

KAPILÁRNE ZMENY PRI ABNORMNEJ ROZPUSTNOSTI

JOZEF TAMCHYNA

Oddelenie pre farmaceutickú chémiu a biochémiu Chemického ústavu Slovenskej
akadémie vied v Bratislave

Hoci hydrotropia je takmer všeobecnou vlastnosťou koncentrovaných roztokov najrozmanitejších látok a jej význam napr. pre fyziológiu [1] bol často uvádzaný, nemôžeme ešte dnes presne rozhodnúť o príčinách jej vzniku. Hlavným dôvodom je, že sa prejavuje pri najrozmanitejších látkach a najrozmanitejšími spôsobmi, čím je sústavné spracovanie veľmi sťažované. Je pravda, že sa väčšinou vyskytuje pri látkach organických, bola však zistená aj pri látkach anorganických [2]. Zahŕňa tak skutočne rozsiahlu, často nejednotne sa prejavujúcu vlastnosť koncentrovaných roztokov.

Dodnes sa hydrotropia v zásade vysvetľuje dvoma spôsobmi. Prvý naznačil už sám Neuberger vo svojej prvej práci o hydrotropii [1, 3]. Príčiny jej vzniku vidí v určitej chemickej väzbe zúčastnených komponentov. Predpokladá teda tvorbu viacej alebo menej pevných komplexných zlúčenín. Jeho názor neskôr zastával Pauli a Weiss [4], ako aj Lindau [5] a Feigl [6]. V prípade hydrotropných roztokov kofeínu tak isto Krasnec [9, 10] zastáva tento názor a tvorbu vznikajúcich hydrotropných zlúčenín zdôvodňuje väzbou cez vodíkové mostíky. Na rozdiel od tejto viac chemickej než fyzikálnej predstavy vyslovil Freundlich a jeho spolupracovníci [7, 8, 11] o vzniku hydrotropie názor v podstate takmer zhodný s emulgačnou teóriou. Zlúčeniny, ktoré vyvolávajú abnormnú rozpustnosť, vyznačujú sa asymetrickou stavbou molekuly, ktorej jedna časť je hydrofilná, kým druhá je hydrofóbná, v dôsledku čoho sa rozpúšťajúca látka orientuje v určitom smere.

Svojho času [12] sám som vyslovil názor, že samotná hydrotropne účinná látka i rozpúšťadlo majú druhoradú úlohu pri vzniku abnormnej rozpustnosti. Vlastnú prvotnú príčinu treba hľadať v solvátach existujúcich v koncentrovaných roztokoch. Pokúsil som sa doložiť túto predstavu charakterizáciou vplyvu solvatacie katiónov na kvantitatívny priebeh hydrotropie, ako aj charakterizáciou veľmi zvýšenej rozpustnosti hydrotropne účinnej látky v zmesi voda — hydrotropne sa rozpúšťajúca látka, a to ešte pred rozpustným heterogénnym zmesím.

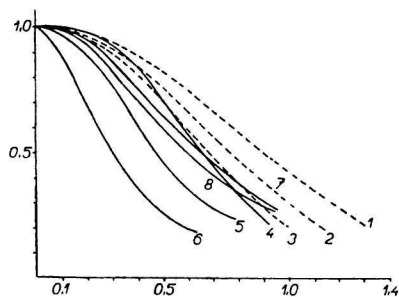
Zdá sa, že tento názor možno podporiť aj charakterizáciou pomerov z hľadiska zmeny medzipovrchového napätia medzi roztokom hydrotropne účinnej látky a rozpúšťajúcou sa zlúčeninou. Pri úplnej miešateľnosti oboch komponentov prirodzene vymizne medzipovrchové napätie. Pretože však roz-

pustnosť je funkciou koncentrácie hydrotropne účinnej látky, musí sa v tejto koncentračnej závislosti meniť i medzipovrchové napätie. Dovolím si tu ukázať na niektoré relatívne zmeny medzipovrchového napätia.

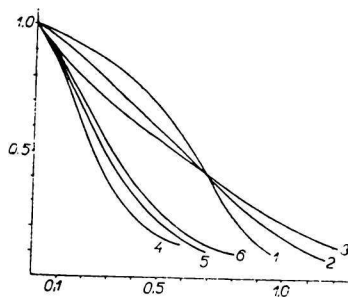
Experimentálna časť

Na charakterizáciu zmien medzipovrchového napätia bola zvolená Traubeho stalagmometrická metóda. Pri presnom dodržaní teploty, objemových pomerov a pri použití veľmi čistých látok dáva skutočne spoľahlivo reprodukovateľné hodnoty. Ako hydrotropné dvojice boli zvolené roztoky alkalických a etanolaminových solí kyseliny benzoovej a salicylovej a amylalkohol, benzylalkohol a anilín. Tieto hydrotropné dvojice boli zvolené preto, lebo merania sú ľahko uskutočniteľné, a ďalej preto, že pomery hydrotropného rozpúšťania sú tu dobre známe. Z alkalických solí boli použité soli lítne, sodné a draselné, z organických báz soli monoetanolaminové, dietanolaminové a trietanolaminové.

Meralo sa v dvojstennej nádobe, udržiavanej ultratermostatom na konštantnej teplote 20 °C. Objemové pomery sa volili tak, že sa do 100 ml roztoku hydrotropne účinnej soli prívapkovávalo stalagmometrom vždy buď 0,5 ml amylalkoholu alebo benzylalkoholu, alebo 1,0 ml anilínu. Mierou pre zmenu medzipovrchového napätia je tu potom počet kvapiek z daného objemového množstva. Ak relatívnu zmenu medzipovrchového napätia znázorníme najprv graficky tak, že na os y nanášame zníženie pomeru medzipovrchového napätia k pôvodnému napätiu a na os x molárnu koncentráciu hydrotropne účinnej soli, získame graf 1 a 2. Takýto spôsob vyjadrenia je obvyklý napríklad pri charakterizácii



Graf 1.



Graf 2.

Graf 1. Relatívne zníženie medzipovrchového napätia pri hydrotropných dvojiciach *amylalkohol — soli kyseliny benzoovej* a *amylalkohol — soli kyseliny salicylovej*.

x = molárna koncentrácia vodných roztokov solí, y = pomerné zníženie medzipovrchového napätia. Medzipovrchové napätie: voda — amylalkohol = 1.

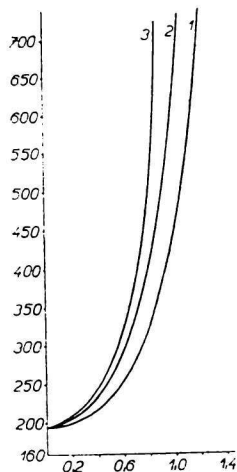
Krivka (1) Li-benzoát, (2) Na-benzoát, (3) K-benzoát, (4) Li-salicylát, (5) Na-salicylát, (6) K-salicylát, (7) trietanolamínsalicylát, (8) monoetanolamínsalicylát.

Graf 2. Relatívne zníženie medzipovrchového napätia pri hydrotropných dvojiciach *anilín — soli kyseliny salicylovej*.

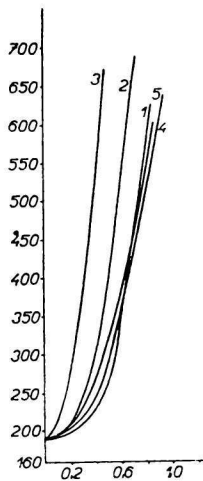
x = molárna koncentrácia vodných roztokov solí, y = pomerné zníženie medzipovrchového napätia. Medzipovrchové napätie: voda — anilín = 1.

Krivka (1) Li-salicylát, (2) Na-salicylát, (3) K-salicylát, (4) trietanolamínsalicylát, (5) dietanolamínsalicylát, (6) monoetanolamínsalicylát.

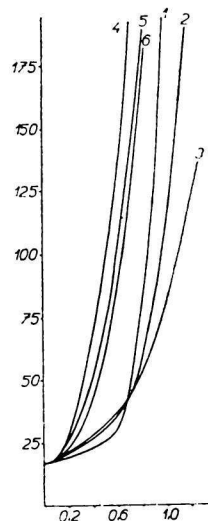
zniženia medzipovrchového napätia pôsobením látok kapilárne aktívnych. Krivky však tu nejavia taký priebeh, ktorý by bol celkom porovnateľný so zmenami medzipovrchového napätia, spôsobenými látkami kapilárne aktívnymi alebo emulgačne účinnými. Okrem toho majú aj nejednotný charakter. Preto pre ďalšie posúdenie sa ukázalo užitočnejšie púhe vyjadrenie relatívnej zmeny medzipovrchového napätia tak, ako je znázornené na grafe 3, 4 a 5. I tu sa prirodzene javí rozdiel v účinnosti jednotlivých solí,



Graf 3.



Graf 4.



Graf 5.

Graf 3. Zmena medzipovrchového napätia pri hydrotropných dvojiciach *amylalkohol* — soli kyseliny benzoovej.

x = molárna koncentrácia vodných roztokov solí, y = relatívne zníženie medzipovrchového napätia vyjadrené počtom kvapiek stalagmometra.

Krivka (1) Li-benzoát, (2) Na-benzoát, (3) K-benzoát.

Graf 4. Zmena medzipovrchového napätia pri hydrotropných dvojiciach *amylalkohol* — soli kyseliny salicylovej.

x , y = zhodne ako na grafe 2. Krivka (1) Li-salicylát, (2) Na-salicylát, (3) K-salicylát, (4) trietanolamínsalicylát, (5) monoetanolamínsalicylát.

Graf 5. Zmena medzipovrchového napätia pri hydrotropných dvojiciach *anilín* — soli kyseliny salicylovej.

x , y = zhodne ako na grafe 2. Krivka (1) Li-salicylát, (2) Na-salicylát, (3) K-salicylát, (4) trietanolamínsalicylát, (5) dietanolamínsalicylát, (6) monoetanolamínsalicylát.

ktorá pri hydrotropnej dvojici soli kyseliny benzoovej alebo salicylovej — *amylalkohol* stúpa v poradí Li — Na — K alebo v poradí trietanolamínových — dietanolamínových — monoetanolamínových solí. Zhodne sa chovajú i hydrotropné dvojice s benzylalkoholom, ktoré preto netreba osobitne graficky uvádzať. Pri hydrotropných dvojiciach s anilínom je to práve naopak. Tu soli viac hydratovaných katiónov sú účinnejšie a zmena medzipovrchového napätia rýchlejšie klesá v poradí Li — Na — K alebo trietanolamínových — dietanolamínových — monoetanolamínových solí. Priebeh klesania medzipovrchového

napätia je teda v úplnej zhode s priebehom kvantitatívnych pomerov pri vlastnom sledovaní abnormnej rozpustnosti [12]. Krivky majú obdobný priebeh a javia veľmi rýchly spád pri koncentráciách, ktoré sa blížia už úplnej miešateľnosti komponentov. Samo miešanie obidvoch komponentov nastáva napr. pri týchto molárnych koncentráciách solí kyseliny salicylovej (tab. 1):

T a b u l k a 1

	molárna koncentrácia solí kyseliny salicylovej					
	Li	Na	K	tri-	di-	mono-
amylalkohol	1,78	1,53	—	1,85	1,57	1,46
benzylalkohol	1,65	1,45	1,13	1,83	1,68	1,31
anilín	1,86	2,16	2,35	1,72	1,78	1,95

Zaujímavé je, že sa krivky svojím priebehom obzvlášť nelíšia, s výnimkou alkalických solí kyseliny salicylovej v hydrotropnej dvojici s anilínom, kde sa krivky jasne v takmer zhodnej molárnej koncentrácii (0,63 mólu/1000 ml) pretínajú a v obrátenom poradí katiónov menia ďalší priebeh medzipovrchového napätia.

Ako je známe, kvantitatívny priebeh hydrotropie možno často vyjadriť rovnicou, ako prvýkrát ukázal Traube, ktorá logaritmovaná dáva priamku obdobne ako Freundlichova adsorpčná izoterma. Prevedenie kriviek vyjadrujúcich relatívne zmeny medzipovrchového napätia do logaritmickkej mierky znázorňuje graf 6, 7 a 8. Práve pri grafe 7 a 8 sa javí v tejto mierke lineárny priebeh a najmä pri grafe 8 je priebeh relatívnej zmeny medzipovrchového napätia takmer presne rozdelený do dvoch dejov.

Priebeh relatívnej zmeny medzipovrchového napätia možno teda vyjadriť jednoduchou rovnicou

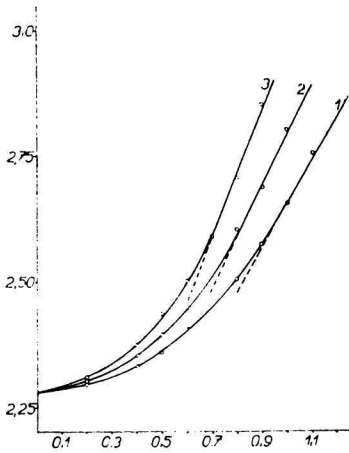
$$y = a \cdot b^x,$$

kde x je molárna koncentrácia, y relatívna zmena medzipovrchového napätia, a , b sú konštanty. Podobná rovnica platí pre obidve časti krivky, len sa menia konštanty a , b .

Priebeh medzipovrchového napätia možno obzvlášť dobre rozlíniť do dvoch fáz pri hydrotropnej dvojici *alkalické soli kyseliny salicylovej* — *anilín* (krivka 1, 2 a 3 na grafe 5 a 8). Pri iných krivkách počiatočná časť nie je tak zrejme vyvinutá. Pre túto hydrotropnú dvojicu možno usudzovať na dva takmer presne za sebou nasledujúce deje, o pôvode ktorých prirodzene samo sledovanie zmeny medzipovrchového napätia nič nehovorí. Z rozdielnosti priebehu kriviek alkalických solí a solí etanolamínových báz možno tak isto usúdiť, že aj sám katión soli má osobitný vplyv na výsledný charakter abnormálneho rozpúšťania. Pri etanolamínových soliach treba pripomenúť, že na grafe 7 a 8 majú vo svojej druhej časti v logaritmickkej mierke takmer rovnobežný priebeh, čo sa javí aj veľmi blízkymi hodnotami konštanty b v ich matematickom vyjadrení. Tým sa líšia od priebehu zmeny medzipovrchového napätia pri alkalických soliach.

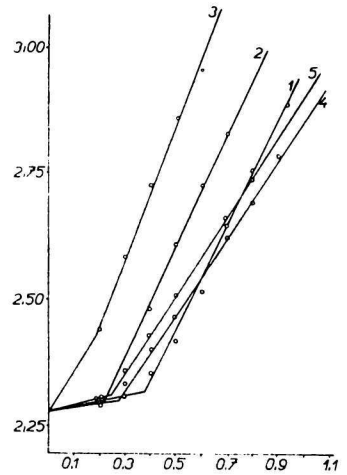
Ako príklad uvádzam krivky grafu 5, vyjadrené v logaritmickkej mierke grafom 8, vyčíslené podľa vyššie uvedenej rovnice takto:

krivka 1	$y_1 = 16,7 \cdot 2,117^{2x_1}$;	$y_2 = 1,907 \cdot 100,25^{2x_2}$
krivka 2	$y_1 = 16,8 \cdot 2,860^{2x_1}$;	$y_2 = 5,309 \cdot 19,98^{2x_2}$
krivka 3	$y_1 = 17,1 \cdot 3,559^{2x_1}$;	$y_2 = 9,025 \cdot 8,598^{2x_2}$



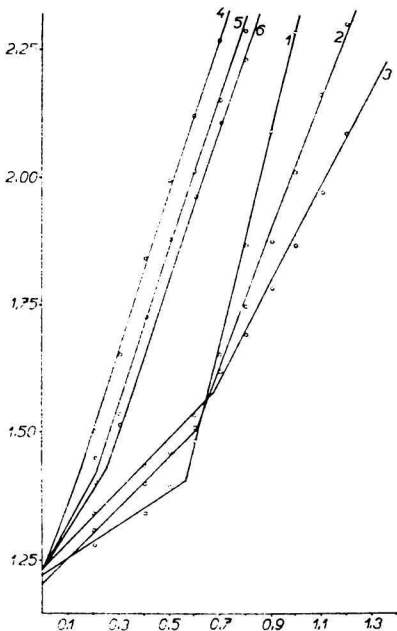
Graf 6.

Graf 6. Zmena medzipovrchového napätia podľa grafu 3 vyjadrená v logaritmickú mierke.
 x = molárna koncentrácia roztokov solí, y = logaritmus zmeny medzipovrchového napätia.



Graf 7.

Graf 7. Zmena medzipovrchového napätia podľa grafu 4 vyjadrená v logaritmickú mierke.
 x, y = zhodne ako na grafe 6.



Graf 8. Zmena medzipovrchového napätia podľa grafu 5 vyjadrená v logaritmickú mierke.
 x, y = zhodne ako na grafe 6.

krivka 4	$y_1 = 17,0.12,121^{x_1}$	$y_2 = 16,572.32,33^{x_2}$
krivka 5	$y_1 = 17,0.8,368^{x_1}$	$y_2 = 12,875.31,26^{x_2}$
krivka 6	$y_1 = 17,0.6,878^{x_1}$	$y_2 = 11,993.28,35^{x_2}$

(x_1 = molárna koncentrácia solí kyseliny salicylovej, y_1 = relatívna zmena medzipovrchového napätia v prvej časti krivky, x_2 = molárna koncentrácia solí kyseliny salicylovej, y_2 = relatívna zmena medzipovrchového napätia v druhej časti krivky).

Opätovným dôkazom, že abnormná rozpustnosť sa často prejavuje nejednotne, je priebeh kriviek zmien medzipovrchového napätia pri soliach kyseliny benzoovej a amylalkohole, znázornený na grafe 3 a v logaritmickej mierke na grafe 6. Tu vidieť, že len časť krivky, a to pri molárnych koncentráciách značne vyšších, prechádza v logaritmickej mierke v závislosti lineárnu a že teda len táto časť krivky je vyjadriteľná zmenenou jednoduchou exponenciálnou závislosťou.

Sledovanie zmeny medzipovrchového napätia pri abnormnej rozpustnosti podporuje názor, že znalosť pomerov v koncentrovaných roztokoch z hľadiska tvorby tu existujúcich solvátov môže priniesť viac svetla do otázky vlastných príčin vzniku abnormnej rozpustnosti.

Súhrn

Boli sledované vlastné zmeny medzipovrchového napätia pri hydrotropnom rozpúšťaní amylalkoholu, benzylalkoholu a anilínu vo vodných roztokoch lítnych, sodných, draselných, trietanolamínových, dietanolamínových a monoetanolamínových solí kyseliny benzoovej a kyseliny salicylovej. Medzipovrchové napätie klesá v koncentračnej závislosti od rozpustených solí. Hydratácia katiónov pri hydrotropných dvojiciach *amylalkohol* — *solí kyseliny benzoovej* alebo *salicylovej* spôsobuje rýchlejší pokles medzipovrchového napätia, kým pri hydrotropnej dvojici *anilín* — *solí kyseliny salicylovej* je to práve naopak. Priebeh relatívneho poklesu medzipovrchového napätia možno vyjadriť jednoduchou rovnicou

$$y = a \cdot b^x$$

Najmä pri hydrotropnej dvojici *anilín* — *solí kyseliny salicylovej* možno priebeh relatívnej zmeny medzipovrchového napätia rozčleniť do dvoch dejov.

Bol vyslovený názor, že príčinou vzniku abnormnej rozpustnosti sú solvatačné zlúčeniny hydrotropne účinných solí existujúce v koncentrovaných roztokoch.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ АБНОРМАЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ

ИОСИФ ТАМХИНА

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Были исследованы собственные изменения междуповерхностного напряжения при гидротропном растворении амилового спирта, бензилового спирта и анилина в водных растворах литиевых, натриевых, калиевых, триэтаноламиновых, диэтаноламиновых и моноэтаноламиновых солей бензойной и салициловой кислоты. Междуповерхностное напряжение здесь понижается в зависимости на концентрации по отношению к растворенным солям. Гидратация катионов у гидротропных двоек *амиловый спирт — соль бензойной или же салициловой кислоты* способствует скорейшему понижению междуповерхностного напряжения, у гидротропной двойки *анилин — соль салициловой кислоты* это явление является обратным. Ход относительного понижения междуповерхностного напряжения можно выразить простым уравнением

$$y = a \cdot v^x$$

и главное у гидротропной двойки *анилин — соль салициловой кислоты* ход относительного изменения междуповерхностного напряжения можно разчленить на две части.

Был высказан взгляд, что в концентрированных растворах существующие сольватные соединения гидротропно действующих солей являются причиной возникновения абнормальной растворимости.

Поступило в редакцию 29. II. 1956 г.

ÄNDERUNGEN VON KAPILLARKRÄFTEN BEI ABNORMER LÖSLICHKEIT

JOZEF TAMCHINA

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die eigentümlichen Änderungen der Grenzflächenspannung beim hydrotropen Lösen von Amylalkohol, Benzylalkohol und Anilin in wässrigen Lösungen von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Triäthanolamin-, Diäthanolamin- und Monoäthanolaminsalzen der Benzoe- und Salicylsäure verfolgt. Die Grenzflächenspannung sinkt hier in Konzentrationsabhängigkeit gegenüber den gelösten Salzen. Die Hydratation der Kationen bei den hydrotropen Paaren *Amylalkohol—Salze der Benzoesäure* oder *Salicylsäure* bewirkt ein rascheres Sinken der Grenzflächenspannung, wogegen beim hydrotropen Paar *Anilin—Salze der Salicylsäure* gerade die umgekehrte Wirkung eintritt. Den Verlauf des relativen Sinkens der Grenzflächenspannung kann man hier durch eine einfache Gleichung ausdrücken:

$$y = a \cdot b^x$$

und namentlich beim hydrotropen Paar *Anilin—Salze der Salicylsäure* lässt sich der Verlauf der relativen Änderung der Grenzflächenspannung in zwei Geschehen zergliedern.

Es wurde die Ansicht ausgesprochen, dass die in konzentrierten wässrigen Lösungen existierenden Solvatationsverbindungen der hydrotrop wirksamen Salze die Ursache des Auftretens der abnormen Löslichkeit sind.

In die Redaktion eingelangt den 29. II. 1956

LITERATÚRA

1. Neuberg, Biochem. Z. 76, 107 (1916).
2. Tamchyna, Biochem. Z. 264, 24 (1933).
3. Neuberg, Weinmann, Biochem. Z. 229, 467 (1930).
4. Pauli, Weiss, Biochem. Z. 233, 381 (1931).
5. Lindau, Naturwissenschaften 20, 396 (1932).
6. Feigl, *Specific and special Reactions*, 1940, 142.
7. Freundlich, Slotzman, Biochem. Z. 188, 101 (1927).
8. Freundlich, Krüger, Biochem. Z. 205, 186 (1929).
9. Krasnec, Chem. Zvesti 4, 132 (1950).
10. Krasnec, Kňazko, Chem. Zvesti 7, 149 (1953).
11. Buzágh, *Kolloidika*, Budapest 1951, 125.
12. Tamchyna, Chem. Listy 27, 497 (1933).

Došlo do redakcie 29. II. 1956