



ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE MONOSSACARÍDEOS. ESTUDO DO VOLUME MOLAL APARENTE

Foi determinado o volume aparente de algumas aldoses (arabinose, xilose, glicose, galactose e manose) e de alguns poliólcóois (xilitol, sorbitol e manitol) em solução aquosa às temperaturas de 10, 118 e 26, 104°C.

O volume molal aparente a diluição infinita foi considerado como sendo a soma do volume intrínseco da molécula do soluto e dum termo correspondente às interações soluto-solvente. O volume intrínseco do soluto foi considerado como sendo aproximadamente igual ao volume molar do composto puro no estado sólido.

Os resultados indicam que o carácter hidrofílico das interações soluto-solvente predomina sobre o carácter hidrofóbico e que é dependente da estereoquímica da molécula do soluto.

Verifica-se que de uma maneira geral o volume molal aumenta com a concentração, comportamento que foi interpretado em termos de interacção soluto-soluto.

1 — INTRODUÇÃO

A hidratação de iões em solução é um fenómeno bem conhecido nos seus aspectos gerais, sendo as forças de interacção soluto-solvente suficientemente fortes para poderem ser reveladas através dos diferentes métodos usados no estudo das soluções aquosas de electrólitos.

Também se pode considerar como tendo aceitação geral a interpretação dada para a acção das moléculas apolares sobre a estrutura da água. As moléculas do soluto produzem um incremento de ligações de hidrogénio entre moléculas de água da sua vizinhança, sendo este efeito revelado, com certa nitidez, nos resultados experimentais.

Maiores dificuldades surgem no estudo da hidratação de solutos cujas moléculas contenham grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Realmente, as características de hidratação hidrofílica e hidrofóbica contrapõem-se e, quando são da mesma ordem de grandeza, o efeito total é muito pequeno e, por conseguinte, difícil de detectar e de interpretar. Por esta razão, as soluções destes compostos têm atraído pouco os investigadores. Todavia, o seu estudo reveste-se de muito interesse quer pela contribuição que dão para o conhecimento das interacções soluto-solvente em geral, quer pela contribuição que podem dar para o esclarecimento da estrutura do próprio solvente.

No presente trabalho apresentamos os resultados dum estudo sobre as soluções de monossacarídeos feito com base nos volumes molares parciais e nas variações desta propriedade com a concentração e com a temperatura.

Os hidratos de carbono constituem um grupo de compostos hidrofílicos com possibilidades de fornecer dados pormenorizados sobre a hidratação, em virtude de possuírem vários grupos hidrofílicos, ocupando posições estereais diferentes. Existem alguns dados relativos às soluções destes compostos, no entanto, as conclusões deles extraídas estão longe de se poderem considerar como satisfatórias para o conhecimento, ainda que dos aspectos básicos, da estrutura destas soluções [1-7].

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Determinaram-se os volumes molares de três aldohexoses (glicose, manose e galactose), de duas aldo-

pentoses (arabinose e xilose), de dois poliálcoois com seis grupos hidroxílicos (sorbitol e manitol) e de um poliálcool com cinco grupos hidroxílicos (xilitol). Todos estes compostos foram adquiridos da firma B.D.H. e o seu grau de pureza corresponde aos da melhor qualidade dos comercializados por esta firma. Glicose, sorbitol e xilitol foram cristalizados de etanol-água, arabinose de metanol-água e todos os demais foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os compostos foram secos em vácuo a 80°C durante cerca de 24 horas e mantidos num excicador até serem utilizados.

A água usada na preparação das soluções foi obtida por bidestilação em aparelho de quartzo. Todas as soluções foram feitas por pesagem.

As medidas de densidade foram realizadas com um densímetro digital Paar modelo DMA 60 associado a uma célula modelo DMA 601. Esta aparelhagem permite fazer medidas com a aproximação da ordem de grandeza de $10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$.

A célula de medida foi termostatada por circulação de água à temperatura pretendida. A temperatura na célula foi avaliada por intermédio dum termopar de cobre-constantan com três junções, servindo de

referência térmica o gelo fundente. A força electromotriz do termopar foi medida por intermédio dum potenciómetro de precisão com sensibilidade ao microvolt. As variações de temperatura observadas na célula foram de $\pm 8 \times 10^{-3} \text{ °C}$. As experiências foram realizadas às temperaturas de 10,118 e 26,104°C.

As medidas de densidade foram feitas decorrido o tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio de mutarrotação (2 a 8 horas conforme o composto). A fim de evitar a libertação de bolhas gasosas dentro da célula, a água antes de ser usada na preparação das soluções para as experiências a 26,104°C, foi fervida e conservada num frasco tapado com uma rolha de borracha, mantido num banho termostatado a uma temperatura sensivelmente igual à das experiências a realizar.

3 — RESULTADOS

A partir dos valores obtidos para a densidade calculou-se o volume molal aparente através da seguinte equação:

$$\phi_v = \frac{1000(d_0 - d)}{m d d_0} + \frac{M}{d} \quad (1)$$

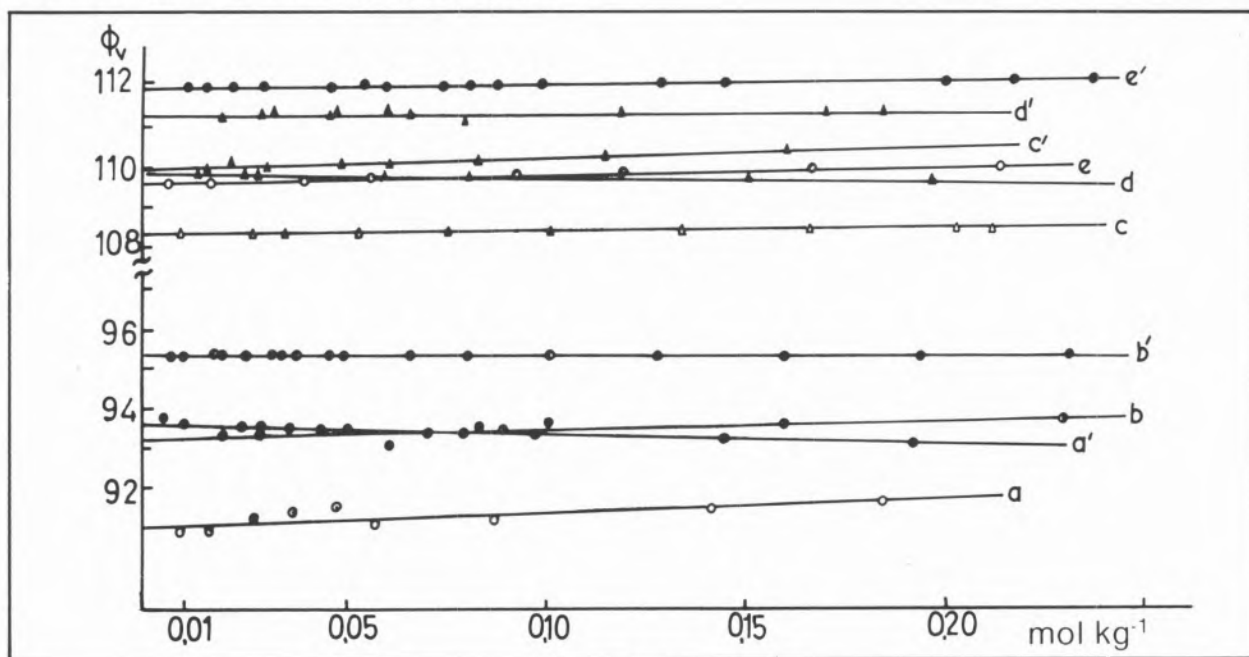


Fig. 1

Volume molar aparente das aldoses em função da concentração

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| a) arabinose 10,118°C | a') arabinose 26,104°C |
| b) xilose 10,118°C | b') xilose 26,104°C |
| c) galactose 10,118°C | c') galactose 26,104°C |
| d) manose 10,118°C | d') manose 26,104°C |
| e) glicose 10,118°C | e') glicose 26,104°C |

sendo d_0 a densidade da água à temperatura da experiência e M o peso molecular do soluto.

Nas figs. 1 e 2 estão representados os valores de ϕ_v em função da concentração.

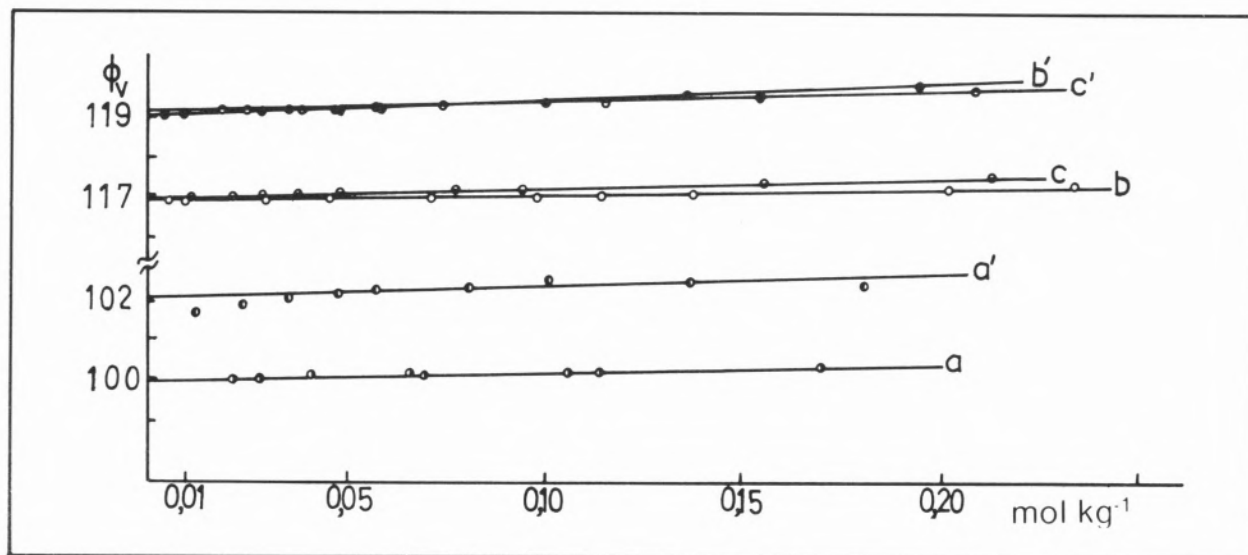


Fig. 2

Volume molar aparente dos poliólcoois em função da concentração

- a) xilitol 10,118°C a') xilitol 26,104°C
b) sorbitol 10,118°C b') sorbitol 26,104°C
c) manitol 10,118°C c') manitol 26,104°C

Como se pode verificar através dos resultados experimentais, para todos os monossacarídeos considerados neste estudo, ϕ_v varia linearmente com a concentração o que pode ser traduzido pela equação seguinte:

$$\phi_v = \phi_v^0 + B_v m \quad (2)$$

ϕ_v^0 é o valor limite do volume molar aparente e é igual ao volume molar parcial do soluto a diluição infinita (\bar{V}_2^0).

Os valores de ϕ_v^0 e de B_v para as duas temperaturas consideradas figuram no Quadro I.

Quadro I

Valores de ϕ_v^0 , B_v , V_M e V_w para vários monossacarídeos

Composto	t = 10,118°C $d_0 = 0,999689^{a)}$		t = 26,104°C $d_0 = 0,996756^{a)}$		$V_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$V_w(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$
	$\phi_v^0(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B_v(\text{cm}^3\text{mol}^{-2})$	$\phi_v^0(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B_v(\text{cm}^3\text{mol}^{-2})$		
Arabinose L	91,2 ± 0,1	2,06	93,52 ± 0,04	-0,38	92,3 ^{b)}	73,5
Xilose D	93,4 ± 0,1	2,26	95,39 ± 0,01	0,46	(α)99,38 ^{c)}	»
Glicose D	109,58 ± 0,02	2,15	111,85 ± 0,01	1,60	(α)115,0 ^{d)} (β)117,37 ^{e)}	88,35
Manose D	109,73 ± 0,03	-0,24	111,34 ± 0,08	-0,27		»
Galactose D	108,42 ± 0,02	0,45	109,93 ± 0,03	2,93	(α)111,3 ^{f)} (β)113,9 ^{g)}	»
Xilitol	99,96 ± 0,03	1,90	102,11 ± 0,07	0,41	100,46 ^{h)}	81,24
Sorbitol	116,86 ± 0,04	2,15	119,05 ± 0,02	2,70	118,35 ^{h)}	96,12
Manitol	116,98 ± 0,01	2,43	119,16 ± 0,01	1,34	122,35 ⁱ⁾	»

a) ref. [8]; b) ref. [9]; c) ref. [10]; d) ref. [11]; e) ref. [12]; f) ref. [13]; g) ref. [14]; h) ref. [15]; i) ref. [16]

A partir da equação (1) tira-se que a uma variação de densidade δd corresponde uma variação de volume $\delta \phi_v$, dado pela expressão:

$$\delta \phi_v = \frac{10^3}{m} \delta d$$

O erro que afecta a densidade, proveniente dos desvios do oscilador da célula e da expansão térmica da água, é estimado em $5 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ para uma variação de temperatura da ordem de $0,01^\circ\text{C}$. Portanto, o erro que afecta o volume na gama de concentrações estudada e para uma variação de temperatura de $8 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ é inferior a $0,2 \text{ cm}^3$ para as soluções mais diluídas ($0,02 \text{ m}$) e a $0,02 \text{ cm}^3$ para as mais concentradas ($0,2 \text{ m}$).

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O valor limite do volume molal aparente é uma propriedade sensível às interacções entre o soluto e o solvente e, por isso, largamente utilizado no estudo das soluções.

Os trabalhos sobre hidratos de carbono em que o estudo foi feito com base nas propriedades volumétricas das soluções consistiram em fazer a comparação dos valores de ϕ_v^0 obtidos para os diferentes compostos [2,7] ou em procurar a simulação dos resultados experimentais por meio de uma equação adequada [5]. Nenhum destes métodos conduz a conclusões satisfatórias.

Através do primeiro tipo de análise não é fácil tirar conclusões, pois, para que as diferenças de ϕ_v^0 traduzam as diferenças de interacção soluto-solvente, é necessário admitir que o volume das moléculas de todas as hexoses ou de todas as pentoses seja o mesmo, o que poderá não ser verdade, como veremos mais adiante. F. SHAHIDI *e col.* [5] num trabalho sobre a hidratação de mono, di e trissacarídeos chegaram à conclusão de que era possível reproduzir os valores experimentais de ϕ_v^0 dos compostos por eles estudados através da seguinte equação:

$$\phi_v^0 = \frac{4}{3} \pi N (r + \Delta)^3 - n\sigma \quad (3)$$

sendo: r , o raio de van der Waals da molécula; Δ , o acréscimo do raio para traduzir a dimensão da cavidade aberta no solvente pela molécula do soluto; n , o número de ligações de hidrogénio por molécula de

soluto; σ , o decréscimo de volume produzido por mole de ligações de hidrogénio formadas; N , o número de Avogadro.

Os valores atribuídos aos parâmetros para reproduzir os valores de ϕ_v^0 dos hidratos de carbono, considerados por aqueles autores foram $\Delta = 0,57 \text{ \AA}$, $\sigma = 5,9 \text{ cm}^3$, n igual ao número de grupos hidroxílicos na molécula do soluto. O valor atribuído a Δ é da ordem de grandeza do adoptado em equações deste tipo [17,18] enquanto que o valor de σ é bastante mais elevado do que o deduzido por outros autores [17].

A conclusão que pode ser tirada da simulação de resultados através duma equação como a equação (3) é que a hidratação dos hidratos de carbono é acentuada e específica dos grupos hidroxílicos. No entanto, esta equação não pode servir de base segura a uma análise de hidratação de moléculas como as dos hidratos de carbono, pois, que para além de traduzir a dimensão por um raio quando a molécula não é esférica, requer ainda a atribuição de valores a parâmetros sem confirmação experimental. Além disso, não tem em linha de conta as eventuais diferenças devidas à conformação molecular.

O volume molal aparente a diluição infinita pode considerar-se como sendo a soma de duas parcelas,

$$\phi_v^0 = \bar{V}_i^0 + \Delta \bar{V}^0 \quad (4)$$

\bar{V}_i^0 é o volume ocupado pela molécula do soluto e $\Delta \bar{V}^0$ é a variação de volume produzida pelas modificações estruturais resultantes da presença do soluto. A última parcela de (4) é a que reflecte as interacções existentes entre as moléculas do soluto e as do solvente e pode ser positiva ou negativa conforme os valores relativos dos vários factores que para ela contribuem.

Não é possível determinar o volume intrínseco nem fazer o seu cálculo rigoroso. Realmente o volume intrínseco não é igual ao volume de van der Waals, calculado pelos incrementos atômicos, porque em moléculas como as dos hidratos de carbono, os espaços compreendidos entre os grupos atômicos localizados na superfície da molécula, os quais são inacessíveis ao solvente (espaços vazios ou mortos), representam uma fracção importante do volume molar [19].

Poderá também não ser inteiramente correcto tomar para volume intrínseco o volume molar do so-

luto puro como por vezes tem sido considerado para alguns solutos [20]. Efectivamente o espaço vazio entre as moléculas no sólido é, em princípio, maior do que o que existirá em solução dado o facto de as moléculas do soluto serem de maiores dimensões do que as do solvente. É assim, de crer que o volume intrínseco esteja compreendido entre o volume de van der Waals e o volume molar do sólido.

Os volumes molares dos compostos puros, V_M , e os volumes de van der Waals, V_w , calculados pelos incrementos atômicos de BONDI [21,22], são apresentados no Quadro I. Não encontramos publicados valores de V_M para a manose.

De notar que os volumes molares são diferentes entre açúcares com o mesmo peso molecular e até entre formas anoméricas do mesmo açúcar. Embora o facto dos volumes dos monossacarídeos, com o mesmo peso molecular, serem diferentes na fase sólida, não nos possa habilitar a afirmar que o mesmo suceda com os volumes intrínsecos em solução, contudo é de admitir que isso se verifique. Portanto, a comparação dos ϕ_v^0 de monossacarídeos, ainda que do mesmo tipo, pode não indicar correctamente o efeito das interacções soluto-solvente.

Se tomarmos para valores de \bar{V}_i^0 os volumes de van der Waals virão, para todos os compostos estudados, valores de $\Delta \bar{V}^0$ demasiado elevados e, portanto, sem significado.

Tomando para \bar{V}_i^0 os volumes molares dos compostos vem, para 10,118°C, $\Delta \bar{V}^0$ negativo para todos. O aumento de temperatura produz um aumento de $\Delta \bar{V}^0$ passando alguns a ter valores positivos a 26,104°C.

No Quadro II encontram-se os valores calculados para $\Delta \bar{V}^0$ a 10,118 e 26,104°C e os coeficientes de temperatura desta propriedade.

O volume molar considerado para a glicose e galactose no cálculo de $\Delta \bar{V}^0$ resultou da média dos valores correspondentes às formas α e β considerando como percentagens destas formas as existentes em solução em equilíbrio de mutarrotação, as quais são apresentadas no Quadro II.

Bondi calculou o decréscimo de volume produzido por uma ligação de hidrogénio, para o qual encontrou 1,08 cm³mol⁻¹, valor que tem sido usado por alguns autores em estudos de hidratação de álcoois e díois [18].

Admitindo que cada grupo OH nos hidratos de carbono se liga a uma só molécula de água e tomando

Quadro II

Valor de $\Delta \bar{V}^0$ das soluções de monossacarídeos e sua variação com a temperatura

Composto		$\Delta \bar{V}^0$ (t=10,118°C) (cm ³ mol ⁻¹)	$\Delta \bar{V}^0$ (t=26,104°C) (cm ³ mol ⁻¹)	$\frac{\Delta(\Delta \bar{V}^0)}{\Delta T}$ (cm ³ mol ⁻¹ grau ⁻¹)
Arabinose	L	-1,1	1,2	0,15
Xilose	D	-6,0	-4,0	0,13
Glicose	D	-6,9	-4,4	0,14
Galactose	D	-4,8	-3,3	0,10
Xilitol	D	-0,5	1,7	0,13
Sorbitol	D	-1,5	0,7	0,14
Manitol	D	-5,4	-3,2	0,14

para variação de volume devido à ligação, o valor calculado por Bondi, $\Delta \bar{V}^0$ seria -5,4 cm³ para as hexoses e -4,3 cm³ para as pentoses. Duma maneira geral, os valores obtidos a partir dos resultados experimentais não se afastam muito dos acima calculados o que parece significar que o volume intrínseco das moléculas em solução não se afasta muito do volume molar dos compostos na fase sólida.

Esta conclusão não é surpreendente se atendermos ao facto das moléculas dos monossacarídeos no estado sólido estarem ligadas umas às outras por uma rede de ligação de hidrogénio reforçada por efeito cooperativo que tem lugar [23].

Os valores obtidos para $\Delta \bar{V}^0$ a 10,118°C indicam claramente a existência de interacções apreciáveis entre as moléculas dos monossacarídeos e a água. Esta interacção é enfraquecida quando a temperatura aumenta para 26,104°C, o que é natural.

As interacções dos poliálcoois com a água são duma maneira geral mais fracas do que as estabelecidas entre as aldoses e este solvente.

Admite-se que as pentoses e as hexoses em solução tenham uma estrutura cíclica piranósica. A esta estrutura correspondem duas estruturas em cadeira como formas energeticamente mais estáveis ⁴C₁ e ¹C₄ apresentando-se todas as aldoses estudadas na primeira destas formas [24].

Como consequência da mutarrotação coexistem em solução as duas formas anoméricas α e β cujas percentagens são conhecidas nas condições de equilíbrio [24]. Portanto as propriedades medidas dizem respeito a misturas das formas α e β . Conhecida a estrutura de cada monossacarídeo e as percentagens das formas anoméricas é possível calcular o número

de grupos hidroxílicos em posição equatorial e em posição axial.

No Quadro III encontram-se os valores das percentagens das formas anoméricas e o número de OH equatoriais e axiais para algumas das aldohexoses estudadas.

Quadro III

Percentagens das formas anoméricas e números de grupos OH, axiais e equatoriais

Composto		Percentagem das formas anoméricas		n_{OH} axiais	n_{OH} equatoriais
		α	β		
Xilose	D	33	67	0,3	3,7
Manose	D	67	33	1,7	3,3
Galactose	D	27	73	1,3	3,7
Glicose	D	36	64	0,3	4,7

Tem-se admitido que os grupos hidroxílicos interatuam com a água de forma diferente consoante se encontrem em posição equatorial ou em posição axial sendo os equatoriais os que maior contribuição dariam para a hidratação [25,26]. Este conceito que é mencionado na maior parte dos trabalhos sobre hidratos de carbono não tem sido confirmado de forma convincente em nenhum deles.

É interessante verificar comparando os dados dos Quadros II e III que $\Delta \bar{V}^0$ é mais negativo para a glicose do que para a galactose e de facto o número de grupos OH equatoriais do primeiro composto é mais elevado do que o do segundo.

Como não se dispõe de dados para o V_M da manose não é possível determinar o $\Delta \bar{V}^0$ para este composto, não podendo por isso ser comparado com as outras duas hexoses. Os valores de $\Delta \bar{V}^0$ da xilose são um pouco elevados comparados com os das pentoses mas apesar de ter menos um grupo hidroxilo do que as hexoses tem em solução o mesmo número de OH equatoriais que a galactose.

Pelos resultados desta análise, aliás limitada a muito poucos casos, parece poder concluir-se que os OH equatoriais desempenham um papel importante na hidratação dos monossacarídeos.

A estrutura das moléculas dos poliólcoois influencia também a hidratação destes. Nos três poliólcoois estudados as forças de interacção soluto-solvente parecem ser mais intensas no manitol do que nos ou-

tros dois. Existem, de facto, diferenças estruturais importantes entre o manitol e os outros dois poliólcoois quer no estado sólido quer em solução [27]. Enquanto que os átomos de carbono no manitol se dispõem no mesmo plano, no sorbitol e no xilitol isso não acontece o que parece desfavorecer a formação de ligações com a água.

O coeficiente de temperatura de ϕ_v^0 pode, em princípio dar indicações sobre a interacção entre o soluto e o solvente. Com efeito, a variação do volume molar aparente com a temperatura pode ser dado partindo da equação (4) pela seguinte equação

$$\frac{d\phi_v^0}{dT} = \frac{d\bar{V}_i^0}{dT} + \frac{d\Delta\bar{V}^0}{dT} \quad (5)$$

Se admitirmos que o coeficiente de expansão térmica dos hidratos de carbono é desprezável em comparação com o do solvente a variação de ϕ_v^0 com a temperatura é praticamente devida às moléculas do solvente na vizinhança das do soluto.

Esta propriedade teria sobre o volume a vantagem de ser praticamente independente ou pelo menos pouco dependente do volume intrínseco do soluto. GORING e col [28] concluíram que a glicose e celobiose são solutos desorganizadores de estrutura por se verificar que $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ é superior a $\frac{dV_M}{dT}$.

Num outro trabalho [29] aquele autor chama a atenção para o facto de que apesar de $\left(\frac{d\phi_v^0}{dT} - \frac{dV_M}{dT}\right)$ ter maior significado do que o do $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ se pode usar qualquer deles na análise

dos resultados de hidratação pois, nos compostos por ele estudados verificava-se uma correlação estreita entre os valores obtidos pelos dois processos. Pela equação (5) verifica-se que considerando \bar{V}_i^0 igual ao volume molar do composto puro, como aliás já fora feito, a diferença dá a variação de $\Delta\bar{V}^0$ com a temperatura da qual se pode inferir as forças entre o soluto e o solvente.

A diferença entre os coeficientes de temperatura de ϕ_v^0 e de V_M tem significado relativo, isto é, na comparação dos valores obtidos para diferentes solutos o que não parece ter é significado absoluto, pois o classificar um soluto como desorganizador de estrutura por $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ ser superior a $\frac{dV_M}{dT}$ é perfeitamente arbitrário.

Dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho verifica-se que $\frac{\Delta\phi_0}{\Delta T}$ tem praticamente o mesmo valor para todos os monossacarídeos estudados com excepção da manose e galactose para os quais foram obtidos valores um pouco inferiores aos dos demais. Parece assim que a expansão térmica não é uma propriedade suficientemente sensível para dar indicações sobre a hidratação deste tipo de solutos.

Outras informações que ainda podem ser extraídas dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho estão ligadas à variação de volume com a concentração. É costume considerar a variação de volume com a concentração da solução como sendo devida à existência de forças entre as moléculas do soluto. Para as soluções dos monossacarídeos e na gama de concentrações estudada, à temperatura de 10,118°C, B_v é positivo para todos os compostos com excepção da manose para a qual este coeficiente tem um valor ligeiramente negativo.

Quando a temperatura aumenta B_v , duma maneira geral, diminui com excepção da galactose e do sorbitol.

Não surpreende que em solução as moléculas dos hidratos de carbono se liguem entre si à medida que a concentração for aumentando dado a facilidade de estabelecimento de ligações do hidrogénio já atrás referido.

Duas consequências principais resultam em geral da associação das moléculas dum soluto:

- 1 — diminuição da hidratação em virtude do decréscimo do número de grupos hidrofílicos que podem ligar-se a moléculas do solvente por diminuição da área do soluto em contacto com o solvente;
- 2 — variação do volume intrínseco do soluto o qual poderá diminuir por acção das forças de ligação ou, pelo contrário, aumentar por existência de espaços vazios criados entre as moléculas associadas.

Dos efeitos apontados apenas o do aumento do volume intrínseco resultante da associação molecular pode explicar o aumento de ϕ_v com a concentração pois os demais darão a ϕ_v um comportamento contrário. Quer dizer que nas soluções dos hidratos de carbono o volume dos espaços entre as moléculas

do soluto ao associarem-se é superior ao decréscimo de hidratação que uma tal associação provoca.

Não surpreende que isto aconteça com moléculas com uma estrutura relativamente complexa como as dos hidratos de carbono.

Dados sobre volumes molares de álcoois mostram que os coeficientes B_v são negativos para a maioria dos monoálcoois estudados, ainda negativos, embora de menor valor absoluto, para os diálcoois, mas positivo para poliálcoois de cadeia ramificada como por exemplo o pentaeritritol. Este último composto por ter uma molécula mais ramificada a qual ao ligar-se a outras dá lugar a um aumento de volume do soluto e daqui a um valor positivo para B_v .

O decréscimo de B_v com o aumento de temperatura que se verifica para a maioria dos compostos estudados pode ser interpretado por uma maior estabilização das ligações açúcar-água a temperaturas mais baixas comportamento que podemos considerar como sendo o normalmente esperado.

Recebido 11. Abril. 1979

BIBLIOGRAFIA

- [1] TAYLOR, J. B. e ROWLINSON, J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1183 (1955).
- [2] FRANKS, F., RAVENHILL, J. R. e REID, D. S., *J. Solution Chem.*, **1**, 3 (1972).
- [3] TAIT, M. J., SUGGET, A., FRANKS, F., ABLETT, S. e QUICKENDEN, P. A., *J. Solution Chem.*, **1**, 131 (1972).
- [4] WILSON, D. P., WEN, W. Y., *J. Phys. Chem.*, **80**, 431 (1976).
- [5] SHAHIDI, F., FARRELL, P. G. e EDWARD, J. T., *J. Solution Chem.*, **5**, 807 (1976).
- [6] HARVEY, J. M. e SYMONS, M. C. R., *J. Solution Chem.*, **7**, 571 (1978).
- [7] HØILAND, H. e HOLVIK, H., *J. Solution Chem.*, **7**, 587 (1978).
- [8] KELL, G. S., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 67 (1967).
- [9] TAKAGI, S. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B33**, 3033 (1977).
- [10] HØRDIK, A., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2175 (1971).
- [11] BROWN, G. M. e LEVY, H. A., *Science*, **147**, 1038 (1965).

- [12] CHU, S. C. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B24**, 830 (1968).
- [13] SHELDRICK, B., *Acta Cryst.*, **B32**, 1016 (1976).
- [14] KIM, H. S. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B25**, 2607 (1969).
- [15] PARK, J. J., JEFFREY, G. A. e HAMILTON, W. C., *Acta Cryst.*, **B27**, 2393 (1971).
- [16] KIM, H. S., JEFFREY, G. A. e ROSENSTEIN, R. D., *Acta Cryst.*, **B24**, 1449 (1968).
- [17] TERASAWA, S., ITSUKI, H. e ARAKAWA, S., *J. Phys. Chem.*, **79**, 2345 (1975).
- [18] BONDI, A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 929 (1954).
- [19] EDWARD, J. T., *J. Chem. Education*, **47**, 261 (1970).
- [20] KING, E. J., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1220 (1969).
- [21] BONDI, A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- [22] EDWARD, J. T., *Chem. Ind. (London)*, 774 (1956).
- [23] TSE, J. C., NEWTON, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 611 (1977).
- [24] ANGYAL, S. J., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8**, 157 (1969).
- [25] WARNER, D. T., *Nature*, **196**, 1055 (1962).
- [26] WARNER, D. T., *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 605 (1965).
- [27] DURETTE, P. L., HORTON, D. em "Advances Carbohydr. Chem. and Biochem." (TIPSON, R. S. ed.), Academic Press, **26**, 49 (1971).
- [28] GORING, D. A. I., RAMIAH, M. V., *J. Polymer Sci. Part C.*, **11**, 27 (1965).
- [29] GORING, D. A. I., e NEAL, J. L., *J. Phys. Chem.*, **74**, 658 (1970).

ABSTRACT

The apparent molal volumes of some aldoses (arabinose, xylose, glucose, galactose and mannose) and some polyhydric alcohols (xylitol, sorbitol and mannitol) have been measured at 10.118 and 26.104°C.

The molal volume at infinite dilution has been considered as the sum of an intrinsic volume of the solute molecule and a volume due to changes in the molecular interactions. The intrinsic volume of the solute has been considered as the molar volume of the solid.

The experimental results show that the hydrophilic character of the hydration is the dominating form of solute-solvent interactions, and it depends on the stereochemistry of the solute molecule.

An explanation is offered to the increasing of the apparent molal volume with the concentration based on the solute-solute interaction.