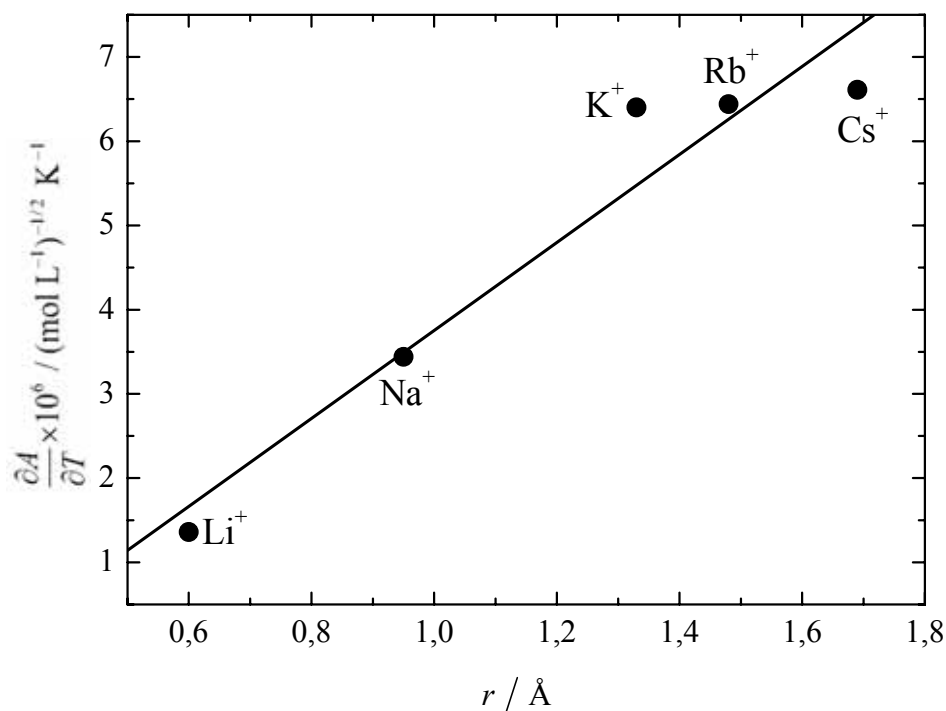
$$A = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 \quad (4.2.5)$$

kjer so a_0 , a_1 in a_2 empirične konstante, odvisne od topljenca; T_0 je temperatura 298,15 K. Zadnji člen v relaciji (4.2.5) sem upošteval le v primeru litijevega in kalijevega cikloheksilsulfamata, pri ostalih soleh cikloheksilsulfaminske kisline pa je odvisnost linearna. Vrednosti temperaturnega koeficienta, $\partial A/\partial T$ pri 298,15 K so podane v preglednici 4.2.3; iz omenjene preglednice ter slike 4.2.3 je razvidno, da vrednosti temperaturnega koeficienta $\partial A/\partial T$ linearno naraščajo z naraščajočim radijem alkalijskega iona.

Preglednica 4.2.3 Temperaturni koeficienti viskoznosti $\partial A/\partial T$, $\partial B/\partial T$ in $\partial D/\partial T$ vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata pri temperaturi 298,15 K.

Table 4.2.3 Temperature coefficients of viscosity $\partial A/\partial T$, $\partial B/\partial T$ and $\partial D/\partial T$, of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamate at a temperature of 298,15 K.

Sol	$\frac{\partial A}{\partial T} \times 10^6$ / (mol L ⁻¹) ^{-1/2} K ⁻¹	$\frac{\partial B}{\partial T} \times 10^4$ / (mol L ⁻¹) ⁻¹ K ⁻¹	$\frac{\partial D}{\partial T} \times 10^2$ / (mol L ⁻¹) ⁻² K ⁻¹
LiCy	1,36 ± 0,26	(-13,2 ± 3,0)	-(1,29 ± 0,2)
NaCy	3,44 ± 0,11	0,0	-(1,32 ± 0,04)
KCy	6,40 ± 0,21	(10,9 ± 1,6)	-(1,45 ± 0,7)
RbCy	6,44 ± 0,06	(21,3 ± 5,9)	-(1,77 ± 0,3)
CsCy	6,61 ± 0,09	(9,9 ± 7)	-(0,95 ± 0,3)



Slika 4.2.3 Odvisnost temperaturnega koeficienta viskoznosti $\partial A / \partial T$ od ionskega radija, r alkalijskih kationov pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.3 Dependence of the temperature coefficient of viscosity $\partial A / \partial T$ on the ionic radius, r , of alkali-metal cations at a temperature of 298,15.

Vrednosti koeficienta viskoznosti B v preglednici 4.2.2 so pozitivne in sorazmerno velike, kar je tipično za soli s hidrofobnimi ioni kot je npr. cikloheksilsulfamatni ion (Klofutar in sod., 2006a). Odvisnost koeficienta viskoznosti B od temperature sem za preiskovane cikloheksilsulfamate tudi izrazil analitično v obliki polinoma druge stopnje; vrednosti temperaturnega koeficienta $\partial B / \partial T$ so pri 298,15 K podane v preglednici 4.2.3. Vrednost omenjenega temperaturnega koeficienta $\partial B / \partial T$ je v primeru litijeve soli negativna, za natrijevo sol enaka nič in pozitivna v primeru kalijeve, rubidijeve in cezijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline.

Predznak koeficienta viskoznosti B je odvisen od stopnje struktuiranja topila zaradi prisotnosti ionov. Pozitivna vrednost koeficienta viskoznosti B je povezana s t.i. kozmotropnimi ioni (angl. *structure makers*), negativna vrednost omenjenega koeficienta pa s

t.i. kaotropnimi ioni (angl. *structure breakers*), pač glede na relativno zmožnost in sposobnost omenjenih ionov, da povečajo ali zmanjšajo strukturno urejenost med molekulami topila (Frank in Wen, 1957). Koeficient viskoznosti B je pri določeni temperaturi zelo specifična lastnost topljenca. Določimo ga lahko na osnovi ustreznih ionskih doprinosov kationa in aniona (Kaminsky, 1957)

$$B = B^+ + B^- \quad (4.2.6)$$

kjer sta B^+ in B^- ionska koeficienta viskoznosti; njuni vrednosti sta pri določeni temperaturi konstantni in značilni samo za interakcije ion-topilo.

Pri upoštevanju principa aditivnosti za viskoznostni koeficient B preiskovanih elektrolitskih topljencev, sem podatke za ionski viskoznostni koeficient litijevega, natrijevega in kalijevega iona povzel po Jenkinsu in Marcusu (1995). V primeru rubidijevega iona sem podatke za ionski B -koeficient pri temperaturi 291,5 K in 298,15 K dobil v referenci (Horvath, 1985) ter pri temperaturi 298,15 K v referenci (Jenkins in Marcus, 1995), pri ostalih temperaturah pa iz razlike med koeficientom viskoznosti B ter ionskim koeficientom viskoznosti cikloheksilsulfamatnega iona, B^- ; B^- sem upošteval kot povprečno vrednost, dobljeno iz litijevega, natrijevega, kalijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata pri določeni temperaturi. Izračunane vrednosti ionskega koeficienta viskoznosti za rubidijev ion so podane v preglednici 4.2.4; vrednost B^+ je za rubidijev ion pri temperaturi 298,15 K nekoliko višja kot so podatki iz literature (Horvath, 1985; Jenkins in Marcus, 1995). Ionski B -koeficient cezijevega iona sem določil na osnovi podatkov v referencah (Stokes in Mills, 1965; Horvath, 1985; Jenkins in Marcus, 1995), pri čemer sem upošteval linearno odvisnost B^+ od temperature; izračunana vrednost ionskega koeficienta viskoznosti cezijevega iona pri temperaturi 298,15 K se dobro ujema s podatkom iz literature (glej preglednico 4.2.4).

Preglednica 4.2.4 Ionski koeficient viskoznosti, B_{ion} za rubidijev, cezijev in cikloheksil-sulfamatni ion v vodnih raztopinah in temperaturnem območju od 293,15 K do 323,15 K.

Table 4.2.4 Ion viscosity coefficient, B_{ion} , of rubidium, caesium and cyclohexylsulfamic ions in aqueous solution and the temperature range from 293,15 K to 323,15 K.

T / K	$B_{ion} / (\text{mol L}^{-1})^{-1}$		
	Rb ⁺	Cs ⁺	Cy ⁻
293,15	-0,051	-0,057	0,480 ± 0,008
298,15	-0,039, (-0,030) ^a , (-0,033) ^b	-0,047, (-0,047) ^b , (-0,046) ^a , (-0,045) ^d	0,480 ± 0,008
303,15	-0,030	-0,037	0,477 ± 0,008
313,15	-0,015	-0,017	0,459 ± 0,006
323,15	-0,008	0,003	0,425 ± 0,006

^a(Horvath, 1985)

^b(Jenkins in Marcus, 1995)

^d(Stokes in Mills, 1965)

B_{ion} lahko predstavimo kot vsoto dveh prispevkov, t.j. hidrodinamskega učinka, ki je odvisen od velikosti in oblike iona, B_{size} ter prispevka na račun spremembe v strukturi vode ob dodatku iona, B_{st} (Stokes in Mills, 1965)

$$B_{ion} = B_{size} + B_{st} \quad (4.2.7)$$

Če predpostavimo, da glavni prispevek k B_{ion} predstavlja volumen iona v raztopini, tedaj je $B_{size} = 2,5 \bar{V}_{ion}^0$, pri čemer je \bar{V}_{ion}^0 limitni parcialni molski ionski volumen (L mol^{-1}). Velikost in predznak B_{st} pa sta merilo interakcij ion-topilo. Dodatno informacijo o interakcijah ion-topilo dobimo iz predznaka in velikosti temperaturnega koeficienta viskoznosti, $\partial B_{ion} / \partial T$; z odvajanjem relacije (4.2.7) po temperaturi pri konstantnem tlaku, je torej

$$\frac{\partial B_{ion}}{\partial T} = 2,5 \bar{E}_{ion}^0 + \frac{\partial B_{st}}{\partial T} \quad (4.2.8)$$

kjer je \bar{E}_{ion}^0 limitna parcialna molska ionska ekspanzibilnost. V preglednici 4.2.5 so podane vrednosti temperaturnega odvoda $\partial B_{ion} / \partial T$ pri 298,15 K, kot tudi parametri za njegov izračun z relacijo (4.2.8); izračunane vrednosti z omenjeno relacijo so v okviru eksperimentalne napake enake vrednostim, dobljenim iz temperaturne odvisnosti B_{ion} .

Preglednica 4.2.5 Vrednosti B_{ion} , $2,5\bar{V}_{ion}^0$ in B_{st} ter njihovi temperaturni odvodi pri temperaturi 298,15 K za vodne raztopine litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega, cezijevega in cikloheksilsulfamatnega iona.

Table 4.2.5 Values B_{ion} , $2,5\bar{V}_{ion}^0$ and B_{st} and their temperature differentials at a temperature of 298,15 K for aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium and cyclohexysulfamate ions.

Ion	B_{ion} / L mol ⁻¹	$2,5\bar{V}_{ion}^0$ / L mol ⁻¹	B_{st} / L mol ⁻¹
Li ⁺	0,146 ^a	-0,016 ^c	0,162
Na ⁺	0,085 ^a	-0,017 ^c	0,102
K ⁺	-0,009 ^a	0,009 ^c	-0,018
Rb ⁺	-0,039	0,022	-0,061
Cs ⁺	-0,047	0,040	-0,087
Cy ⁻	0,480	0,296 ^b	0,184
	$(\partial B_{ion} / \partial T) \times 10^4$ / L mol ⁻¹ K ⁻¹	$(2,5\bar{E}_{ion}^0) \times 10^4$ / L mol ⁻¹ K ⁻¹	$(\partial B_{st} / \partial T) \times 10^4$ / L mol ⁻¹ K ⁻¹
Li ⁺	-9,3, (-11) ^a	-0,80	-7,8
Na ⁺	0,0	1,2	-2,4
K ⁺	13,4, (14) ^a	0,79	10,6
Rb ⁺	21,0	0,79	20,6
Cs ⁺	19,7, (18) ^a	0,86	19,6
Cy ⁻	-2,8	2,7	-5,7

^a(Jenkins in Marcus, 1995)

^b(Klofutar in sod., 2006b)

^c(Millero, 1972)

Vrednosti $\partial B_{ion} / \partial T$ v preglednici 4.2.5 sem za litijev, natrijev in kalijev ion izračunal iz literarnih podatkov o temperaturni odvisnosti B_{ion} (Jenkins in Marcus, 1995), za rubidijev in cezijev ion pa na osnovi podatkov v preglednici 4.2.4. Vrednosti temperaturnega koeficienta $\partial B_{ion} / \partial T$ se za litijev, kalijev in cezijev ion ujemajo z vrednostmi, ki jih navajata *Jenkins in Marcus* (1995). Vrednosti za \bar{V}_{ion}^0 v preglednici 4.2.5 so absolutne vrednosti parcialnih molskih ionskih volumnov, ki sem jih določil z relacijo (Krumgalz, 1980)

$$\bar{V}_{i,abs}^0 = \bar{V}_{i,conv}^0 + z_i \bar{V}_{H^+}^0 \quad (4.2.9)$$

kjer sem vrednosti $\bar{V}_{i,conv}^0$ povzel po *Milleru* (1972), z_i je valenca iona; $\bar{V}_{H^+}^0$ pri določeni temperaturi pa sem izračunal po enačbi (*Millero*, 1972)

$$\bar{V}_{H^+}^0 = -5,1 - 0,008T - 1,7 \times 10^{-4} T^2 \quad (4.2.10)$$

kjer je T temperatura v °C. Iz temperaturne odvisnosti $\bar{V}_{i,abs}^0$ sem določil \bar{E}_{ion}^0 , za cikloheksilsulfamatni ion pa sem uporabil podatke iz reference (*Klofutar in sod.*, 2006a).

Iz vrednosti viskoznostnih koeficientov B_{ion} , zbranih v preglednici 4.2.5, lahko sklepamo, da majhni ioni, kot npr. litijev in natrijev ion z relativno veliko površinsko gostoto naboja močno povečajo strukturno urejenost vode, medtem ko kalijev, rubidijev in cezijev ion z majhno ter negativno vrednostjo B_{ion} rahlo porušijo strukturo vode. To potrjuje tudi temperaturni koeficient, $\partial B_{ion} / \partial T$ preiskovanih kationov. *Kaminsky* (1957) namreč navaja, da so v primeru kationov vrednosti $B_{ion} > 0$ in $\partial B_{ion} / \partial T < 0$ karakteristične za ione, ki pomagajo k izgrajevanju strukture vode (litijevi in natrijevi ioni), oziroma vrednosti $B_{ion} < 0$ in $\partial B_{ion} / \partial T > 0$ karakteristične za ione, ki rušijo strukturo vode (kalijevi, rubidijevi in cezijevi ioni); vpliv hidratacije kationov na B_{ion} je vsekakor prevladujoč. Nadaljnja informacija o vplivu ionov na strukturo vode je tudi predznak in velikost B_{st} ter njegov temperaturni koeficient, $\partial B_{st} / \partial T$. Velika vrednost B_{st} ter negativni temperaturni koeficient $\partial B_{st} / \partial T$ za litijev in natrijev ion v preglednici 4.2.5 potrjuje predhodno ugotovitev o pozitivnem vplivu

omenjenih ionov na strukturo vode. Obratno, negativna vrednost B_{st} ter pozitivni temperaturni koeficient $\partial B_{st} / \partial T$ v primeru kalijevega, rubidijevega ter cezijevega iona pomenita negativni, tj. rušilni vpliv teh ionov na strukturo vode. Za cikloheksilsulfamatni ion je v preiskovanem temperaturnem področju viskoznostni koeficient B_{ion} pozitiven, temperaturni koeficient $\partial B_{ion} / \partial T$ pa majhen in negativen. *Nightingale* (1966) je take ione označil kot izjemne oz. posebne med kozmotropnimi ioni (angl. *anomalous structure-making ions*). Cikloheksilsulfamatni ion lahko uvrstimo med velike kozmotropne ione s t.i. »aperiferno hidratacijo«, torej cikloheksilsulfamatni ion ni hidratiziran. V skladu s *Frankom in Wenom* (1957) zelo veliki ioni s hidrofobnimi površinami ne kažejo znakov »periferne hidratacije«, saj hidrofobna površina iona odbija vodo. Do iste ugotovitve o cikloheksilsulfamatnem ionu vodi tudi pozitivna vrednost koeficienta B_{st} ter velika in negativna vrednost temperaturnega koeficienta $\partial B_{st} / \partial T$ (glej preglednico 4.2.5).

Iz relacij (4.2.6) in (4.2.7) lahko sklepamo na vpliv individualnih ionov na viskoznost soli. Viskoznost raztopine soli je odvisna od posameznih limitnih parcialnih molskih ionskih volumnov ter od sprememb v strukturi vode zaradi vnosa ionov

$$B = 2,5 \left(\bar{V}_{ion,+}^0 + \bar{V}_{ion,-}^0 \right) + B_{st}^+ + B_{st}^- \quad (4.2.11)$$

Iz relacije (4.2.11) je razvidno, da je prvi člen dominanten zaradi velike vrednosti $\bar{V}_{ion,-}^0$, to je limitnega parcialnega molskega volumna cikloheksilsulfamatnega iona, drugi in tretji člen pa sta pomembna le pri litijevem in natrijevem cikloheksilsulfamatu (glej preglednico 4.2.5). Podobno, z upoštevanjem relacij (4.2.6) in (4.2.8), lahko temperaturni koeficient viskoznosti $\partial B / \partial T$ podamo z izrazom

$$\frac{\partial B}{\partial T} = 2,5 \left(\bar{E}_{ion,+}^0 + \bar{E}_{ion,-}^0 \right) + \frac{\partial B_{st}^+}{\partial T} + \frac{\partial B_{st}^-}{\partial T} \quad (4.2.12)$$

Ker so v primeru preiskovanih ionov limitne vrednosti parcialne molske ekspanzibilnosti približno enake, razen za litijev ion, oba iona ekvivalentno prispevata k prvemu členu v relaciji (4.2.12). Zadnja dva člena relacije (4.2.12) se znatno razlikujeta in zato je temperaturni koeficient $\partial B/\partial T$ indikativen parameter pri ugotavljanju vloge soli na spremembo strukture vode.

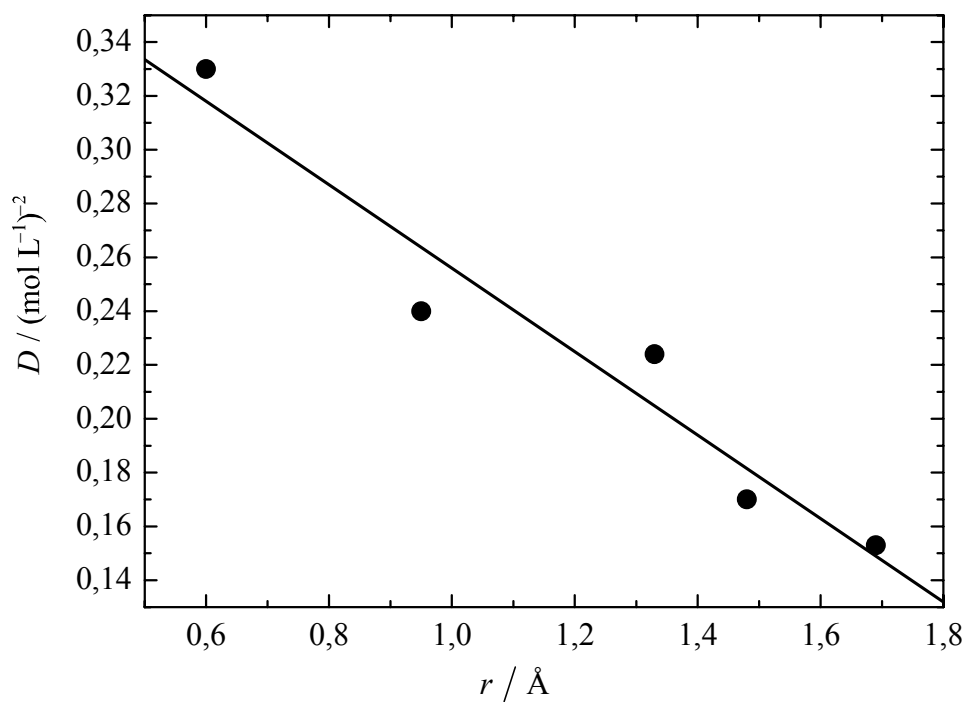
Podobno kot v primeru koeficienta viskoznosti B , tudi za koeficient D ne obstajajo modeli, ki bi omogočili kvantitativno razlago omenjenih koeficientov viskoznosti. Za razliko od koeficienta viskoznosti B , ki ga lahko razdelimo v ustrezne ionske doprinose kationa in aniona, koeficienta viskoznosti D ne moremo obravnavati kot vsoto omenjenih ionskih prispevkov. Vrednosti koeficienta viskoznosti D za alkalijske cikloheksilsulfamate v preglednici 4.2.2 so pozitivne in relativno visoke; pri določeni temperaturi se vrednosti koeficienta D praktično linearno spreminjajo z radijem alkalijskega kationa (glej sliko 4.2.4). Z naraščanjem temperature vrednosti koeficienta viskoznosti D na začetku počasi padajo do neke minimalne vrednosti, ki je odvisna od narave kationa, nato pa postopoma naraščajo. Kot primer je na sliki 4.2.5 podana odvisnost koeficienta viskoznosti D od temperature za natrijev cikloheksilsulfamat. Minimalna vrednost koeficienta viskoznosti D je za litijev cikloheksilsulfamat dosežena pri temperaturi 314,5 K, za natrijev cikloheksilsulfamat pri 314,6 K, za kalijev cikloheksilsulfamat pri 315,1 K, za rubidijev cikloheksilsulfamat pri 312,6 K in za cezijev cikloheksilsulfamat pri temperaturi 326,2 K. Vrednosti temperaturnega koeficienta $\partial D/\partial T$ (preglednica 4.2.3) so negativne in relativno visoke.

V skladu s teorijo *Desnoyersa in Perrona* (1972), člen Dc^2 v relaciji (4.2.1) vključuje vse tiste interakcije topilo-topljenec ter topljenec-topljenec, ki niso upoštevane v členu $Ac^{1/2}$ in Bc pri višjih koncentracijah; večino prispevka h koeficientu viskoznosti D naj bi vsebovali višji členi dalekosežnih *Coulombskih* interakcij. Sicer pa je koeficient viskoznosti D odvisen tudi od višjih členov hidrodinamskega efekta; le-ti so namreč poglavitni prispevki k vrednosti člena Dc^2 v relaciji (4.2.1). V skladu z omenjenim pristopom, je koeficient viskoznosti D vselej pozitiven in je podan z naslednjo relacijo (Feakins in sod., 1982)

$$D \cong 10,05 \times 10^{-6} (\bar{V}_2^0)^2 \quad (4.2.13)$$

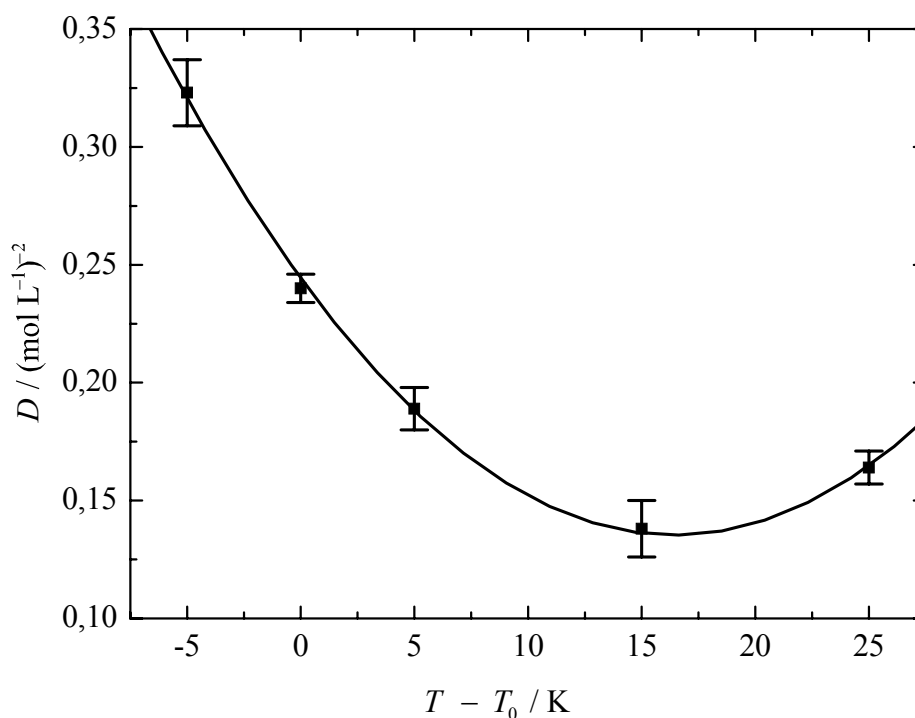
kjer je \bar{V}_2^0 limitni parcialni molski volumen elektrolita v $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Z relacijo (4.2.13) izračunane vrednosti koeficienta viskoznosti D so: 0,152 $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ za litijev, 0,150 $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ za natrijev, 0,178 $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ za kalijev, 0,190 $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ za rubidijev in 0,215 $(\text{mol L}^{-1})^{-2}$ za cezijev cikloheksilsulfamat pri temperaturi 298,15 K. V primeru litijeve, natrijeve in kalijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline so izračunane vrednosti koeficienta viskoznosti D nižje od eksperimentalnih vrednosti, medtem ko sta izračunani vrednosti za rubidijevo in cezijevo sol višji od eksperimentalno določenih. Relacija (4.2.13) torej ne napoveduje pravih vrednosti za koeficient viskoznosti D alkalijskih cikloheksilsulfamatov, niti pravilnega zaporedja za omenjeni viskoznostni koeficient v preiskovani skupini cikloheksilsulfamatov. Ker so interakcije topljenec-topljenec, oziroma ion-ion pomembnejše pri višjih koncentracijah, zato se v členu Dc^2 odražajo strukturne značilnosti topljenca; koeficient viskoznosti D je torej močno odvisen narave in velikosti iona, kar je razvidno tudi s slike 4.2.4.

Koeficient viskoznosti D je torej bolj kompleksen in manj indikativen kot npr. koeficient viskoznosti B , saj je odvisen od velikosti ionov, strukturnih značilnosti pri interakcijah topljenec-topljenec, pa tudi od višjih členov dalekosežnih interakcij *Debye-Huckelove* vrste sil.



Slika 4.2.4 Odvisnost koeficienta viskoznosti D alkalijskih cikloheksilsulfamatov od ionskega radija kationa, r pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.4 Dependence of the viscosity coefficient D of alkali-metal cyclohexylsulfamates on the ionic radius of the cation, r , at a temperature of 298,15 K.



Slika 4.2.5 Odvisnost koeficienta viskoznosti D od temperature za natrijev cikloheksil-sulfamat v vodni raztopini.

Figure 4.2.5 Dependence of the viscosity coefficient D on temperature for sodium cyclohexyl-sulfamate in aqueous solution.

4.2.2 Termodinamske funkcije aktivacije viskoznega toka

Koeficient viskoznosti B je v skladu z *Eyringovo* teorijo o absolutni hitrosti procesov (Glasstone in sod., 1941) povezan s termodinamskimi funkcijami aktivacije viskoznega toka. Omenjeni preprosti model predpostavlja, da se molekule topila in ioni topljenca eden za drugim gibljejo iz svojih ravnotežnih leg preko vmesnega, tj. prehodnega stanja, ob istočasnem cepljenju intermolekularnih vezi, v nove ravnotežne lege. Teorijo prehodnega stanja so za viskoznost raztopin elektrolitov v vodi kot tudi v nevodnih medijih uspešno dopolnili oz. razvili *Feakins* in sodelavci (1974, 1993). V skladu z omenjeno teorijo je koeficient viskoznosti B sorazmeren z *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije viskoznega toka topila, $\Delta^\# \bar{G}_1^0$ in topljenca, $\Delta^\# \bar{G}_2^0$

$$B = (\nu \bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0) + \bar{V}_1^0 \left(\frac{\Delta^\# \bar{G}_2^0 - \nu \Delta^\# \bar{G}_1^0}{RT} \right) \quad (4.2.14)$$

kjer je vrednost koeficienta, $\nu = 2$ za popolnoma disociirane 1-1 elektrolite, R splošna plinska konstanta ($R = 8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), \bar{V}_1^0 in \bar{V}_2^0 pa sta limitni parcialni molski volumen topila in topljenca (L mol^{-1}). Iz relacije (4.2.14) je razvidno, da je koeficient viskoznosti B odvisen od dveh členov, to je od t.i. volumenskega člena ($\nu \bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0$) in člena, ki odraža spremembe parcialne molske *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka topljenca in topila pri neskončnem razredčenju. $\Delta^\# \bar{G}_2^0$ torej lahko izračunamo s preureditvijo relacije (4.2.14) v obliko

$$\Delta^\# \bar{G}_2^0 = 2\Delta^\# \bar{G}_1^0 + \frac{RT}{\bar{V}_1^0} [B - (2\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)] \quad (4.2.15)$$

Molsko *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije viskoznega toka čistega topila, $\Delta^\# \bar{G}_1^0$ lahko določimo iz *Eyringove* enačbe (Glasstone in sod., 1941)

$$\Delta^\# \bar{G}_1^0 = RT \ln \left(\frac{V_1^0 \eta_1^0}{h N_A} \right) \quad (4.2.16)$$

kjer je h *Planckova* konstanta ($h = 6,62618 \times 10^{-34} \text{ J s}$) in N_A *Avogadrovo* število ($N_A = 6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Analogno relaciji (4.2.14) lahko za ionski koeficient viskoznosti zapišemo za 1-1 elektrolit zvezo

$$B_{ion}^\pm = (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_{2,i}^0) + \bar{V}_1^0 \left(\frac{\Delta^\# \bar{G}_{2,i}^0 - \Delta^\# \bar{G}_1^0}{RT} \right) \quad (4.2.17)$$

kjer je $\bar{V}_{2,i}^0$ limitni parcialni molski ionski volumen in $\Delta^\# \bar{G}_{2,i}^0$ limitna *Gibbsova* prosta energija aktivacije viskoznega toka iona.

Doprinos topljenca k molski entropiji aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ dobimo iz temperaturne odvisnosti *Gibbsove* proste energije,

$$\Delta^{\#}\bar{S}_2^0 = -\left(\frac{\partial\Delta^{\#}\bar{G}_2^0}{\partial T}\right) \quad (4.2.18)$$

doprinos topljenca k molski entalpiji aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ pa z *Gibbs-Helmholtzovo* relacijo

$$\Delta^{\#}\bar{H}_2^0 = \Delta^{\#}\bar{G}_2^0 + T\Delta^{\#}\bar{S}_2^0 \quad (4.2.19)$$

Relacije (4.2.14), (4.2.18) in (4.2.19) predstavljajo boljšo osnovo za interpretacijo učinkov topljenca na viskoznost raztopine, kot npr. direktna razlaga koeficienta B in njegove odvisnosti od temperature. Iz relacije (4.2.14) je npr. razvidno, da je vrednost koeficienta B negativna v sistemih, kjer je $\nu\bar{V}_1^0 < \bar{V}_2^0$ in $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 < \nu\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$, torej kjer je prispevek omenjenih členov h koeficientu B negativen (Feakins in sod., 1993).

Pri izračunu limitne *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka soli cikloheksilsulfaminske kisline, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ preko relacije (4.2.15) sem za limitne parcialne molske volumne preiskovanih spojin, \bar{V}_2^0 uporabil vrednosti, podane v preglednici 4.1.3. Pri izračunu *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka čistega topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$ (relacija 4.2.16) sem podatke za gostoto in viskoznost čiste vode pri željeni temperaturi povzel iz literature (Kell, 1975; Riddick in sod., 1986). Iz odvisnosti $\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$ od temperature sem izračunal molsko entropijo aktivacije toka viskoznosti vode, $\Delta^{\#}\bar{S}_1^0$ ($= -\partial\Delta^{\#}\bar{G}_1^0 / \partial T$) in molsko entalpijo aktivacije toka viskoznosti čistega topila pri določeni temperaturi, $\Delta^{\#}\bar{H}_1^0$ z *Gibbs-Helmholtzovo* relacijo (analogno enačbi 4.2.19). Vrednosti molskih parametrov aktivacije toka viskoznosti topila so za obravnavano temperaturno področje podane v preglednici 4.2.6.

Izračunane vrednosti aktivacijskega parametra $\Delta^{\#}\overline{G}_2^0$ so za preiskovane topljence pri posameznih temperaturah podane v preglednici 4.2.7, na sliki 4.2.6 pa je tudi grafično pokazana temperaturna odvisnost limitne *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka za natrijev cikloheksilsulfamat; krivulja na sliki 4.2.6 je narisana na osnovi parametrov v preglednici 4.2.8. Kot je razvidno iz preglednice 4.2.7 so za vse preiskovane topljence vrednosti $\Delta^{\#}\overline{G}_2^0$ pozitivne in s temperaturo počasi naraščajo do neke maksimalne vrednosti, ki pa je odvisna od narave soli. Za litijevo sol cikloheksilsulfaminske kisline je npr. maksimalna vrednost $\Delta^{\#}\overline{G}_2^0$ dosežena pri temperaturi 303 K, nato pa v skupini alkalijskih cikloheksilsulfamatov temperatura, pri kateri se pojavi maksimalna vrednost $\Delta^{\#}\overline{G}_2^0$, postopoma narašča z velikostjo kristalografskega radija alkalijskega kationa, do npr. vrednosti 322 K za cezijev cikloheksilsulfamat. Na temperaturno odvisnost limitne parcialne molske *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka namreč vplivata dva efekta, tj. elektrostrikcija, ki ni močno temperaturno odvisna ter zlasti vodikove vezi med molekulami vode, ki se cepijo; posledica omenjenega mehanizma je večja strukturna urejenost molekul vode okrog iona kot med samimi molekulami vode (Hribar in sod., 2002). Zdi se, da prvi, tj. elektrostatični efekt pojenja, ko $\Delta^{\#}\overline{G}_2^0$ doseže maksimalno vrednost in se prične cepitev vodikovih vezi znotraj hidratacijske sfere.

Preglednica 4.2.6 Vrednosti molskih parametrov aktivacije toka viskoznosti vode $\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$, $\Delta^{\#}\bar{S}_1^0$ in $\Delta^{\#}\bar{H}_1^0$ v temperaturnem območju od 293,15K do 323,15 K.

Table 4.2.6 Values of molal parameters for activation of viscous flow of water $\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$, $\Delta^{\#}\bar{S}_1^0$ and $\Delta^{\#}\bar{H}_1^0$ in the temperature range from 293,15 K to 323,15 K.

T / K	$\Delta^{\#}\bar{G}_1^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta^{\#}\bar{S}_1^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta^{\#}\bar{H}_1^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
293,15	9,295	26,8	17,164
298,15	9,164	25,1	16,644
303,15	9,043	23,3	16,116
313,15	8,829	19,8	15,036
323,15	8,647	16,3	13,918

Preglednica 4.2.7 Limitne vrednosti *Gibbsove* molske proste energije aktivacije viskoznega toka litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v temperaturnem območju od 293,15 K do 323,15 K.

Table 4.2.7 Limiting values of the molar *Gibbs* free energy for activation of viscous flow of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamates in the temperature range from 293,15 K to 323,15 K.

Topljenec	$\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 / \text{J mol}^{-1}$				
	293,15 K	298,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K
LiCy	115151 ± 135	115131 ± 412	115928 ± 418	115016 ± 574	112060 ± 442
NaCy	106722 ± 270	108314 ± 137	109066 ± 279	109328 ± 287	106689 ± 148
KCy	92905 ± 136	94592 ± 275	96351 ± 418	97717 ± 288	96160 ± 296
RbCy	89971 ± 406	91794 ± 275	94207 ± 280	96797 ± 431	93931 ± 296
CsCy	91581 ± 135	92050 ± 275	94310 ± 140	96912 ± 574	96114 ± 295

Odvisnost $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ od temperature sem za preiskovane cikloheksilsulfamate izrazil analitično v obliki polinoma druge stopnje, torej podobno kot odvisnost koeficienta viskoznosti A od temperature (glej relacijo 4.2.5). Izračunane vrednosti empiričnih konstant a_i so zbrane v preglednici 4.2.8. Z upoštevanjem relacije (4.2.5) in (4.2.18) sem limitno parcialno molsko entropijo aktivacije viskoznega toka alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline izračunal z zvezo

$$\Delta^{\#}\bar{S}_2^0 = -[a_1 + 2a_2(T - T_0)] \quad (4.2.20)$$

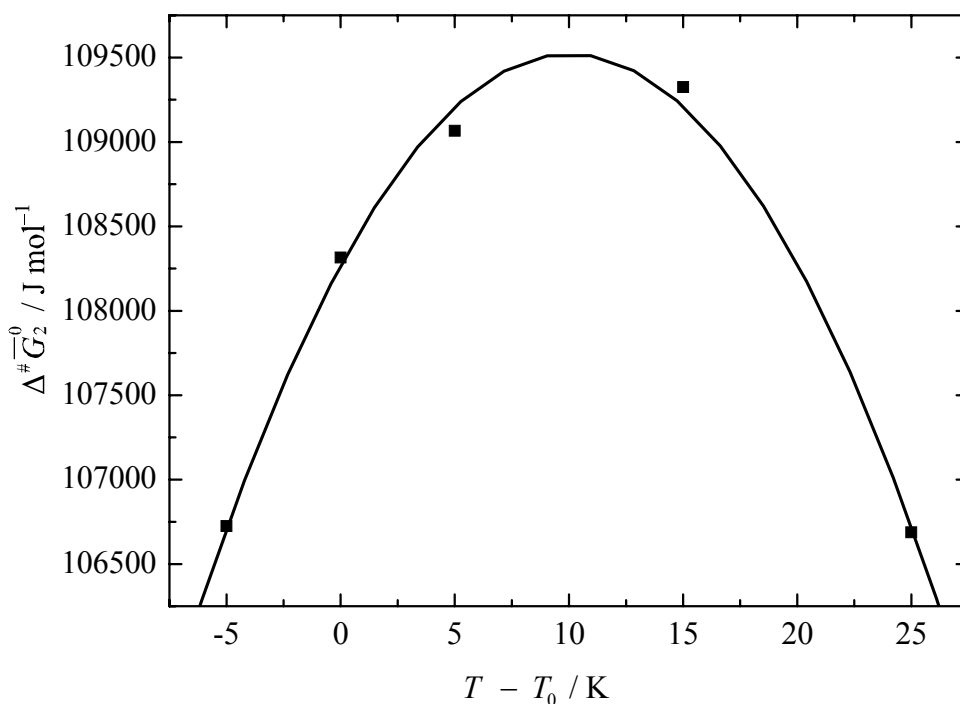
Podobno sem z upoštevanjem relacije (4.2.5), (4.2.19) in (4.2.20) določil tudi limitno parcialno molsko entalpijo aktivacije viskoznega toka preiskovanih soli

$$\Delta^{\#}\bar{H}_2^0 = a_0 - a_1T_0 + a_2(T_0^2 - T^2) \quad (4.2.21)$$

Preglednica 4.2.8 Vrednosti empiričnih konstant a_0 , a_1 in a_2 za izračun $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ (rel. 4.2.5), $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ (rel. 4.2.20) in $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ (rel. 4.2.21) za vodne raztopine alkalijskih cikloheksilsulfamatov v temperaturnem področju od 293,15 K do 323,15 K.

Table 4.2.8 Values of empirical constants a_0 , a_1 and a_2 for calculation of $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ (rel. 4.2.5), $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ (rel. 4.2.20) and $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ (rel. 4.2.21) for aqueous solutions of alkali-metal cyclohexylsulfamates in the temperature range from 293,15 to 323,15 K.

Elektrolit	a_0	a_1	$-a_2$
LiCy	115580 ± 219	88 ± 43	9 ± 2
NaCy	108260 ± 76	250 ± 15	12 ± 1
KCy	94858 ± 49	363 ± 29	12 ± 1
RbCy	92428 ± 457	505 ± 89	17 ± 4
CsCy	92923 ± 512	345 ± 99	8 ± 5



Slika 4.2.6 Odvisnost limitne *Gibbs*ove proste energije aktivacije viskoznega toka, $\Delta^\# \bar{G}_2^0$ od temperature za raztopino natrijevega cikloheksilsulfamata.

Figure 4.2.6 Dependence of the partial *Gibbs* free energy for activation of viscous flow, $\Delta^\# \bar{G}_2^0$, on temperature for a solution of sodium cyclohexylsulfamate.

V preglednici 4.2.9 so predstavljene standardne limitne termodinamske funkcije aktivacije viskoznega toka preiskovanih alkalijskih cikloheksilsulfamatov pri $T_0 = 298,15$ K. Omenjene molske parametre aktivacije viskoznega toka topljenca lahko obravnavamo kot relativne vplive topljenca na topilo v osnovnem in prehodnem stanju (Feakins in sod., 1986). Če so npr. zvrsti topljenca (molekule, ioni) popolnoma koordinirane z molekulami topila v osnovnem stanju, potem pride v prehodnem stanju do cepljenja vezi med molekulami oz. ioni topljenca in molekulami topila, kar ima za posledico zmanjšanje koordinativnega števila molekule oz. ionov topljenca. Obratno, če je osnovno stanje topila močno struktuirano, kot npr. v vodi ali alkoholih in ne omogoča popolne koordinacije zvrsti topljenca z molekulami topila v osnovnem stanju, pride v prehodnem stanju do nastanka dodatnih vezi med molekulami topila in zvrstmi topljenca in s tem do povečanja koordinativnega števila zvrsti topljenca.

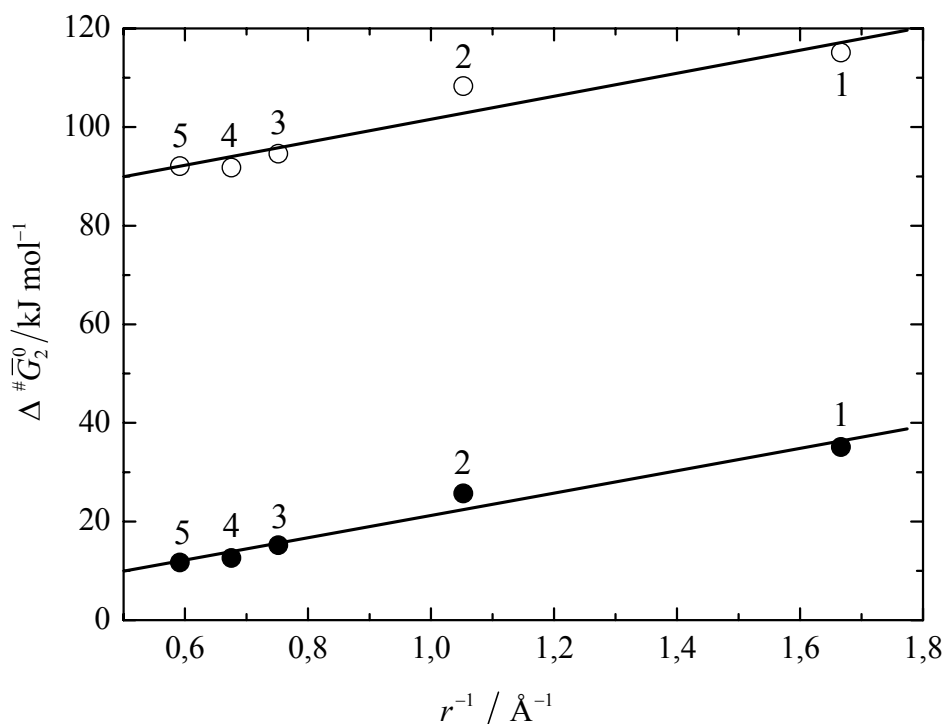
Iz podatkov, zbranih v preglednici 4.2.9 in 4.2.6 je razvidno, da so vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ kot tudi razlik $(\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 - 2\Delta^{\#}\bar{G}_1^0)$ za vse alkalijske cikloheksilsulfamate pozitivne; omenjena razlika predstavlja spremembo *Gibbsove* proste energije aktivacije na mol elektrolitskega 1-1 topljenca pri zamenjavi enega mola topila z enim molom topljenca v neskončno razredčeni raztopini. Ker je $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 > 2\Delta^{\#}\bar{G}_1^0$, lahko privzamemo, da so v preiskovanih sistemih vezi med ioni topljenca in molekulami topila močnejše od vezi med molekulami topila v prehodnem stanju. Za preiskovane topljence je tudi prvi člen v relaciji (4.2.14), tj. razlika $(\nu\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)$ v vseh primerih negativna, npr. $-0,087 \text{ L mol}^{-1}$ za litijev cikloheksilsulfamat in $-0,109 \text{ L mol}^{-1}$ za cezijev cikloheksilsulfamat; omenjeni člen zmanjša koeficient viskoznosti *B* preiskovanih topljencev za 14 % (litijev cikloheksilsulfamat) do npr. 26 % (cezijev cikloheksilsulfamat). To opažanje je značilno za vodne raztopine elektrolitskih topljencev, saj je praviloma $\bar{V}_2^0 > \nu\bar{V}_1^0$.

Iz preglednice 4.2.9 je tudi razvidno, da se vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ znižujejo z velikostjo kationa, pri čemer sta vrednosti za rubidijev in cezijev cikloheksilsulfamat približno enaki. Podobno obnašanje je opazil *Waghorne* (2001) pri študiju vodnih raztopin alkalijskih kloridov, čeprav so bile vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ v tem primeru znatno nižje kot pri alkalijskih cikloheksilsulfamatih (preglednica 4.2.7); npr. $35,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ za litijev klorid in samo $11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ za cezijev klorid. Na sliki 4.2.7 je pokazana odvisnost $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ od recipročne vrednosti kristalografskega radija kationa (Marcus, 1993) za preiskovane alkalijske cikloheksilsulfamate ter alkalijske kloride (*Waghorne*, 2001) pri temperaturi 298,15 K. Odvisnost je v obeh primerih linearna, standardna napaka določitve je manjša od eksperimentalnega pogreška v $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$. Podobne rezultate je dobil *Waghorne* (2001) pri analizi $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ za različne elektrolite v vodnih raztopinah. Zanimivo je, da so strmine krivulj na sliki 4.2.7 v okviru eksperimentalne napake enake in sicer $21,9 \pm 0,4$.

Preglednica 4.2.9 Prispevki topljenca k aktivaciji toka viskoznosti pri 298,15 K: parcialna molska *Gibbs*ova prosta energija, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, entropija, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$, entalpija, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$, *Gibbs*ova prosta energija aktivacije prevodnosti, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$ in prispevek topljenca k prosti energiji aktivacije molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$.

Table 4.2.9 Contributions of the solute to activation of viscous flow at 298,15 K: partial molar *Gibbs* free energy, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, entropy, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$, enthalpy, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$, *Gibbs* free energy for activation of conductivity, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$, and the contribution of the solute to the free energy of activation of molecules of solvent, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$.

Spojina	$\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ / kJ mol ⁻¹	$-\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ / J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$ / kJ mol ⁻¹
LiCy	115,13	88	89,29	23,44	91,69
NaCy	108,31	250	33,65	22,79	85,52
KCy	94,59	363	-13,77	21,84	72,75
RbCy	91,79	505	-58,77	21,70	70,09
CsCy	92,05	345	-10,78	21,72	70,33



Slika 4.2.7 Odvisnost limitne *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ od recipročne vrednosti kristalografskega radiona kationa, r^{-1} za alkalijske cikloheksilsulfamate (○) 1 – LiCy, 2 – NaCy, 3 – KCy, 4 – RbCy, 5 – CsCy in alkalijske kloride (●) 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – RbCl, 5 – CsCl pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.7 Dependence of the limiting *Gibbs* free energy for activation of viscous flow, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, on the reciprocal value of the crystallographic cationic radius, r^{-1} , for alkali-metal cyclohexylsulfamates (○) 1 – LiCy, 2 – NaCy, 3 – KCy, 4 – RbCy, 5 – CsCy and alkali chlorides (●) 1 – LiCl, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – RbCl, 5 – CsCl at a temperature of 298,15 K.

V skladu z novejšo teorijo *Feakinsa* in njegovih sodelavcev (1993) so v $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ vsebovani efekti dveh prispevkov in sicer:

- prispevka topljenca k aktivacijski energiji molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$, zaradi interakcij med topljencem in sosednjimi molekulami topila v prehodnem stanju, ki ovirajo gibanje molekul topila v neposredni bližini topljenca. V bistvu je ta prispevek razlika med energijama solvatacije topljenca, ko je topilo v osnovnem

stanju in ko je topilo v prehodnem stanju, torej *Gibbsova* energija prenosa med omenjenima stanjema. V prehodnem stanju so molekule topila bolj šibko vezane med seboj kot v osnovnem stanju, zato molekule topila lahko dodatno obdajo ione topljenca v prehodnem stanju, kar predstavlja negativni doprinos k $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$;

- prispevka zaradi gibanja topljenca samega, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$; topljenec tudi prehaja preko svojega prehodnega stanja oz. se giblje iz enega v drugo ravnotežno stanje. V prehodnem stanju se ioni topljenca gibljejo v naslednjo prazno vrzel, ki je znatno večja kot v topilu, ki je v osnovnem stanju; nastanek nove in večje vrzeli v topilu povzroči cepitev vezi med med molekulami topila in ioni topljenca.

Gibbsovo prosto energijo aktivacije viskoznega toka topljenca torej lahko predstavimo kot vsoto omenjenih prispevkov

$$\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 = \Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1') + \Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2') \quad (4.2.22)$$

Feakins in sodelavci (1993) so predložili, da v primeru majhnih ionov vrednost člena $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$ v relaciji (4.2.22) dobro aproksimira *Gibbsova* prosta enegija aktivacije toka viskoznosti topila ali pa energija aktivacije prevodnosti, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$; z merjenjem $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ torej lahko določimo $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$.

Za preiskovane elektrolitske topljence sem vrednost prispevka $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$ v relaciji (4.2.22) določil z *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije prevodnosti, $\Delta^{\#}\bar{G}_{2(cd)}^0$ (povezano s premikom enega mola ionov v raztopini) in sicer z relacijo *Brummerja* in *Hilla* (1961) v obliki

$$\Delta^{\#}\bar{G}_{i(cd)}^0 = -RT \ln \left(\frac{6\lambda_i^0 h}{ze_0 FL^2} \right) \quad (4.2.23)$$

kjer je z valenca iona, e_0 elementarni naboj ($1,60219 \times 10^{-19}$ As), F Faradayeva konstanta ($96484,6$ A s mol $^{-1}$) in L razdalja med sosednjima ravnotežnima pozicijama topljenca v tekočini, tj. razdalja med sosednjima vrzelima v topilu; L sem določil z relacijo (Hickey in sod., 2001)

$$L = \left(\frac{V_1^0}{N_A} \right)^{1/3} \quad (4.2.24)$$

Pri izračunu $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0$ preiskovanih alkalijskih ionov sem podatke za limitne molske ionske prevodnosti omenjenih kationov povzel iz literature (Robinson in Stokes, 2002). Izračunane vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0$ so zelo blizu vrednosti parametra aktivacije viskoznega toka za vodo, $\Delta^\# \bar{G}_1^0 = 9,163$ kJ mol $^{-1}$ pri temperaturi 298,15 K; povprečna vrednost $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0$ alkalijskih ionov je ($10,21 \pm 0,70$) kJ mol $^{-1}$. Ker je za kloridni ion vrednost $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0 = 9,66$ kJ mol $^{-1}$, torej blizu vrednosti za vodo, je Feakins s sodelavci (1993) namesto $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0$ uporabil vrednost $2\Delta^\# \bar{G}_1^0$ pri izračunu vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$ za alkalijske kloride. V primeru cikloheksilsulfamatnega iona pa je ionska Gibbsova prosta energija aktivacije prevodnosti znatno višja, $\Delta^\# \bar{G}_{i(cd)}^0 = 12,09$ kJ mol $^{-1}$, zato sem $\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$ alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline izračunal kot vsoto ionske Gibbsove proste energije aktivacije prevodnosti cikloheksilsulfamatnega iona ter ustreznega alkalijskega iona. Izračunane vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$ so zbrane v preglednici 4.2.9, iz katere je razvidno, da vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$ ležijo znotraj relativno ozkega področja vrednosti, tj. od 21,70 do 23,44 kJ mol $^{-1}$; $\Delta^\# \bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$ torej pripeva k vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_2^0$ približno 20 % njene vrednosti.

Kot je razvidno iz preglednice 4.2.9, so vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$ pozitivne in se manjšajo z naraščanjem velikosti alkalijskega iona, pri čemer sta vrednosti za rubidijev in cezijev cikloheksilsulfamat približno enaki. Lahko torej povzamemo, da razlike v vrednostih Gibbsove proste energije aktivacije toka viskoznosti preiskovanih topljencev, podanih v preglednici 4.2.9, odražajo razlike v vplivu posameznih alkalijskih cikloheksilsulfamatov na

Gibbsovo prosto energijo gibanja molekul topila, to je na vrednost $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$. V skladu s *Feakinsom* in njegovimi sodelavci (1993) pozitivne vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$ za preiskovane soli cikloheksilsulfaminske kisline lahko razložimo z dejstvom, da prenos alkalijskih cikloheksilsulfamatov iz topila v osnovnem stanju v topilo v prehodnem stanju ni favoriziran. Kot primer sta v preglednici 4.2.10 ter na sliki 4.2.8 za natrijev cikloheksilsulfamat predstavljena oba prispevka h *Gibbsovi* prosti energiji aktivacije toka viskoznosti topljenca, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ (relacija 4.2.22), to je vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2\rightarrow 2')$ in $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$ v odvisnosti od temperature. Iz preglednice 4.2.10 ter s slike 4.2.8 je razvidno, da vrednost $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2\rightarrow 2')$ rahlo pada z naraščajočo temperaturo; omenjena odvisnost je linearna. Vrednosti drugih dveh ustreznih termodinamskih parametrov pri temperaturi 298,15 K za natrijev cikloheksilsulfamat znašata, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0(2\rightarrow 2') = (27 \pm 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0(2\rightarrow 2') = 30,84 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1\rightarrow 1')$ kažejo šibek, nepoudarjeni maksimum pri isti temperaturi kot vrednosti $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$. Ustrezna prispevka omenjenega topljenca k molekulam topila v prehodnem stanju pri 298,15 K pa sta relativno visoka in negativna vrednost entropije, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0(1\rightarrow 1') = -(284 \pm 15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ter nizka, pozitivna vrednost entalpije, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0(1\rightarrow 1') = 0,85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Preglednica 4.2.10 *Gibbsova* prosta energija aktivacije prevodnosti natrijevih in cikloheksilsulfamatnih ionov, $\Delta^\# \bar{G}_{Na^+}^0$ in $\Delta^\# \bar{G}_{Cy^-}^0$, prevodnosti natrijevega cikloheksilsulfamata, $\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$, *Gibbsova* prosta energija aktivacije toka viskoznosti topljenca, $\Delta^\# \bar{G}_2^0$ ter prispevek topljenca k aktivacijski energiji molekul topila, $\Delta^\# \bar{G}_2^0 (1 \rightarrow 1')$ v preiskovanem temperaturnem območju.

Table 4.2.10 *Gibbs* free energy for activation of the conductance of the sodium and cyclohexylsulphamic ion, $\Delta^\# \bar{G}_{Na^+}^0$ and $\Delta^\# \bar{G}_{Cy^-}^0$, the conductance of sodium cyclohexylsulfamate, $\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$, the *Gibbs* free energy for activation of viscous flow of the solute, $\Delta^\# \bar{G}_2^0$, and the contribution of solute to the activation energy of molecules of solvent, $\Delta^\# \bar{G}_2^0 (1 \rightarrow 1')$ in the given temperature range.

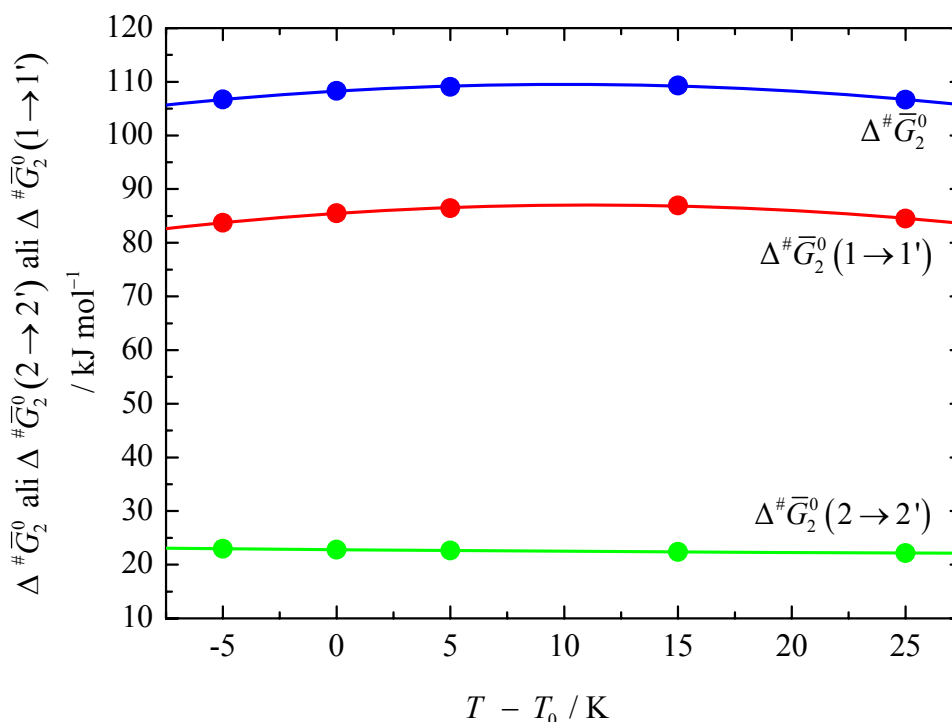
T / K	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
$(\lambda_{Na^+}^0 \times 10^4)^a$ / $\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$	44,85	50,10	55,71	67,49	80,19
$(\lambda_{Cy^-}^0 \times 10^4)^b$ / $\Omega^{-1} m^2 mol^{-1}$	25,28	28,57	31,67	38,94	46,50
$\Delta^\# \bar{G}_{Na^+(cd)}^0$ / $kJ mol^{-1}$	10,789	10,701	10,615	10,472	10,350
$\Delta^\# \bar{G}_{Cy^-(cd)}^0$ / $kJ mol^{-1}$	12,187	12,093	12,023	11,904	11,815
$\Delta^\# \bar{G}_{2(cd)}^0$ = $\Delta^\# \bar{G}_2^0 (2 \rightarrow 2')$ / $kJ mol^{-1}$	22,976	22,794	22,638	22,375	22,165
$(\Delta^\# \bar{G}_2^0)^c$ / $kJ mol^{-1}$	106,722	108,314	109,066	109,328	106,689
$\Delta^\# \bar{G}_2^0 (1 \rightarrow 1')$ / $kJ mol^{-1}$	83,746	85,520	86,428	86,953	84,524

^a(Robinson in Stokes, 2002)

^b(Klofutar in sod., 1999; Rudan-Tasič in sod., 2005; Rudan-Tasič in sod., 2006)

^cPreglednica 4.2.7

Preglednica 4.2.9 vsebuje tudi prispevke alkalijskih cikloheksilsulfamatov k limitni entropiji aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ ter k limitni entalpiji aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$. Iz preglednice 4.2.9 je razvidno, da so vrednosti $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ negativne, kar velja tudi za vrednosti $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ v primeru višjih cikloheksilsulfamatov. Podoben trend je ugotovil že *Feakins* s sodelavci (1986) za vodne raztopine alkalijskih kloridov. Vrednosti entalpije in entropije aktivacije za difuzijo ali prevodnost alkalijskih ionov so pozitivne (*Feakins* in sod., 1993), zato je efekt topljenca na entalpijo in entropijo aktivacije molekul topila, to je na $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0(1\rightarrow 1')$ in $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0(1\rightarrow 1')$ majhen ali celo negativen. V primeru litijevega in natrijevega cikloheksilsulfamata lahko predpostavimo, da pride do cepitve vezi med molekulami topila in ioni topljenca v prehodnem stanju. Obratno, negativne vrednosti $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$ in tudi $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ v primeru višjih cikloheksilsulfamatov pa kažejo na to, da v prehodnem stanju nastajajo nove vezi med molekulami topila in ioni topljenca (angl. *ion-solvent bond-making effect*). Omenjeni mehanizem nastanka vezi med večjimi ioni topljenca in molekulami topila (angl. *ion-solvent bond-making mechanism*) je zlasti značilen za šibko koordinirajoče ione v visoko struktuiranih topljih, kot je npr. voda. V vodnih raztopinah pa so seveda pomembne tudi vodikove vezi, ki jih kationi, zaradi polarizacije vodnih molekul, samo še ojačajo. V skladu s *Feakinsom* in njegovimi sodelavci (1986) so v primeru enostavnih anorganskih ionov za prispevke k aktivacijskim parametrom toka viskoznosti, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ in $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$, odgovorne predvsem elektrostatske interakcije med ioni topljenca in molekulami topila; omenjene interakcije vplivajo tudi na cepitve vodikovih vezi med samimi molekulami vode v prehodnem stanju, to je v procesu toka viskoznosti, kar vključujeta $\Delta^{\#}\bar{H}_2^0$ in $\Delta^{\#}\bar{S}_2^0$.



Slika 4.2.8 Limitna *Gibbsova* prosta energija aktivacije toka viskoznosti za natrijev cikloheksilsulfamat, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ in prispevek topljenca k aktivacijski energiji molekul topila, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$ ter topljenca, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$ v prehodnem stanju, v odvisnosti od temperature.

Figure 4.2.8 Limiting *Gibbs* free energy for activation of viscous flow of sodium cyclohexylsulfamate, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, and the contribution of solute to the activation energy of solvent, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(1 \rightarrow 1')$, and solute molecules, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0(2 \rightarrow 2')$ in the transition state, as a function of temperature.

4.2.3 Hidracija alkalijskih cikloheksilsulfamatov

Informacijo o hidraciji preiskovanih topljencev sem dobil s postopkom, ki sta ga predlagala *Linow in Philipp* (1984). Z relativno preprostim geometrijskim modelom, ki je osnovan na *Einsteinovem* viskoznostnem zakonu (1911) ter z namišljeno delitvijo hidracijskega procesa v dve zaporedni stopnji (prva vključuje vezavo nekaj molekul vode na topljenec brez spremembe specifičnega volumna topila in topljenca, druga pa vezavo (ali pa izgubo) nekaj dodatnih molekul topila na (iz) hidratirane zvrsti topljenca, brez spremembe volumna

hidratirane zvrsti), lahko izračunamo solvatacijska števila iz sprememb viskoznosti raztopine s spreminjanjem koncentracije topljenca. Iz relacije

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 2,5\bar{V}_{\eta}^0 + \bar{V}_{\eta}^0 \eta_{sp} \quad (4.2.25)$$

kjer je $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ specifična viskoznost raztopine, namreč lahko določimo molski volumen hidratiziranega topljenca, \bar{V}_{η}^0 kot naklon premice v diagramu $\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{red}$ (η_{red} je reducirana viskoznost) proti specifični viskoznosti, η_{sp} . Hidratacijsko število, to je število molov vezanih molekul vode v notranji hidratacijski sferi na mol topljenca je tako podano z relacijo

$$n_h = \frac{\bar{V}_{\eta}^0 - \bar{V}_2^0}{\bar{V}_1^0} \quad (4.2.26)$$

kjer razlika ($\bar{V}_{\eta}^0 - \bar{V}_2^0$) predstavlja volumen topila, vezanega na mol topljenca.

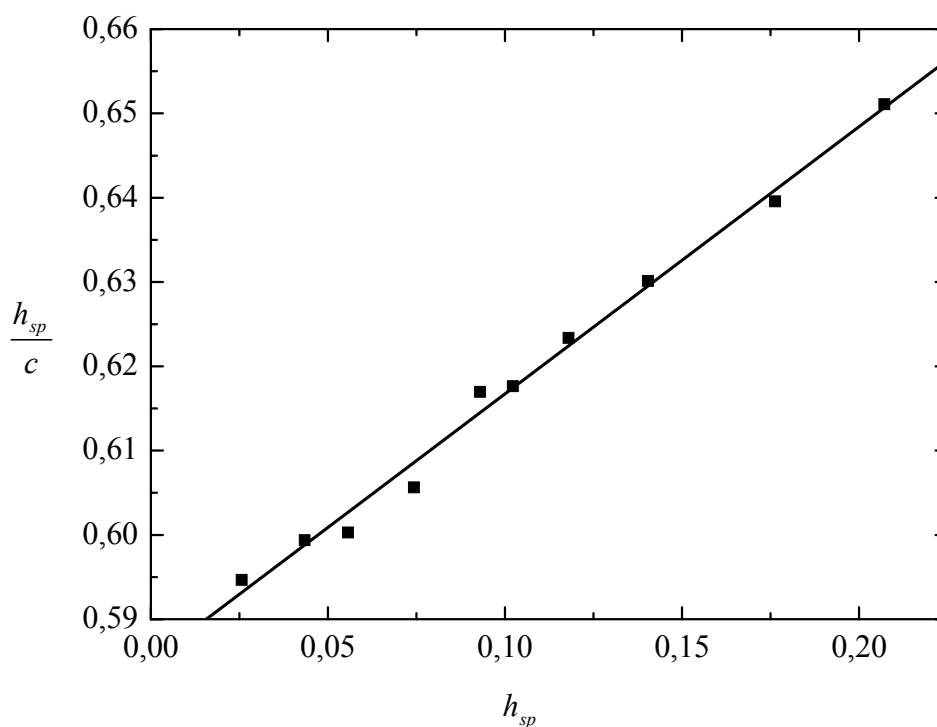
Kot primer je na sliki 4.2.9 podana odvisnost reducirane viskoznosti, η_{red} od specifične viskoznosti, η_{sp} za natrijev cikloheksilsulfamat pri 298,15 K. Iz slike 4.2.9 je razvidno, da relacija (4.2.25) zadovoljivo opiše eksperimentalne rezultate.

Izračunane vrednosti molskega volumna hidratiziranega topljenca, \bar{V}_{η}^0 ter hidratacijskih števil, n_h so za preiskovane alkalijske soli cikloheksilsulfaminske kisline podane v preglednici 4.2.11. Iz omenjenih rezultatov lahko opazimo, da se pri določeni temperaturi hidratacijska števila manjšajo z naraščanjem radija alkalijskega kationa in da za določeni alkalijski cikloheksilsulfamat kažejo močno odvisnost od temperature (slika 4.2.10). Za litijev, natrijev in kalijev cikloheksilsulfamat hidratacijska števila na začetku s temperaturo manjšajo do neke minimalne vrednosti, ki je odvisna od velikosti kationa. Minimalna vrednost hidratacijskega števila je dosežena za litijevo sol pri temperaturi 312 K, za natrijevo sol pri temperaturi 314 K in pri temperaturi 315 K za kalijevo sol cikloheksilsulfaminske kisline.

Preglednica 4.2.11 Molski volumen hidratizirane soli cikloheksilsulfaminske kisline, \bar{V}_n^0 in hidratacijsko število, n_h alkalijskih cikloheksilsulfamatov v temperaturnem področju od 293,15 K do 323,15 K.

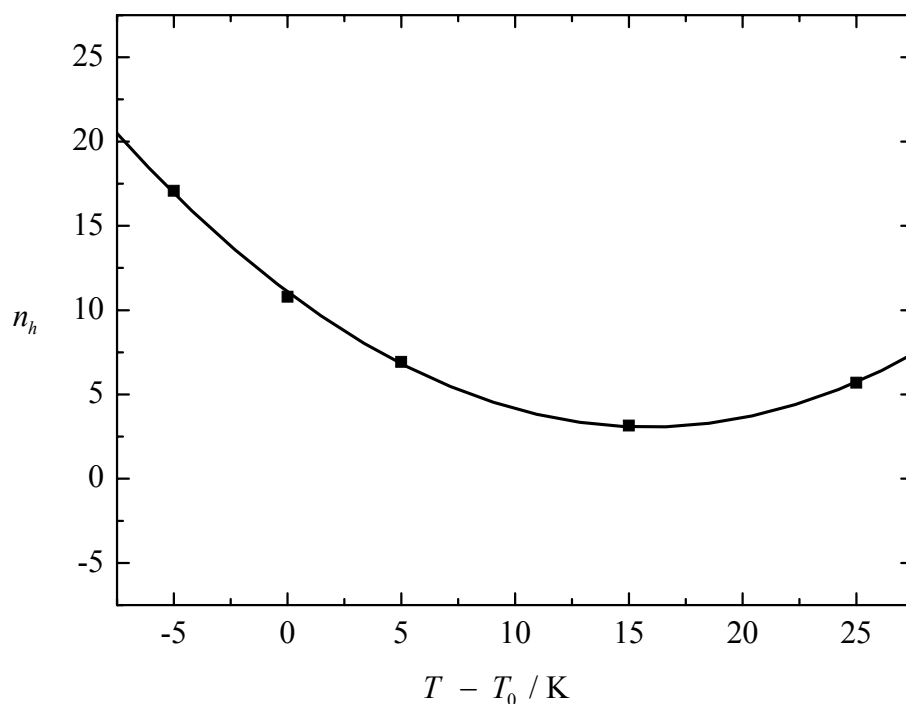
Table 4.2.11 Molar volume of the hydrated salt of cyclohexylsulfamic acid, \bar{V}_n^0 , and the hydration number, n_h , of alkali-metal cyclohexylsulfamates in the temperature range from 293,15 K to 323,15 K.

	T / K	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
LiCy	\bar{V}_n^0	$0,471 \pm 0,014$	$0,409 \pm 0,017$	$0,286 \pm 0,018$	$0,252 \pm 0,025$	$0,313 \pm 0,027$
	n_h	$19,3 \pm 0,8$	$15,8 \pm 0,9$	$9,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,4$	$10,3 \pm 1,5$
NaCy	\bar{V}_n^0	$0,428 \pm 0,022$	$0,321 \pm 0,010$	$0,249 \pm 0,018$	$0,179 \pm 0,021$	$0,230 \pm 0,011$
	n_h	$17,0 \pm 1,2$	$11,0 \pm 0,6$	$7,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 1,2$	$5,7 \pm 0,6$
KCy	\bar{V}_n^0	$0,498 \pm 0,023$	$0,360 \pm 0,036$	$0,230 \pm 0,042$	$0,136 \pm 0,030$	$0,181 \pm 0,035$
	n_h	$20,3 \pm 1,3$	$12,6 \pm 2,0$	$5,3 \pm 2,3$	0,0	$2,4 \pm 1,9$
RbCy	\bar{V}_n^0	$0,415 \pm 0,026$	$0,292 \pm 0,020$	$0,106 \pm 0,035$	0,0	$0,157 \pm 0,037$
	n_h	$15,4 \pm 1,4$	$8,5 \pm 1,1$	0,0	0,0	0,0
CsCy	\bar{V}_n^0	$0,266 \pm 0,016$	$0,257 \pm 0,024$	$0,107 \pm 0,020$	0,0	0,0
	n_h	$6,7 \pm 0,9$	$6,2 \pm 1,3$	0,0	0,0	0,0



Slika 4.2.9 Odvisnost reducirane viskoznosti η_{red} , od specifične viskoznosti η_{sp} , za vodne raztopine natrijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.2.9 Dependence of the reduced viscosity, η_{red} , on the specific viscosity, η_{sp} , for aqueous solutions of the sodium salt of cyclohexylsulfamic acid at a temperature of 298,15 K.



Slika 4.2.10 Odvisnost hidratacijskega števila, n_h od temperature za vodno raztopino natrijevega cikloheksilsulfamata.

Figure 4.2.10 Dependence of hydration number, n_h , on temperature for an aqueous solution of sodium cyclohexylsulfamate.

Hidratacijska števila določena z metodo merjenja viskoznosti, ki so podana v preglednici 4.2.11, lahko razložimo s pomočjo možne strukture hidratacijskih plasti okoli ionov. Strukturo prve hidratacijske sfere je za preproste ione npr. določil *Neilson* s sod. (2001) s pomočjo nevtronske difrakcije z metodo substitucije z izotopi ter tudi z difrakcijsko metodo z žarki-X; omenjena hidratacijska števila so podana v preglednici 4.2.12. Podatki v preglednici 4.2.12 jasno kažejo, da pri alkalijskih ionih, ki so večji od litija, prva hidratacijska sfera ni nasičena s topilom, oziroma so ioni nepopolno koordinirani z molekulami topila ter da stopnja nenasičenosti raste z velikostjo kationa (*Waghorne*, 2001). Omenjene študije tudi kažejo, da je obseg perturbacije strukture vode omejen primarno na območje prve hidratacijske sfere (*Neilson* in sod., 2001). Podobne rezultate za prvo hidratacijsko plast sta dobila *Lee* in *Rasaiah* (1996) z uporabo molekularne dinamične simulacije za gibanje ionov, čeprav so njune vrednosti nekoliko nižje od vrednosti, ki jih je določil *Neilson* (2001). Kar

zadeva cikloheksilsulfamatni ion naše predhodne raziskave kažejo, da omenjeni ion praktično ni hidratiziran (Rudan-Tasič in sod., 2004). Zato hidratacijska števila, ki so v preglednici 4.2.11 sicer podana za alkalijske soli cikloheksilsulfaminske kisline, lahko pripišemo alkalijskim kationom preiskovanih soli. Hidratacijska števila, ki so bila za alkalijske ione določena s kombinacijo transportnih števil in meritev difuzije (Feakins in sod., 1982) ter so podana v preglednici 4.2.12, so bistveno višja od vrednosti, dobljenih z nevtronsko difrakcijsko tehniko (Neilson in sod., 2001). Vse omenjene vrednosti hidratacijskih števil, razen v primeru litijevega iona, pa so nižje od vrednosti podanih v preglednici 4.2.11. Hidratacijska števila po *Leeju* in *Rasaiahu* (1996) (preglednica 4.2.12, vrednosti v oklepaju) so podatki za drugo hidratacijsko sfero. Zato višje vrednosti hidratacijskih števil v preglednici 4.2.11 lahko razložimo z obstojem več kot ene hidratacijske plasti pri preiskovanih ionih. Pri majhnih ionih, kot je npr. litijev ion z veliko površinsko gostoto naboja, so interakcije ion-topilo dovolj močne, da se gibanje molekul vode, ki so onkraj hidratacijskih plasti iona, združi z gibanjem iona, torej da se molekule topila gibljejo skupaj s hidratiziranimi ioni. Take interakcije bistveno povečajo *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije toka viskoznosti iona (glej preglednico 4.2.13); obratno, večji alkalijski ioni z manjšo površinsko gostoto naboja in manj izraženo hidratacijo, »nosijo« s seboj manj molekul topila v transportnih procesih (Feakins in sod., 1989). Za izračun podatkov v preglednici 4.2.13 sem *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije viskoznega toka za preiskovane cikloheksilsulfamate razdelil v prispevke posameznih ionskih zvrsti, podobno kot pri koeficientu viskoznosti *B*. Ionsko *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije viskoznega toka sem izračunal z uporabo relacije (4.2.17).

Preglednica 4.2.12 Povprečna hidratacijska števila, n_h alkalijskih ionov pri temperaturi 298,15 K.

Table 4.2.12 Average hydration number, n_h , of alkali-metal ions at a temperature of 298,15 K.

Ion		n_h	
Li ⁺	6 ^a	15,5 ^b	4,1 (16,1) ^c
Na ⁺	4,9 ^a	9,7 ^b	5,9 (17,5) ^c
K ⁺	5,3 ^a	5,6 ^b	7,2 (21,2) ^c
Rb ⁺	6,9 ^a	-	7,8 (21,0) ^c
Cs ⁺	-	5,0 ^b	9,6 (21,3) ^c

^a(Neilson in sod., 2001)

^b(Feakins in sod., 1982)

^c(Lee in Rasaiah, 1996); števila v oklepajih so podatki za drugo hidratacijsko sfero

Preglednica 4.2.13 Ionska *Gibbsova* prosta energija aktivacije viskoznega toka, $\Delta^{\#}\bar{G}_i^0$, alkalijskih kationov ter cikloheksilsulfamatnega iona pri temperaturi 298,15 K.

Table 4.2.13 Ionic *Gibbs* free energy for activation of viscous flow, $\Delta^{\#}\bar{G}_i^0$ of alkali-metal cations and the cyclohexylsulfamate ion at a temperature of 298,15 K.

Ion	$\Delta^{\#}\bar{G}_i^0$ / kJ mol ⁻¹
Li ⁺	25,848
Na ⁺	17,438
K ⁺	5,945
Rb ⁺	2,522
Cs ⁺	2,422
Cy ⁻	87,819

4.3 KORELACIJA MED VOLUMENSKIMI IN TRANSPORTNIMI LASTNOSTMI RAZTOPIN SLADIL TER NJIHOVO SLADKOSTJO

Navidezni specifični volumen, \bar{v}_2^0 ($\text{v cm}^3 \text{ g}^{-1}$) = \bar{V}_2^0 / M , odraža sposobnost molekule oziroma ionov topljenca za njegov dostop k receptorju, saj je merilo za kompatibilnost topljenca s strukturo vode. Na osnovi raziskav navidezni specifični volumni različnih snovi z določenim osnovnim okusom so namreč ugotovili (Shamil in sod., 1987), da lahko večino snovi uvrstimo v eno izmed skupin, ki so navedene v preglednici 4.3.1.

Preglednica 4.3.1 Odvisnost osnovnega okusa spojine od njenega navideznega specifičnega volumna, \bar{v}_2^0 (Shamil in sod., 1987).

Table 4.3.1 Dependence of the basic taste of a compound on its apparent specific volume, \bar{v}_2^0 (Shamill et al., 1987).

$\bar{v}_2^0 / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	področje okusa
< 0,33	slano
0,33 – 0,52	kislo
0,52 – 0,71	sladko
0,71 – 0,93	grenko

Podatke, zbrane v preglednici 4.3.1 lahko pojasnimo s predpostavko, da povzročijo molekule različnih topljencev različno porušitev strukture vode. Različne vrednosti \bar{v}_2^0 pa so tudi posledica različnih odzivov receptorjev okusa. Znano je namreč, da so celice receptorjev, ki so locirane v različnih plasteh epitela, močno občutljive že na najmanjše spremembe v strukturi vode (Birch in Shamil, 1988). Verjetno je, da navidezni specifični volumen odraža sposobnost zvrsti topljenca (molekule ali ioni) za njihov dostop k receptorju (Parke in sod., 1999b). Hidratirani protoni in ioni so najbolj kompatibilni s strukturo vode, kar je razvidno iz sorazmerno nizkih vrednosti \bar{v}_2^0 . Za litijev klorid znaša npr. vrednost navideznega specifičnega volumna, $\bar{v}_2^0 = 0,485 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, za natrijev klorid znaša $\bar{v}_2^0 = 0,303 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, za

kalcijev klorid pa je $\bar{v}_2^0 = 0,275 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Parke in sod., 1999a). Zato lahko omenjene soli prodrejo v globlje plasti epitela okusa kot npr. mnogo večje molekule ogljikovih hidratov. Spojine z izrazito čistim sladkim okusom (npr. saharoza, malitol) imajo za \bar{v}_2^0 vrednost od $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ do $0,64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, umetna sladila pa kažejo razpon od $0,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ do $0,74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, kar je skladno z njihovim grenkim priokusom. Spojine z $\bar{v}_2^0 > 0,93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ so verjetno že tako hidrofobne (v vodi slabo topne), da ležijo pod mejo človekovega zaznavanja okusa. Take spojine so lahko hlapne in povzročijo določen vonj.

Če je torej navidezni specifični volumen, \bar{v}_2^0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) oziroma navidezni molski volumen, \bar{V}_2^0 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) direktno merilo za kompatibilnost topljenca s strukturo vode, saj odraža stopnjo interakcije topljenca z molekulami vode v njegovi neposredni okolici (hidrostatični volumen), pa smemo reči, da kot tak ne posreduje dovolj informacij za razlago možne dinamike, povezane z receptorji okusa. Tudi transportne lastnosti, npr. koeficient viskoznosti, B , ki je v bistvu merilo za obseg hidratacije topljenca v gibanju (hidrodinamski volumen) (Mathlouthi in sod., 1993) in merjenje kompresibilnosti vodnih raztopin sladil (Chalikian in sod., 1994a; Birch in sod., 1997; Parke in Birch, 1999; Birch, 2002; Birch in sod., 2004) ter merjenje ekspanzibilnosti raztopin različnih topljencev (Chalikian in sod., 1994b; Klofutar in Rudan-Tasič, 2005; Klofutar in sod., 2006b; Klofutar in sod., 2006a) kažejo na vlogo vode v procesu kemorepcije sladil oz. so ustrezni indikatorji za kompatibilnost topljenca s strukturo vode. Transport topljenca do ustreznih receptorjev je namreč odvisen od različnih interakcij v raztopini, to je interakcij topljenec-topilo, topilo-topilo ter interakcij topljenec-topljenec, ki se spreminjajo z naraščajočo koncentracijo topljenca. Topljenci, ki so močno hidratizirani (nizka vrednost navideznega molskega volumna oz. nizka vrednost navideznega specifičnega volumna) izkazujejo tudi nizko vrednost navidezne molske kompresibilnosti, saj so njihove hidratacijske sfere čvrste in kompaktne. Navidezni molski volumni za intenzivna sladila so manjši od vrednosti za neionska sladila (glej preglednico 4.3.2), saj so soli v vodnih raztopinah praviloma popolnoma disociirane in elektrostriksijski učinek v okolici ionov je velik.

Raziskave raztopin različnih sladil, npr. sladkorjev, kažejo, da z naraščajočo koncentracijo topljenca narašča tako navidezni navidezni molski volumen kot tudi navidezna molska kompresibilnost (Galema in Hoiland, 1991). Naraščajoče interakcije topljenec-topljenec

namreč zmanjšujejo kompatibilnost topljencev s strukturo vode in cepijo vodikove vezi med molekulami vode; omenjeni trend izkazujejo tudi ionska sladila, npr. saharin-natrijeva sol, acesulfam-kalijeve sol, natrijev cikloheksilsulfamat (Birch in sod., 1997; Parke in Birch, 1999). Z naraščajočo koncentracijo topljenca se bolj ali manj spreminja tudi navidezna molska ekspanzibilnost raztopin sladil, kar npr. kažejo novejša raziskave različnih cikloheksilsulfamatov ter saharina (natrijeva sol), kalijevega acesulfama in aspartama (Klofutar in sod., 2006b; Klofutar in sod., 2006a).

Kot je razvidno iz preglednice 4.3.2 kažejo umetna sladila, vključno s preiskovanimi cikloheksilsulfamati, precejšen razpon v vrednostih navideznega specifičnega volumna, \bar{v}_2^0 . Omenjena lastnost je posledica prisotnosti tako hidrofilnih kot tudi hidrofobnih centrov v molekulah ali ionih topljenca. Mnoga intenzivna sladila, vključno s cikloheksilsulfamati, izkazujejo tudi povečan grenak priokus z naraščajočo koncentracijo topljenca. Poznano je, da predvsem hidrofobni deli molekule sladila prispevajo h grenkemu okusu. Podobno velja tudi za anione soli intenzivnih sladil, npr. za saharinski anion znaša vrednost navideznega specifičnega volumna, $\bar{v}_2^0 = 0,67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Parke in Birch, 1999), kar je blizu vrednosti za področje grenkega okusa (preglednica 4.3.1); enako sklepamo za cikloheksilsulfamatni ion, $\bar{v}_2^0 = 0,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004). Po teoriji *Bircha* in njegovih sodelavcev (1997) se multisapoforne molekule, ki izkazujejo dva osnovna okusa, npr. sladko-grenko, na receptorjih polarizirajo in njihov hidrofilni ter hidrofobni del reagira z obema tipoma receptorjev istočasno. Po mnenju istih avtorjev (Birch in sod., 1977) mora biti vsaj nekaj receptorskih mest za sladke in grenke okus lociranih zelo blizu eno drugemu, verjetno na razdalji od 3 do 4 Å. Ta dolžina pa je ravno skladna z velikostjo cikloheksilsulfamatnega iona (Rudan-Tasič in Klofutar, 2004), zato sladko-grenak okus ciklamatov ne preseneča.

Primerjava hidrodinamskega in hidrostatičnega volumna ($v \text{ L mol}^{-1}$) za vodne raztopine alkalijskih cikloheksilsulfamatov (glej preglednico 4.3.2) kaže precejšnje razlike v primeru iste soli, čeprav oba parametra odražata volumen topila, povezanega z enim molom topljenca. Vrednost B je približno petkrat večja od vrednosti \bar{V}_2^0 v primeru litijeve in natrijeve soli, tri in polkrat v primeru kalijeve soli, ter približno trikrat večja v primeru rubidijeve in cezijeve soli cikloheksilsulfaminske kisline. Če koeficient viskoznosti B za določen topljenec predstavimo kot vsoto dveh prispevkov (Stokes in Mills, 1965),

$$B = B_{size} + B_{solv} \quad (4.3.1)$$

kjer B_{size} predstavlja prispevek zgolj na račun samega topljenca, to je njegove velikosti in oblike, B_{solv} pa prispevek zaradi interakcij topilo-topljenec, tedaj slednjega lahko ocenimo z zvezo (Desnoyers in Perron, 1972)

$$B_{solv} = B - 2,5\bar{V}_2^0 \quad (4.3.2)$$

kjer je limitni parcialni molski volumen topljenca, \bar{V}_2^0 v L mol⁻¹.

Kot je razvidno iz preglednice 4.3.2, kažeta rubidijeva in cezijeva sol minimalno vrednost B_{solv} med preiskovanimi cikloheksilsulfamati in tudi v primerjavi z ostalimi sladili; opažanje je razumljivo zaradi rubidijevega in cezijevega iona, ki imata najmanjšo površinsko gostoto naboja in zato najmanjšo elektrostrikcijo med preiskovanimi alkalijskimi kationi, pa tudi zaradi cikloheksilsulfamatnega iona, ki ima zaradi svojih strukturnih značilnosti še manjše elektrostrikcijske sposobnosti. Tudi razmerje B_{solv}/B , ki ima v primeru cezijevega cikloheksilsulfamata minimalno vrednost, odraža najmanjši vpliv omenjene soli na strukturo vode, medtem ko je omenjeno razmerje pri sladkorjih večje in skoraj enako ($\cong 1/3 B$). Tudi razmerje B_{size}/B kaže pri sladkorjih podobne vrednosti, med sladili z elektrolitskim značajem pa so nihanja večja.

Preglednica 4.3.2 Navidezni specifični volumen topljenca, \bar{v}_2^0 limitni parcialni molski volumen topljenca, \bar{V}_2^0 , koeficient viskoznosti B , prispevek zaradi interakcij topljenec-topilo, B_{solv} oziroma delež omenjenega prispevka, B_{solv} / B za preiskovane cikloheksilsulfamate ter nekatera dodatna sladila pri temperaturi 298,15 K.

Table 4.3.2 Apparent specific volume of solute, \bar{v}_2^0 , limiting partial molar volume of solute, \bar{V}_2^0 , viscosity coefficient, B , contribution of solute-solvent interactions, B_{solv} , and their ratio, B_{solv} / B , for the examined cyclohexysulfamates and some other sweeteners at a temperature of 298,15 K.

Topljenec	\bar{v}_2^0 / cm ³ g ⁻¹	$\bar{V}_2^0 \times 10^3$ / L mol ⁻¹	B / L mol ⁻¹	B_{solv} / L mol ⁻¹	$\frac{B_{solv}}{B}$	$\frac{B_{size}}{B}$
LiCy	0,663	122,78 ^a	0,619	0,312	0,504	0,496
NaCy	0,607	122,05 ^a	0,570	0,265	0,465	0,535
KCy	0,612	133,03 ^a	0,459	0,126	0,274	0,725
RbCy	0,522	137,64	0,434	0,090	0,207	0,792
CsCy	0,468	145,50	0,428	0,064	0,150	0,850
Aspartam ^b	0,743	218,67	0,861	0,315	0,365	0,634
Saharin-Na ^b	0,576	118,19	0,335	0,040	0,119	0,880
Glukoza ^b	0,626	112,80	0,429	0,148	0,345	0,655
Fruktoza ^b	0,629	110,80	0,410	0,133	0,324	0,675
Saharoza ^b	0,619	212,56	0,823	0,292	0,354	0,645

^a(Klofutar in Rudan-Tasič, 2005)

^b(Mathlouthi, 1984)

Direktne korelacije med parametri viskoznosti in sladkostjo za preiskovane topljenca ne moremo določiti, saj je iz literature doslej znana le relativna sladkost za natrijev cikloheksilsulfamat, RS = 30 (Ellis, 1995) oziroma RS = 39,8 ter za kalijev cikloheksilsulfamat, RS = 40,2 (glede na 3 % raztopino saharoze, (Parke in sod., 1999b)). Bistvene razlike v relativni sladkosti ni, čeprav bi rahlo povečanje sladkosti od natrijeve proti kalijevi soli morda lahko povezali tudi z lažjim oddajanjem vode iz hidratne sfere pri kalijevi

soli v primerjavi z natrijevo soljo (hidratna sfera kationa, saj cikloheksilsulfamatni ion praktično ni hidratiziran), na kar kaže tudi nižja vrednost *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka topljenca, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ za natrijevo sol (preglednica 4.2.9). Obe soli pa sta seveda slajši od saharoze, za katero je vrednost omenjenega termodinamskega parametra mnogo višja, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 = 162,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Klofutar in sod., 1989). Nižjo vrednost $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$ so določili tudi za monosaharide, npr. za D-fruktozo, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 = 79,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $B = 0,415 \text{ L mol}^{-1}$ (Klofutar in sod., 1989) in relativno sladkostjo, RS = 1,2 (Birch in Parker, 1979), za D-glukozo $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 = 79,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $B = 0,418 \text{ L mol}^{-1}$ (Klofutar in sod., 1989) in relativno sladkostjo, RS = 0,7 (Birch in Parker, 1979) ter D-galaktozo, $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0 = 84,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $B = 0,455 \text{ L mol}^{-1}$ (Klofutar in sod., 1989) in relativno sladkostjo, RS = 0,4 (Birch in Parker, 1979). Lažje oddajanje vode iz hidratne sfere pa seveda pomeni povečano gibljivost vode okoli membrane, na katero se veže molekula oz. ioni sladila. V procesu adsorpcije sladila na določen receptor namreč inducira molekula oziroma ioni sladila določen potencial za okus, ki poteka s prenosom ionov skozi membrano (Kamo in sod., 1978). Prenos ionov pa je močno olajšan, če pri tem naraste gibljivost molekul vode. Večja gibljivost vode povzroči spremembe v isoosmozem ravnotežju med slino in krvnim serumom na obeh straneh receptorske membrane in s tem močno poveča prenos ionov Na^+ / K^+ , kar ima za posledico močnejši sladek okus. Za začetek ionskega procesa skozi membrano pa potrebujemo določen membranski potencial, ki ga inducira ustrezno stereokemijsko prilagojena molekula sladila oz. ioni sladila na receptor (Mathlouthi, 1984; Mathlouthi in Seuvre, 1988).

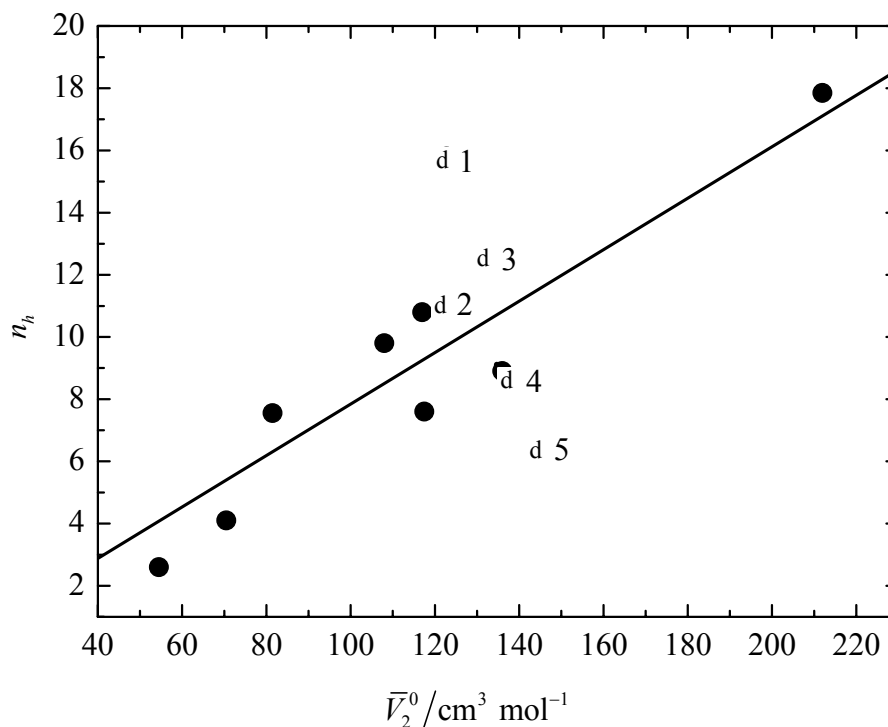
Na osnovi podatkov za našete monosaharide ter za alkalijska cikloheksilsulfamata z znano vrednostjo relativne sladkosti, RS (standard je raztopina saharoze, ki ima dogovorno relativno sladkost 100 oziroma 1) sem z metodo večkratne linearne regresije določil povezavo med značilnimi parametri volumenskih, transportnih in senzorčnih lastnosti omenjenih topljencev, to je med \bar{V}_2^0 , $\Delta^{\#}\bar{G}_2^0$, B in RS

$$\log \text{RS} = 20,6 - 0,29 \bar{V}_2^0 + 0,86 \Delta^{\#}\bar{G}_2^0 - 136,3 B \quad (4.3.3)$$

Korelacija je zadovoljiva kljub majhnemu številu sladil, saj je korelacijski koeficient, $r = 0,996$ in standardna napaka določitve, $SD = 0,17$; relacija (4.3.3) kaže na možnost povezave fizikalnokemijskih parametrov, ki zrcalijo interakcije topilo-topljenec, z okusom, tj. sladkostjo.

Zelo direktne in jasne korelacije med volumenskimi in transportnimi lastnostmi ter relativno sladkostjo niso določili niti v primeru vodnih raztopin sladkorjev, ki so v literaturi daleč najbolj obdelana skupina sladil. Tako lahko govorimo le o trendih, ki se kažejo v odnosu med relativno sladkostjo in npr. koeficientom viskoznosti B ali pa tudi lastno viskoznostjo omenjenih topljencev (t.j. limitno vrednostjo reducirane viskoznosti). Za primer sladkornih alkoholov so ugotovili, da večji lastni viskoznosti raztopine ustreza tudi večja relativna sladkost (Chavez in Birch, 1997), med samimi monosaharidi in disaharidi pa take preproste korelacije ni (Shamil in sod., 1987). Občutek sladkega okusa je torej posledica zelo komplicirane medigre strukturnih lastnosti sladila in lastnosti njegovih raztopin, t.j. raznovrstnih interakcij v raztopinah.

Na sliki 4.3.1 je podan odnos med hidratacijskim številom ter navideznim molskim volumnom topljenca za nekatera umetna sladila s sladko-grenkim okusom (0,5 do 2,5 % raztopine); podatki so povzeti iz literature (Parke in sod., 1999b). Kot je razvidno s slike 4.3.1, kaže omenjeni odnos med hidratacijskimi števili, določenimi z meritvami viskoznosti ter navideznimi molskimi volumni topljencev pri neskončnem razredčenju za preiskovane cikloheksilsulfamate (so tudi sladila z grenkim priokusom) sorazmerno dobro skladnost s osmimi testnimi substancami podobnega okusa, čeprav so bila za slednje hidratacijska števila določena na osnovi merjenja kompresibilnosti; vrednost korelacijskega koeficienta znaša, $r = 0,974$ in standardna napaka določitve, $SD = 1,6$.



Slika 4.3.1 Odnos med hidratacijskim številom, n_h in navideznim molskim volumnom, \bar{V}_2^0 za testne substance sladko-grenkega okusa (●) (Parke in sod., 1999a) ter za preiskovane alkalijske cikloheksilsulfamate (○), 1 – LiCy, 2 – NaCy, 3 – KCy, 4 – RbCy in 5 – CsCy pri temperaturi 298,15 K.

Figure 4.3.1 Relation between hydration number, n_h , and apparent molar volume, \bar{V}_2^0 for some substances with a sweet-bitter taste (●) (Parke et al., 1999a) and for the examined alkali-metal cyclohexylsulfamates (○), 1 – LiCy, 2 – NaCy, 3 – KCy, 4 – RbCy in 5 – CsCy at a temperature of 298,15 K.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

Na osnovi raziskav volumenskih lastnosti vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata ter transportnih lastnosti vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata v koncentracijskem področju do $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ ter temperaturnem intervalu od 293,15 K do 323,15 K sem ugotovil naslednje:

- navidezni molski volumen topljenca nelinearno narašča z naraščajočo koncentracijo topljenca in s temperaturo;
- limitna vrednost navideznega molskega volumna alkalijskih cikloheksilsulfamatov linearno narašča s tretjo potenco ionskega radija alkalijskega kationa soli cikloheksilsulfaminske kisline;
- interakcijski parameter B_v , ki odraža odmike od *Debye-Hückel-ovega* limitnega zakona, raste z velikostjo kationa (izjema je cezijev ion) alkalijskih soli cikloheksilsulfaminske kisline oz. z naraščajočo vrednostjo limitnega navideznega molskega volumna topljenca;
- povprečne vrednosti $\bar{V}_{\text{Cy}^-}^0$ za rubidijev in cezijev cikloheksilsulfamat pri posamezni temperaturi se v okviru eksperimentalne napake ujemajo s predhodno dobljenimi vrednostmi za ostale cikloheksilsulfamate;
- za cikloheksilsulfamatni ion je elektrostriksijski prispevek k limitnemu molskemu ionskemu volumnu \bar{V}_{ion}^0 majhen;
- k veliki in pozitivni vrednosti limitne molske ekspanzibilnosti cikloheksilsulfamatnega iona \bar{E}_{ion}^0 prispevata velika hidrofobna površina ter konformacijske lastnosti cikloheksilnega dela v omenjenem anionu;
- koeficient prostorninskega raztezka vodnih raztopin alkalijskih cikloheksilsulfamatov narašča s koncentracijo topljenca ter z naraščajočim radijem kationa soli (izjema je cezijeva sol) pri določeni koncentraciji topljenca;

- dalekosežne interakcije med ioni so v vodnih raztopinah alkalijskih cikloheksilsulfamatov slabo izražene, saj so vrednosti koeficienta viskoznosti A majhne in se manjšajo z naraščanjem velikosti alkalijskega iona v preiskovani seriji cikloheksilsulfamatov; izjema je cezijev ion;
- za alkalijske cikloheksilsulfamate so vrednosti koeficienta viskoznosti B pozitivne in sorazmerno visoke, kar je značilno za soli s hidrofobnimi, to je kozmotropnimi ioni (npr. velik cikloheksilsulfamatni ion), ki povečajo strukturno urejenost med molekulami topila;
- majhni ioni, kot npr. litijev in natrijev ion z relativno veliko površinsko gostoto naboja močno povečajo strukturno urejenost vode ($B_{ion} > 0$ in $\partial B_{ion} / \partial T < 0$), večji ioni, to je kalijev, rubidijev in cezijev ion pa rahlo porušijo strukturo vode ($B_{ion} < 0$ in $\partial B_{ion} / \partial T > 0$);
- v preiskovanih sistemih so vezi med ioni topljenca in molekulami topila močnejše od vezi med molekulami topila v prehodnem stanju;
- vrednosti limitne *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka topljenca $\Delta^\# \bar{G}_2^0$ so pozitivne in linearno padajo z naraščanjem velikosti kationa alkalijskih cikloheksilsulfamatov;
- prispevek topljenca k aktivacijski energiji molekul topila zaradi interakcij topljenec-topilo v prehodnem stanju, znaša približno 80 % vrednosti $\Delta^\# \bar{G}_2^0$;
- v primeru litijevega in natrijevega cikloheksilsulfamata pride do cepitve vezi med molekulami topila in ioni topljenca v prehodnem stanju, v primeru višjih cikloheksilsulfamatov pa v prehodnem stanju nastajajo nove vezi med molekulami topila in ioni topljenca;
- hidratacijska števila alkalijskih cikloheksilsulfamatov kažejo močno odvisnost od temperature; pri določeni temperaturi hidratacijska števila omenjenih topljencev padajo z naraščanjem radija alkalijskega kationa soli;

- pri kationih alkalijskih cikloheksilsulfamatov obstaja več kot ena hidratacijska plast; cikloheksilsulfamatni ion praktično ni hidratiziran;
- pri alkalijskih ionih, ki so večji od litija, prva hidratacijska sfera ni nasičena s topilom, oziroma so ioni nepopolno koordinirani z molekulami topila; stopnja nenasičenosti raste z velikostjo kationa;
- pri majhnih ionih (litijev ion) močne interakcije ion-topilo bistveno povečajo *Gibbsovo* prosto energijo aktivacije toka viskoznosti iona;
- vrednosti navideznega specifičnega volumna preiskovanih topljencev (izjema cezijev cikloheksilsulfamat) so v mejah, ki so značilne za področje sladkega okusa, z grenkim priokusom;
- med volumenskimi in transportnimi lastnostmi, ki odražajo interakcije topilo-topljenec ter sladkostjo nekaterih alkalijskih cikloheksilsulfamatov in preprostih sladkorjev obstaja določena stopnja korelacije;
- v procesu kemisorpcije molekule ali ionov sladila so pomembni parametri, ki določajo pogoje, pri katerih molekula / ioni sladila zamenjajo svojo hidratno oblogo z receptorjem.

6 POVZETEK

Izmeril sem gostoto vodnih raztopin rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata in iz nje določil navidezne molske volumne omenjenih soli pri temperaturah 293,15, 298,15, 303,15, 313,15, 323,15 in 333,15 K. Iz navideznih molskih volumnov, določenih pri različnih temperaturah, sem izračunal navidezno molsko ekspanzibilnost. Ovrednotil sem limitni navidezni molski volumen in limitno navidezno molsko ekspanzibilnost ter ju predstavil kot vsoto njunih ionskih komponent. Limitni parcialni molski ionski volumen in limitno parcialno molsko ionsko ekspanzibilnost sem obravnaval kot vpliv iona v raztopini na strukturo vode. Pokazal sem, da limitna parcialna molska ionska ekspanzibilnost alkalijskih kovinskih

kationov narašča z njihovimi ionskimi radiji. Izračunal sem koeficiente rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata toplotne ekspanzije preiskovanih raztopin pri 298,15 K ter jih predstavil grafično, skupaj z ostalimi alkalijskimi kovinskimi cikloheksilsulfamati. Prikazal sem, da se gostota preiskovanih raztopin da zadovoljivo opredeliti z *Redlichovo* enačbo.

Viskoznost vodnih raztopin litijevega, natrijevega, kalijevega, rubidijevega in cezijevega cikloheksilsulfamata sem izmeril pri temperaturi 293,15, 298,15, 303,15, 313,15 in 323,15 K. Podatke o relativni viskoznosti sem analiziral in interpretiral z razširjeno enačbo *Jones-Doleja*, $\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2$. Koeficient viskoznosti *A* sem izračunal s pomočjo teorije *Falkenhagen-Doleja*. Koeficient viskoznosti soli *B* sem razdelil na ionske prispevke, in pri istih temperaturah določil ionska koeficienta viskoznosti *B* rubidijevega in cezijevega kationa. Koeficiente ionske viskoznosti *B* in njihovo temperaturno odvisnost sem preučil s pristopom, ki je upošteval velikost in obliko iona, ter vpliv iona na spremembo strukture vode. Koeficient viskoznosti *D* sem razložil z velikostjo iona, strukturnimi interakcijami topilo-topilo in preostalimi dalekosežnimi *Debye-Huckelovimi* silami. Iz koeficientov viskoznosti *B* sem s teorijo *Feakinsa* izračunal termodinamske funkcije aktivacije viskoznega toka. Iz limitne parcialne molske *Gibbsove* proste energije aktivacije viskoznega toka topljenca sem s pomočjo *Gibbsove* proste energije aktivacij prevodnosti ionov topljenca izračunal prispevke k aktivacijski energiji molekul topila. Aktivacijske energije molekul topila sem obravnaval v okvirih narave alkalijskih kovinskih ionov in njihovega vpliva na strukturo vode. Limitno aktivacijsko entropijo in entalpijo aktivacije viskoznega toka topljenca sem interpretiral s tvorbo vezi ion-topilo ali z rušenjem teh vezi v prehodnem stanju topila. Hidratacijska števila preiskovanih elektrolitov sem izračunal iz specifičnih viskoznosti raztopine z metodo *Philipp-Linowa*. Hidratacijska števila dobro sovpadajo s hidratacijskimi števili, pridobljenimi s kombinacijo transportnih števil z difuzijskimi poskusi.

Limitni navidezni molski volumen, koeficient viskoznosti *B* in limitna parcialna molska *Gibbsova* prosta energija aktivacije viskoznega toka topljenca dobro korelirajo z relativno sladkostjo nekaterih cikloheksilsulfamatov in monosharidov.

6.1 SUMMARY

The apparent molar volumes of rubidium and caesium cyclohexylsulfamates were determined from the density data of their aqueous solutions at 293,15, 298,15, 303,15, 313,15, 323,15 and 333,15 K. From the apparent molar volume, determined at various temperatures, the apparent molar expansibility was calculated. The limiting apparent molar volume and apparent molar expansibility were evaluated and apportioned into their ionic components. The limiting partial molar ionic volumes and expansibilities are discussed in terms of the various effects of the ion in solution on the structure of water. It was shown that the limiting partial molar ionic expansibilities of the alkali-metal cations increase with their ionic radii. The coefficients of thermal expansion of the investigated solutions at 298,15 K were calculated and are presented graphically. It was shown that the densities of the investigated solutions can be adequately represented by an equation derived by *Redlich*.

The viscosities of aqueous solutions of lithium, sodium, potassium, rubidium and caesium cyclohexylsulfamates were measured at 293,15, 298,15, 303,15, 313,15 and 323,15 K. The relative viscosity data were analysed and interpreted in terms of the extended *Jones-Dole* equation, $\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2$. The viscosity *A*-coefficient was calculated from the *Falkenhagen-Dole* theory. The viscosity *B*-coefficients of the salts were divided into their ionic contribution, and the ionic viscosity *B*-coefficients of Rb^+ and Cs^+ were determined at the same temperatures. The ionic viscosity *B*-coefficient and its temperature derivative were analysed by an approach which takes into account the size and shape of the ion and by the effect of the ion in performing changes on the water structure. The viscosity *D*-coefficient was explained by the size of the ions, structural solute-solute interactions and by higher terms of the long-range *Debye-Hückel* type of forces. From the viscosity *B*-coefficients the thermodynamic functions of activation for viscous flow were calculated using the theoretical approach given by *Feakins et al.* From the limiting partial molar *Gibbs* free energy of activation of viscous flow of solute, the contributions to the activation energy of solvent molecules were calculated using the limiting *Gibbs* free energy of activation for conductance of solute ions. The activation energies of solvent molecules were discussed in terms of the nature of the alkali-metal ions and their influence on the structure of water. The limiting activation entropy and enthalpy of solute for activation of viscous flow were interpreted by ion-solvent bond formation or breaking in the transition state of the solvent. The hydration numbers of the investigated electrolytes were

calculated from the specific viscosity of solution by the method of *Linow* and *Philipp*. The hydration numbers are in good agreement with those obtained by combination of the transport number with diffusion experiments.

The limiting apparent molar volume, viscosity *B*-coefficient and limiting partial molar *Gibbs* free energy of activation of viscous flow of solute were correlated successfully with the relative sweetness of some cyclohexylsulfamates and monosaccharides.

7 VIRI

Archer D. G., Wang P. M. 1990. The dielectric-constant of water and Debye-Huckel limiting law slopes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19, 2: 371-411.

Birch G., Lee C. K., Ray A. 1977. The chemical basis of bitterness in sugar derivatives. V: *Sensory properties of foods*. Birch G., Brennan J. G., Parker K. J. (eds.). London, Applied Science Publishers: 101-111.

Birch G. G. 1994. The chemical basis of sweetness perception in beverages. *Food Chemistry*, 51, 4: 359-364.

Birch G. G. 1996. Sweet taste chemoreception. *Food Chemistry*, 56, 3: 197-197.

Birch G. G. 2002. Role of water in sweet taste chemoreception. *Pure and Applied Chemistry*, 74, 7: 1103-1108.

Birch G. G., Haywood K. A., Hanniffy G. G., Coyle C. M., Spillane W. J. 2004. Apparent specific volumes and tastes of cyclamates, other sulfamates, saccharins and acesulfame sweeteners. *Food Chemistry*, 84, 3: 429-435.

Birch G. G., Parke S., Siertsema R., Westwell J. M. 1996. Specific volumes and sweet taste. *Food Chemistry*, 56, 3: 223-230.

Birch G. G., Parke S., Siertsema R., Westwell J. M. 1997. Importance of molar volumes and related parameters in sweet taste chemoreception. *Pure and Applied Chemistry*, 69, 4: 685-692.

Birch G. G., Parker K. J. 1979. *Sugar: Science and Technology*. London, Applied Science Publishers: 475 str.

Birch G. G., Shamil S. 1988. Structure, sweetness and solution properties of small carbohydrate molecules. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 84: 2635-2640.

Bopp B. A., Price P. 1991. Cyclamate. V: *Alternative sweeteners*. Nabors L. O., Gelardi R. C. (eds.). New York, Marcel Dekker Inc.: 71-95.

Brummer S. B., Hills G. J. 1961. Kinetics of ionic conductance. Part 1.-Energies of activation and the constant volume principle. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 5: 1816-1822.

Cannon M. R. 1960. Viscosity measurement – the kinetic energy correction and a new viscosimeter. *Analytical Chemistry*, 32, 3: 335-358.

Chalikian T. V., Sarvazyan A. P., Breslauer K. J. 1994a. Hydration and partial compressibility of biological compounds. *Biophysical Chemistry*, 51, 2-3: 89-109.

Chalikian T. V., Sarvazyan A. P., Funck T., Breslauer K. J. 1994b. Partial molar volumes, expansibilities, and compressibilities of oligoglycines in aqueous-solutions at 18-55 °C. *Biopolymers*, 34, 4: 541-553.

Chandrashekar J., Mueller K. L., Hoon M. A., Adler E., Feng L. X., Guo W., Zuker C. S., Ryba N. J. P. 2000. T2Rs function as bitter taste receptors. *Cell*, 100, 6: 703-711.

Chavez A. L., Birch G. G. 1997. The hydrostatic and hydrodynamic volumes of polyols in aqueous solutions and their sweet taste. *Chemical Senses*, 22, 2: 149-161.

Desnoyers J. E., Perron G. 1972. The viscosity of aqueous solutions of alkali and tetraalkylammonium halides at 25 °C. *Journal of Solution Chemistry*, V1, 3: 199-212.

Dubois G. E. 1992. Sweeteners, nonnutritive. V: *Encyclopaedia of food science and technology*. Hui Y. E. (ed.). New York, John Wiley & Sons: 2475-2476.

Eggers S. C., Acree T. E., Shallenberger R. S. 2000. Sweetness chemoreception theory and sweetness transduction. *Food Chemistry*, 68, 1: 45-49.

Einstein A. 1911. Berichtigung zu meiner Arbeit, Eine neue Bestimmung der Molekul Dimension. *Annalen der Physik*, 34: 591-592. Citirano po: Dasgupta D., Das S., Hazra D. K. 1989. Viscosity B-coefficients of tetraalkylammonium bromides in 2-methoxyethanol at 25 °C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 62, 4: 1246-1249.

Ellis J. W. 1995. Overview of sweeteners. *Journal of Chemical Education*, 72, 8: 671-675.

Falkenhagen H. 1931. The principal ideas in the interionic attraction theory of strong electrolytes. *Reviews of Modern Physics*, 3, 3: 412-426.

Feakins D., Bates F. M., Waghorne W. E., Lawrence K. G. 1993. Relative viscosities and quasi-thermodynamics of solutions of tert-butyl alcohol in the methanol-water system - a different view of the alkyl water interaction. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89, 18: 3381-3388.

Feakins D., Canning F. M., Mullally J. J., Waghorne W. E. 1989. The thermodynamics of solutions. *Pure and Applied Chemistry*, 61, 2: 133-142.

Feakins D., Freemantle D. J., Lawrence K. G. 1974. Transition-state treatment of relative viscosity of electrolytic solutions - applications to aqueous, non-aqueous and methanol+water systems. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 70, 5: 795-806.

Feakins D., Oneill R., Waghorne E. 1982. Preferential solvation of ions and solvent transport. *Pure and Applied Chemistry*, 54, 12: 2317-2326.

Feakins D., Waghorne W. E., Lawrence K. G. 1986. The viscosity and structure of solutions. 1. A new theory of the Jones-Dole B-coefficient and the related activation

parameters - application to aqueous-solutions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 82: 563-568.

Frank H. S., Wen W. Y. 1957. Ion-solvent interaction. III. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discussions of Faraday Society*, 23: 133-140.

Franks F. 1987. Physical-chemistry of small carbohydrates - equilibrium solution properties. *Pure and Applied Chemistry*, 59, 9: 1189-1202.

Galema S. A., Hoiland H. 1991. Stereochemical aspect of hydration of carbohydrates in aqueous solution. 3. Density and ultrasound measurements. *Journal of Physical Chemistry*, 95: 5321-5326.

Glasstone S., FLaidler K. J., Eyring H. 1941. *The theory of rate processes*. New York, McGraw-Hill: 477 str.

Greenby T. H. 1991. Intense sweeteners for the food Industry: an overview. *Trends in Food Science and Technology*, 2: 2-6.

Harned R. S., Owen B. B. 1958. *The physical chemistry of electrolytic solutions*. 3rd ed. New York, Reinhold: 358 str.

Hickey K., Waghorne W. E., Sacco A. 2001. Comparison of the activation free energies for viscous flow and for diffusion in dilute solutions, derivation of the expression for the effect of the solute on the activation free energy of diffusion of the solvent, and application to solutions of N,N-dimethylformamide in water, methanol, and acetonitrile. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 6: 1093-1096.

Hoon M. A., Adler E., Lindemeier J., Battey J. F., Ryba N. J. P., Zuker C. S. 1999. Putative mammalian taste receptors: A class of taste-specific GPCRs with distinct topographic selectivity. *Cell*, 96, 4: 541-551.

Horvath A. L. 1985. *Handbook of aqueous electrolyte solution, physical properties, estimate and correlation methods*. Chichester, Ellis Horwood Limited Publisher: 331 str.

Hribar B., Southall N. T., Vlachy V., Dill K. A. 2002. How ions affect the structure of water. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 41: 12302-12311.

Hutteau F., Mathlouthi M. 1998. Physicochemical properties of sweeteners in artificial saliva and determination of a hydrophobicity scale for some sweeteners. *Food Chemistry*, 63, 2: 199-206.

Hutteau F., Mathlouthi M., Portmann M. O., Kilcast D. 1998. Physicochemical and psychophysical characteristics of binary mixtures of bulk and intense sweeteners. *Food Chemistry*, 63, 1: 9-16.

Jenkins H. D. B., Marcus Y. 1995. Viscosity B-coefficients of ions in solution. *Chemical Reviews*, 95, 8: 2695-2724.

Kaminsky M. 1957. Ion-solvent interaction and the viscosity of strong-electrolyte solutions. *Discussions of the Faraday Society*, 24: 171-179.

Kamo N., Kashiwagura T., Kobatake Y., Kurihara K. 1978. Role of membrane-bound calcium in taste reception of frog. *Journal of Physiology-London*, 282, Sep: 115-129.

Kell G. S. 1975. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0 °C to 150 °C - correlations and tables for atmospheric-pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20, 1: 97-105.

Kier L. B. 1972. Molecular theory of sweet taste. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 61, 9: 1394-1397.

Kitagawa M., Kusakabe Y., Miura H., Ninomiya Y., Hino A. 2001. Molecular genetic identification of a candidate receptor gene for sweet taste. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 283, 1: 236-242.

Klofutar C., Horvat J., Rudan-Tasič D. 2006a. Apparent molar volume and apparent molar expansibility of rubidium, cesium, and ammonium cyclohexylsulfamate in aqueous solution. *Monatshefte Fuer Chemie*, 137, 9: 1151-1162.

Klofutar C., Horvat J., Rudan-Tasič D. 2006b. Apparent molar volume and apparent molar expansibility of sodium saccharin, potassium acesulfame and aspartame. *Acta Chimica Slovenica*, 53, 3: 274-283.

Klofutar C., Horvat J., Rudan-Tasič D. 2007. Activation parameters of viscous flow of cyclohexylsulfamic acid in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 131: 87-94.

Klofutar C., Luci M., Abramović H. 1999. The thermodynamics of dissociation of cyclohexylsulfamic acid in aqueous solution. *Physiological Chemistry & Physics & Medical NMR*, 31: 1-8.

Klofutar C., Paljk S., Goldon A. 1993. Some thermodynamic functions of activation for viscous-flow of D-mannitol and D-sorbitol in aqueous-solutions. *Physiological Chemistry and Physics and Medical Nmr*, 25, 1: 11-19.

Klofutar C., Paljk S., Kač M. 1989. Thermodynamic functions of activation for viscous-flow of some monosaccharides in aqueous-solutions. *Thermochemica Acta*, 153: 297-304.

Klofutar C., Rudan-Tasič D. 2005. Apparent molar volume and apparent molar expansibility of lithium, sodium, potassium, and tetramethylammonium cyclohexylsulfamate in aqueous solution. *Monatshefte Fuer Chemie*, 136, 10: 1727-1736.

Krumgalz B. S. 1980. Ionic limiting partial molal volumes in various solvents. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 76: 1887-1904.

Lawrence J. F. 2003. Cyclamates. V: *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. Caballero B. (ed.). Oxford, Elsevier Science Ltd.: 1712-1714.

Lee S. H., Rasaiah J. C. 1996. Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25 °C. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 4: 1420-1425.

Li X. D., Staszewski L., Xu H., Durick K., Zoller M., Adler E. 2002. Human receptors for sweet and umami taste. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 7: 4692-4696.

Lindemann B. 1996. Taste reception. *Physiological Reviews*, 76, 3: 719-766.

Linow K. J., Philipp B. 1984. The concentration dependency of viscosity - a new method for the discovery of solutes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Leipzig*, 265, 2: 321-329.

Marcus Y. 1993. Thermodynamics of solvation of ions. 6. The standard partial molar volumes of aqueous ions at 298,15 K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89, 4: 713-718.

Margolskee R. F. 2002. Molecular mechanisms of bitter and sweet taste transduction. *Journal of Biological Chemistry*, 277, 1: 1-4.

Markič M. 2005. Osmozni koeficienti vodnih raztopin nekaterih umetnih sladil pri temperaturi zmrzišča raztopine. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, 69 str.

Mathlouthi M. 1984. Relationship between the structure and the properties of carbohydrates in aqueous-solutions. Solute solvent interactions and the sweetness of D-fructose, D-glucose and sucrose in solution. *Food Chemistry*, 13, 1: 1-16.

Mathlouthi M., Bressan C., Portmann M. O., Serghat S. 1993. Role of water in sweet taste chemoreception. V: *Sweet-taste chemoreception*. Mathlouthi M., Kanters J. A., Birch G. G. (eds.). London & New York, Elsevier Applied Science: 141-172.

Mathlouthi M., Hutteau F. 1999. Sweet-bitter interactions and the solution properties of chlorinated sugars. *Food Chemistry*, 64, 1: 77-82.

Mathlouthi M., Hutteau F., Angiboust J. F. 1996. Physicochemical properties and vibrational spectra of small carbohydrates in aqueous solution and the role of water in their sweet taste. *Food Chemistry*, 56, 3: 215-221.

Mathlouthi M., Seuvre A. M. 1988. Solution properties and the sweet taste of small carbohydrates. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 84: 2641-2650.

Matsunami H., Montmayeur J. P., Buck L. B. 2000. A family of candidate taste receptors in human and mouse. *Nature*, 404, 6778: 601-602.

Millero F. J. 1968. Apparent molal expansibilities of some divalent chlorides in aqueous solution at 25 °C. *Journal of Physical Chemistry*, 13, 72: 4589-4593.

Millero F. J. 1971. Molal volumes of electrolytes. *Chemical Reviews*, 71, 2: 147-149.

Millero F. J. 1972. The partial molar volumes of electrolytes in aqueous solutions. V: Water and aqueous solutions. Horne R. A. (ed.). New York, Wiley-Interscience: 519-564.

Millero F. J., Drost-Hansen W. 1968. Apparent molal volumes of monovalent salt solutions at various temperatures. *Journal of Chemical Engineering Data*, 3, 13: 330-333.

Montmayeur J. P., Liberles S. D., Matsunami H., Buck L. B. 2001. A candidate taste receptor gene near a sweet taste locus. *Nature Neuroscience*, 4, 5: 492-498.

Morini G., Bassoli A., Temussi P. A. 2005. From small sweeteners to sweet proteins: Anatomy of the binding sites of the human T1R2_T1R3 receptor. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 17: 5520-5529.

Neilson G. W., Mason P. E., Ramos S., Sullivan D. 2001. Neutron and X-ray scattering studies of hydration in aqueous solutions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 359, 1785: 1575-1591.

Nelson G., Hoon M. A., Chandrashekar J., Zhang Y. F., Ryba N. J. P., Zuker C. S. 2001. Mammalian sweet taste receptors. *Cell*, 106, 3: 381-390.

Noyes R. M. 1964. Assignment of individual ionic contributions to properties of aqueous ions. *Journal of American Chemical Society*, 86, 6: 971-979.

Out D. J. P., Los J. M. 1980. Viscosity of aqueous-solutions of univalent electrolytes from 5 to 95 °C. *Journal of Solution Chemistry*, 9, 1: 19-35.

Parke S., Birch G. 1999. Solution properties and sweetness response of selected bulk and intense sweeteners. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4: 1378-1384.

Parke S. A., Birch G. G., Dijk R. 1999a. Some taste molecules and their solution properties. *Chemical Senses*, 24, 3: 271-279.

Parke S. A., Birch G. G., MacDougall D. B., Stevens D. A. 1997. Tastes, structure and solution properties of D-glucono-1,5-lactone. *Chemical Senses*, 22, 1: 53-65.

Parke S. A., Birch G. G., Portmann M. O., Kilcast D. 1999b. A study of the solution properties of selected binary mixtures of bulk and intense sweeteners in relation to their psychophysical characteristics. *Food Chemistry*, 67, 3: 247-259.

Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J. E. 1976. Thermodynamic Properties of Tetraalkylammonium Halides - Volumes, Heat-Capacities, and Expansibilities in H₂O, D₂O and Urea-Water Mixtures from 278 to 328 K. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 54, 14: 2163-2183.

Redlich O. 1940. Molal volumes of solutes. *Journal of Physical Chemistry*, 44: 619-629.

Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K. 1986. Organic solvents, physical properties and methods of purification. 4. ed. New York, Wiley Interscience: 1344 str.

Robinson R. A., Stokes R. C. 2002. Electrolyte solutions. 2nd ed. London, Butterworths: 590 str.

Rudan-Tasič D., Klofutar C. 2004. Volumetric properties of aqueous solutions of some cyclohexylsulfamates at 25.0 °C. *Food Chemistry*, 84, 3: 351-357.

Rudan-Tasič D., Klofutar C., Bešter-Rogač M. 2006. The electric conductivities of aqueous solutions of rubidium and cesium cyclohexylsulfamates, potassium acesulfame and sodium saccharin. *Acta Chimica Slovenica*, 53, 3: 324-330.

Rudan-Tasič D., Klofutar C., Horvat J. 2004. Viscosity of aqueous solutions of some alkali cyclohexylsulfamates at 25.0 °C. *Food Chemistry*, 86, 2: 161-167.

Rudan-Tasič D., Župec T., Klofutar C., Bešter-Rogač M. 2005. A conductometric study of aqueous solutions of some cyclohexylsulfamates. *Journal of Solution Chemistry*, 34, 6: 631-644.

Schiffman S. S., Booth B. J., Carr B. T., Losee M. L., Sattelymiller E. A., Graham B. G. 1995. Investigation of synergism in binary-mixtures of sweeteners. *Brain Research Bulletin*, 38, 2: 105-120.

Schiffman S. S., Sattely-Miller E. A., Graham B. G., Booth B. J., Gibes K. M. 2000. Synergism among ternary mixtures of fourteen sweeteners. *Chemical Senses*, 25, 2: 131-140.

Scott K. 2004. The sweet and bitter of mammalian taste. *Current Opinion in Neurobiology*, 14, 4: 423-427.

Setser C. S. 1993. Sensory properties. V: *Encyclopedia of food science, food technology and nutrition*. MacRae R., Robinson R. K., Sadler M. J. (eds.). London, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers: 691-697.

Shallenberger R. S., Acree T. E. 1967. Molecular theory of sweet taste. *Nature*, 216, 5114: 480-482.

Shamil S., Birch G. G., Mathlouthi M., Clifford M. N. 1987. Apparent molar volumes and tastes of molecules with more than one sapophore. *Chemical Senses*, 12, 2: 397-409.

Shamil S., Birch G. G., Njoroge S. 1988. Intrinsic viscosities and other solution properties of sugars and their possible relation to sweetness. *Chemical Senses*, 13, 3: 457-461.

Spillane W. J. 1993. Molecular structure and sweet taste. V: *Advances in sweeteners*. Grenby T. H. (ed.). London, Chapman & Hall: 1-25.

Spillane W. J., Morini G., Birch G. G. 1992. Determination of apparent molar volumes (Amv) and capacity factors (Kw) for sweet and non-sweet sulphamates, correlation between Amv values, and Corey-Pauling-Koltun volumes and relative sweetness correlations. *Food Chemistry*, 44, 5: 337-342.

Spillane W. J., Ryder C. A., Walsh M. R., Curran P. J., Concagh D. G., Wall S. N. 1996. Sulfamate sweeteners. *Food Chemistry*, 56, 3: 255-261.

Spillane W. J., Sheahan M. B., Ryder C. A. 1993. Synthesis and taste properties of sodium disubstituted phenylsulfamates - structure taste relationships for sweet and bitter sweet sulfamates. *Food Chemistry*, 47, 4: 363-369.

Stokes R. C., Mills R. 1965. *Viscosity of electrolytes and related properties*. Oxford, Pergamon Press: 37 str.

Tinti J. M., Nofre C. 1991. Why does a sweetener taste sweet - a new model. V: *Sweeteners: discovery, molecular design, and chemoreception*. Developed from a symposium sponsored by the Division of Agricultural and Food Chemistry at the 199th national meeting of the American Chemical Society, April 22-27, 1990, Boston, Massachusetts, USA. Walters E., Orthoefer F. T., DuBois G. E. (eds.). Washington, American Chemical Society: 333 str. (ACS Symposium series, 450).

Waghorne W. E. 2001. Viscosities of electrolyte solutions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 359, 1785: 1529-1543.

Zupančič V. 2004. *Ekspanzibilnost vodnih raztopin natrijevega in kalijevega cikloheksilsulfamata*. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo, 45 str.

ZAHVALA

Zahvaljujem se Agenciji za raziskovalno dejavnost Ministrstva za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo, da mi je omogočila status mladega raziskovalca in olajšala dokončanje doktorata.

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. Darji Rudan-Tasič, ki je preseгла okvire svojega dela in mi pri nastanku te disertacije nepogrešljivo pomagala.

Zahvaljujem se prof. dr. Cvetu Klofutarju, za strokovno pomoč, razlago in nasvete, prof. dr. Tereziji Golob in prof. dr. Mariji Bešter-Rogač, za pregled disertacije in popravke. Vsi so pomembno prispevali h kvaliteti tega dela.

Zahvaljujem se Andreji Habjan za pomoč v laboratoriju in nasvete za krotitev meritev.

Zahvaljujem se tudi vsem zaposlenim na Oddelku za živilstvo Biotehniške fakultete, ki so mi pomagali pri nastanku doktorske disertacije, še posebej Ivici Hočevnar in Barbari Slemenik, ki sta mi pomagali pri urejanju literature in oblikovanju končnega izgleda dela.

Zahvaljujem se vsem s katerimi sem ob kavici predebatiral mnogo zanimivih tem in se jih bom še posebno rad spominjal.

Zahvaljujem se očetu in mami, ki sta mi ves čas stala ob strani, sestri in prijateljem, ki so mi dajali zagona,

in Maji :*

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA ŽIVILSTVO

Jaka HORVAT

**VOLUMENSKÉ IN TRANSPORTNE LASTNOSTI
VODNIH RAZTOPIN ALKALIJSKIH
CIKLOHEKSILSULFAMATOV**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2007