

ŠTÚDIUM ROZPUSTNOSTI FENOLU V HYDROTROPNÝCH ROZTOKOCH

L. KŇAŽKO, E. KRASNEC

Chemický ústav Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

V jednej z predchádzajúcich prác [4] sme zistili, že hydroxylová skupina a zvlášť fenolický hydroxyl priaznivo ovplyvňujú rozpustnosť látky v hydrotropných roztokoch solí organických aromatických kyselín. Preto našou úlohou bolo zistiť možnosť zvýšenia rozpustnosti fenolu, ktorý sa inak vo vode za normálnej teploty pomerne slabo rozpúšťa, pomocou hydrotropných roztokov.

Experimentálna časť

Rozpúšťanie fenolu v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného sa robilo obvyklým spôsobom [4] v dvojplášťovej nádobke temperovanej Höpplerovým ultratermostatom na teplotu 20 °C. Fenol použitý pri prácach vyhovoval predpisom liekopisu a prechovával sa vo vákuovom exsíkátore nad kyslíčnikom fosforečným. Podobne salicylan i benzoan sodný sa pred použitím vysušili pri teplote 110 °C. Pri rozpúšťaní sa použili vodné roztoky solí rôznej molarity od 0,01 M roztoku až po 3 M.

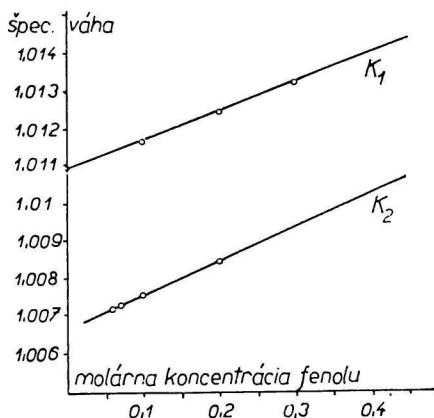
Pri stanovení rozpustnosti sa postupovalo tak, že sa do roztoku soli príslušnej molarity pridával fenol, kým sa nerozpustil, zmes sa nechala ustáť za konštantnej teploty, a keď sa rozdelila na dve vrstvy, stanovil sa kvantitatívne obsah fenolu vo vodnej vrstve (R_1) a zistila sa jej špecifická váha dvojplášťovým vákuovým pyknometrom opatreným teplo-merom. Potom sa znovu pridával suchý fenol až do úplného vyčistenia roztoku, stanovil sa obsah (R_2) fenolu aj v tomto roztoku a zistila sa jeho špecifická váha.

Kvantitatívne stanovenie obsahu fenolu sa v roztokoch benzoanu sodného robilo bromátometricky a v roztokoch salicylanu sodného podľa špecifickej váhy roztokov salicylanu sodného s presne známym množstvom rozpusteného fenolu. Totiž závislosť špecifickej váhy príslušného roztoku salicylanu sodného od obsahu fenolu je lineárna a tak podľa špecifickej váhy roztoku fenolu v roztokoch salicylanu sodného sa určoval obsah fenolu v tých roztokoch, kde koncentrácia fenolu bola neznáma. Na rozdiel od práce A. E. Hilla [2] stanovoval sa obsah fenolu len v hornej vrstve, pretože nás zaujímala rozpustnosť iba z hľadiska hydrotropie. Na fenolickú vrstvu sa prestal klásť dôraz, keď sa zistilo, že vôbec neobsahuje salicylan, prípadne benzoan sodný. Lineárna závislosť zmien špecifickej váhy od koncentrácie salicylanu sodného i od koncentrácie fenolu sa zistila experimentálne a na základe matematického vzťahu [4] bolo možné vypočítať množstvo rozpusteného fenolu. Pri zisťovaní tejto závislosti špecifickej váhy sa bral za základ roztok fenolu v 0,1 M a 0,16 M roztoku salicylanu sodného. Výsledky sú zachytené na grafe 1.

I keď konštanty pre jednotlivé priamky nie sú identické, odchýlka medzi hodnotami je pomerne malá, takže možno za základ brať niektorú priemernú koncentráciu salicylanu sodného bez toho, že by bolo nebezpečenstvo väčších experimentálnych chýb. V práci brali autori za základ konštantu vypočítanú podľa priamky K_2 , teda konštantu pre roztok fenolu v 0,16 M roztoku salicylanu sodného, kde $K = 0,06843$.

Keď sa hodnoty vypočítané podľa tejto konštanty porovnali s experimentálne získanými hodnotami špecifickej váhy roztokov salicylanu sodného, zistili sa len celkom nepatrné odchýlky.

Pri rozpúšťaní fenolu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie sa získali hodnoty špecifickej váhy, z ktorých sa vypočítala koncentrácia fenolu pri jednotlivých stupňoch stanovenia. Výsledky zoradili autori do tab. 1.



Graf 1. Závislosť špecifickej váhy roztokov salicylanu sodného od koncentrácie rozpusteného fenolu.

K_1 = špecifická váha 0,1 M roztoku salicylanu sodného s rozpusteným fenolom,
 K_2 = špecifická váha 0,16 M roztoku salicylanu sodného s rozpusteným fenolom.

Tabuľka 1

molárna koncentrácia salicylanu sodného	R_1		R_2		R_3	
	v 100 ml	v 100 g	v 100 ml	v 100 g	v 100 ml	v 100 g
0,01	7,39	7,3414	65,8	62,4529	83,66	78,4
0,1	9,48	9,355	60,9186	57,87375	78,02	73,003
0,2	17,32	16,8565	48,31	45,9378	70,4714	65,7532
0,25	30,08	28,8953	33,84	32,4138	—	—
0,26	—	—	—	—	67,12	62,701
0,27	—	—	—	—	64,76	60,3
0,3	—	—	—	—	61,38	58,024
2,6	—	—	—	—	27,926	25,073

R_1 = množstvo gramov fenolu v 100 ml a v 100 g roztoku pri prvom stanovení,

R_2 = množstvo gramov fenolu v 100 ml a v 100 g roztoku pri druhom stanovení,

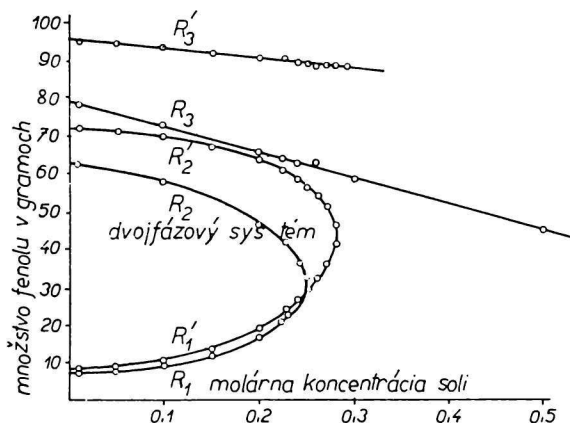
R_3 = množstvo gramov fenolu v 100 ml a v 100 g roztoku pri treťom stanovení.

Pri rozpúšťaní fenolu v roztokoch benzoanu sodného sú pomery celkom podobné. Tab. 2 udáva výsledky kvantitatívneho stanovenia fenolu v týchto roztokoch.

Tabuľka 2

molárna koncentrácia benzoanu sodného	R_1		R_2		R_3	
	v 100 ml	v 100 g	v 100 ml	v 100 g	v 100 ml	v 100 g
0,01	8,4035	8,3626	73,8650	71,697	100,837	94,576
0,1	10,660	10,5385	72,7283	69,2966	99,29	93,3125
0,2	19,1461	18,7465	65,1433	63,513	95,144	90,134
0,25	30,4143	29,4573	57,9788	55,434	94,454	88,453
0,27	36,5158	35,104	53,4425	51,1392	94,358	88,473
0,28	42,6836	41,0304	47,9464	45,973	94,615	88,534
0,29	—	—	—	—	93,912	87,9415
3,0	—	—	—	—	15,3871	14,345

Označenie ako v tab. 1.



Graf 2. Závislosť rozpustnosti fenolu od koncentrácie salicylanu a benzoanu sodného za predpokladu, že ide o dvojitý systém.

R_1 = množstvo gramov fenolu v 100 g roztoku pri prvom stanovení,

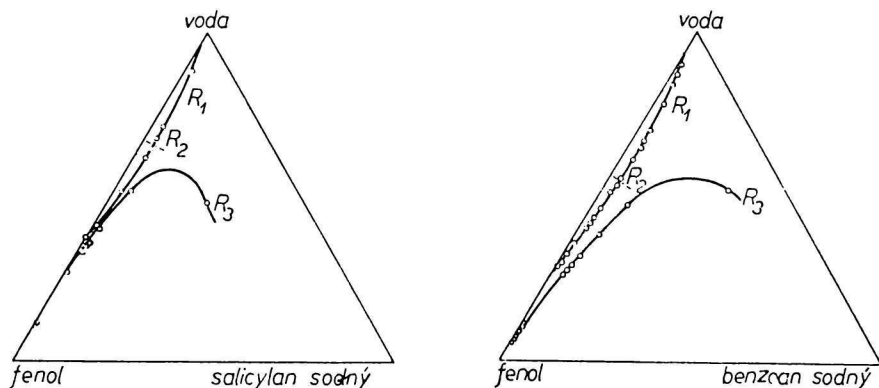
R_2 = množstvo gramov fenolu v 100 g roztoku pri druhom stanovení,

R_3 = množstvo gramov fenolu v 100 g roztoku pri treťom stanovení

(R_1' , R_2' a R_3' sú grafické údaje týkajúce sa rozpustnosti fenolu v roztokoch benzoanu sodného).

Pri grafickom znázornení závislosti rozpustnosti fenolu od koncentrácie salicylanu a benzoanu sodného môžeme vychádzať buď z predpokladu, že ide o binárny systém fenolu a roztoku salicylanu alebo benzoanu sodného, alebo že ide o ternárny systém fenolu, vody a salicylanu, prípadne benzoanu sodného.

Graf 2 znázorňuje binárne systémy, kým grafy 3 a 4 vystihujú pomery spomínaných trojitých systémov.



Graf 3 a. 4. Závislosť rozpustnosti fenolu od koncentrácie vodného roztoku salicylanu a benzoanu sodného za predpokladu, že ide o trojitý systém. (Označenie ako pri grafe 2.)

Graf 3 a 4 zostrojili autori podľa údajov v tab. 1 a 2, pokiaľ sa týka obsahu fenolu pri jednotlivých stanoveniach. Vychádzali z toho, že druhá časť roztokov po odpočítaní množstva fenolu je tvorená roztokom salicylanu, prípadne benzoanu sodného, pri ktorom sa množstvo salicylanu vypočítalo podľa špecifickej váhy základných roztokov salicylanu a benzoanu sodného. Vypočítané údaje sú zhrnuté v tab. 3, 4, 5, 6, 7, 8.

Tab. 3 obsahuje zloženie fenolom nasýtených roztokov salicylanu sodného príslušnej molárnej koncentrácie pri prvom stanovení.

Tabuľka 3

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo salicylanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,1	1,00684	9,355	1,3585	89,2865
0,2	1,01368	16,8565	2,0863	81,0572
0,25	1,01710	28,8953	2,7983	68,4064

M = molárna koncentrácia základného roztoku salicylanu sodného.

Tab. 4 podáva zloženie fenolom nasýteného roztoku salicylanu sodného príslušnej molárnej koncentrácie pri druhom stanovení.

Tabuľka 4

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo salicylanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,1	1,00684	57,8737	0,6312	41,4949
0,2	1,01368	45,9378	1,7078	52,3544
0,25	1,01710	32,4138	2,6598	64,9263

Označenie ako v tab. 3.

Tab. 5 obsahuje zloženie fenolom nasýteného roztoku salicylanu sodného príslušnej molárnej koncentrácie pri treťom stanovení.

Tabuľka 5

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo salicylanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,1	1,00684	73,003	0,4046	26,5924
0,2	1,01368	65,7532	1,0818	33,1649
0,5	1,03421	43,532	4,371	52,097
2,6	1,162	25,073	26,8275	48,0995

Označenie ako v tab. 3.

Ako z tabuliek a grafov vidieť, v 0,26 M roztoku salicylanu sodného sa už fenol rozpúšťa bez vytvorenia dvojfázového systému až do koncentrácie 62,7 g fenolu v 100 g roztoku pri 20 °C, kým vo vode sa za tých istých podmienok rozpúšťa iba 8,3 g fenolu [5]. Ak sa roztok fenolom presýti a dlhší čas sa mieša, vylúči sa z roztoku fenol vo forme dlhých ihlicovitých kryštálikov, čo je dosť zriedkavý zjav, pretože dosiaľ sa nenašlo nikde zmienky o tom, že by sa fenol z vodných roztokov vylúčil v kryštalickej forme.

Tab. 6 udáva zloženie fenolom nasýtených roztokov benzoanu sodného príslušnej molárnej koncentrácie pri prvom stanovení.

Tabuľka 6

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo benzoanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,01	1,00025	8,3626	0,1319	91,5054
0,1	1,00216	10,5385	1,2858	88,1757
0,2	1,0090	18,7465	2,3198	78,9336
0,25	1,01152	29,4573	2,5113	68,0313
0,28	1,01357	41,0304	2,3464	56,6232

M = molárna koncentrácia základného roztoku benzoanu sodného.

Tab. 7 podáva zloženie fenolom nasýtených roztokov benzoanu sodného príslušne molárnej koncentrácie pri druhom stanovení.

Tabuľka 7

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo benzoanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,01	1,00025	71,697	0,04075	28,2622
0,1	1,00216	69,2966	0,4413	30,2621
0,2	1,009	63,513	1,04171	35,4453
0,25	1,01152	55,434	1,5865	42,9795
0,28	1,01357	45,973	2,1497	51,8772

Označenie ako v tab. 6.

Tab. 8 obsahuje zloženie fenolom nasýtených roztokov benzoanu sodného príslušnej molárnej koncentrácie pri treťom stanovení.

Porovnávaním priebehu kriviek rozpustnosti fenolu v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného vidíme, že tieto majú rovnaký priebeh. Rozdiel nachádzame iba v koncentráciách salicylanu a benzoanu sodného. Kým pri salicylane sodnom už pri koncentrácii 0,26 mólu nevzniká dvojfázový systém, pri benzoane sodnom možno ten istý zjav dosiahnuť až pri koncentrácii 0,29 mólu. Obsah salicylanu a benzoanu sodného v nasýtených roztokoch je trochu rozdielny, čo možno pripísať rozdielnosti kvantitatívneho stanovenia fenolu v obidvoch prípadoch. Nižšiu molaritu roztoku salicylanu sodného potrebnú

Tabuľka 8

M	špecifická váha základného roztoku	množstvo fenolu v 100 g roztoku	množstvo benzoanu sodného v 100 g roztoku	množstvo vody v 100 g roztoku
0,01	1,00025	94,576	0,007810	5,4162
0,1	1,00216	93,3125	0,09611	6,5914
0,2	1,009	90,134	0,28168	9,5843
0,25	1,01152	88,453	0,41107	11,3947
0,28	1,01357	88,534	0,45623	11,0098
3,0	1,15575	14,345	32,041	53,614

Označenie ako v tab. 6.

na dosiahnutie úplnej rozpustnosti fenolu v tomto roztoku si vysvetľujeme lepšou možnosťou tvorby vodíkových väzieb medzi fenolom, salicylanom sodným a vodou, pretože fenolická skupina aniónu kyseliny salicylovej priaznivo ovplyvňuje tvorbu vodíkových väzieb v uvedenom systéme a aj sama sa zúčastňuje tvorby vodíkových väzieb. V snahe charakterizovať krivky rozpustnosti fenolu v hydrotropných roztokoch spomínaných solí použili sme pre výpočet rovnicu paraboly podľa Traubeho:

$$L = a + b c^2,$$

kde L znamená množstvo fenolu v gramoch, rozpusteného v 100 g roztoku, c koncentráciu salicylanu, prípadne benzoanu sodného v gramoch na 1000 ml roztoku, a a b sú konštanty. Zistili sme, že konštanty vypočítané pre rozličné úseky kriviek sa značne od seba líšia, takže krivky rozpustnosti nemajú charakter paraboly. Najpravdepodobnejšie sú to exponenciálne krivky.

Súhrn

Ako súčasť teoretického a praktického výskumu hydrotropie vyskúšali autori rozpustnosť fenolu v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného, pričom zistili, že 0,26 M roztok salicylanu sodného a 0,29 M roztok benzoanu sodného nevytvára už s fenolom dvojfázový systém. Fenolom nasýtené roztoky rôznych molárnych koncentrácií spomínaných solí skúmali jednak z hľadiska dvojitého, jednak z hľadiska trojitých systémov. Výsledky experimentálnych prác zhrnuli do tabuliek a grafov. Lepšiu rozpustnosť fenolu v roztokoch salicylanu sodného pripísali ľahšej tvorbe vodíkových väzieb v systéme salicylan sodný — voda — fenol než v systéme benzoan sodný — voda — fenol.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФЕНОЛА
В ГИДРОТРОПНЫХ РАСТВОРАХ

Л. КНЯЖКО, Л. КРАСНЕЦ

Химический институт Фармацевтического факультета университета
имени Коменского в Братиславе

Выводы

Как часть теоретического и практического изыскания гидротропии, авторы исследовали растворимость фенола в растворах натриевой соли салициловой и бензойной кислот и нашли, что 0,26 молярный раствор натриевой соли салициловой кислоты и 0,29 молярный раствор натриевой соли бензойной кислоты, не дают уже с фенолом двойфазовую систему. Фенолом насыщенные растворы различных молярных концентраций упомянутых солей, авторы исследовали отчасти с точки зрения двойных, отчасти с точки зрения тройных систем. Результаты экспериментальных работ занесены в таблицы и диаграммы систем. Лучшая растворимость фенола в растворах натриевой соли салициловой кислоты была приписана более легкому возникновению водородной связи в системе натриевая соль салициловой кислоты—вода—фенол, чем в системе натриевая соль бензойной кислоты—вода—фенол.

Поступило в редакцию 31. V. 1955 г.

STUDIUM ÜBER DIE LÖSLICHKEIT VON PHENOL
IN HYDROTROPEN LÖSUNGEN

L. KŇAŽKO, L. KRASNEC

Chemisches Institut der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität
in Bratislava

Zusammenfassung

Als Bestandteil der theoretischen und praktischen Forschung der Hydrotropie untersuchten die Autoren die Löslichkeit von Phenol in Lösungen von Na-salicylat und Na-benzoat, wobei sie feststellten, dass eine 0,26 molare Lösung von Na-salicylat und eine 0,29 molare Lösung von Na-benzoat mit Phenol kein Zweiphasensystem mehr bildet. Mit Phenol gesättigte Lösungen verschiedener molarer Konzentrationen der erwähnten Salze wurden von den Autoren einerseits vom Gesichtspunkt binärer, andererseits vom Gesichtspunkt ternärer Systeme untersucht.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten wurden in Tabellen und Diagrammen zusammengefasst. Die bessere Löslichkeit von Phenol in Lösungen von Na-salicylat schreiben die Autoren der leichteren Bildung von Wasserstoffbindungen im System Na-salicylat — Wasser — Phenol zu, im Gegensatz zum System Na-benzoat — Wasser — Phenol.

In die Redaktion eingelangt den 31. V. 1955

LITERATÚRA

1. Krasnec L., Chem. Zvesti 2, 142 (1948).
2. Hill A. E., J. am. chem. Soc. 45, 1143 (1945).
3. Hill A. E., Malisoff W. M., J. am. chem. Soc. 48, 918 (1948).
4. Krasnec L., Chem. Zvesti 2, 105 (1948).
5. Seidell A., *Solubilities II*, New York 1940—1941, 374.

Došlo do redakcie 31. V. 1955