

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU HYDROTRÓPNYCH SÚSTAV

L. KRASNEC, L. KŇAŽKO

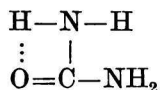
Chemický ústav Farmaceutickej fakulty SU v Bratislave

Zvýšenie rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu a benzoanu sodného, prípadne iných slúčenín bolo predmetom mnohých prác, najmä v literatúre lekárskej a lekárskej [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Autori prác vyslovili súčasne aj teóriu, ktorá mala tento zjav vysvetliť. Mnohokrát však volili nevhodné experimentálne podmienky a tak výsledky ich prác sú viacerými problematické a vzájomne si protirečia. Najpriateľnejšou zo všetkých vytvorených teórií je teória, ktorá vysvetľuje zvýšenú rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného pomocou hydrotrópie.

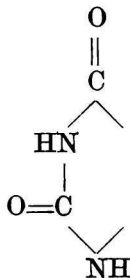
Podľa Neubergera [10] možno hydrotrópnymi látkami nazvať tie látky, ktoré v značnej miere zvyšujú rozpustnosť iných látok vo vode za normálnych okolností alebo nerozpustných alebo len málo rozpustných. O príčinách hydrotrópie však spomínaná teória nehovorí nič. Pojem hydrotrópie, ako ho definoval Neuberger, je preto veľmi nejasný. Buzágh [11] vysvetľuje toto chovanie sa hydrotrópných látok tým, že vlastnia okrem hydrofóbnej skupiny aj silne polárnu skupinu hydrofilnú. Ako príklad uvádza rozpustnosť amylalkoholu jednak vo vode, jednak v roztokoch salicylanu sodného; rozpustnosť amylalkoholu vo vode je 0,3 g na 100 ml. Jednomolárny roztok salicylanu sodného zvyšuje jeho rozpustnosť na 18,4 g na 100 ml roztoku a dvojmolárny roztok salicylanu sodného sa už mieša s amylalkoholom v každom pomere. Vysvetlenie spočíva podľa neho v tom, že sa hydrotrópná slúčenina asociuje s nerozpustnou molekulou hydrofóbnej skupiny tak, že sa ku nej pripája hydrofóbna skupina, kým skupina hydrofilná sa orientuje k vode. Tým sa umožňuje hydratacia a zvyšuje sa rozpustnosť. Tento náhľad možno spojiť s agregáčnou teóriou, ktorú rozviedol Krasnec [12, 13, 15]. Podľa tejto teórie vznikajú agregáty kofeínu a príslušnej látky, spojené molekulami vody. Inak povedané, do asociovanej makromolekuly vody sa vsunie molekula kofeínu pomocou napr. aniónu nejakej kyseliny ľahšie ako sám kofeín. Tieto agregáty nie sú nijakými stechiometricky definovateľnými slúčeninami, ich zloženie závisí od koncentrácie, teploty a pod. Dôkaz o tom podávajú tixotropne smesi kofeínu a roztokov salicylanu sodného. Tieto smesi tuhnú podľa koncentrácie

oboch složiek pri rôznych teplotách, ale hocijakým vonkajším zásahom sa viac alebo menej menia za vzniku nových rovnovážnych stavov.

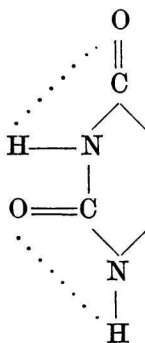
Mechanizmus hydrotrópie vysvetľuje Krasnec asociáciou molekúl v roztoku prostredníctvom vodíkových väzieb. Na podloženie tejto teórie uvádza rozdielnu rozpustnosť purínových derivátov vo vode [12]. Na doplnenie tohto výkladu predkladáme iné vysvetlenie rozdielnej rozpustnosti kofeínu a kyseliny močovej, založené na tzv. „mezohydrickej tautomérii“, ktorú pozoroval Hunter [17] na močovine. Predpokladal, že sa pri močovine vytvára intramolekulový vodíkový mostík. Vodík, uzatvorený v močovine do chelátového kruhu predstavuje prechodnú polohu vodíka v tautoméryných vzorcoch, písaných podľa doterajšieho spôsobu. Tento intramolekulový vodíkový mostík dokázali Stehlík a Tkáč [18] pomocou osmotickej metódy za použitia trstinovej blany. Podľa spomínaných autorov prislúcha molekule močoviny takýto štruktúrny vzorec:



Mezohydrická tautoméria sa dá aplikovať aj na kyselinu močovú. Skupiny



môžu vytvárať, podobne ako pri močovine, chelátový kruh, čím sa stáva, že karbonylové skupiny ovplyvňujúce rozpustnosť sú intramolekulovým vodíkovým mostíkom



vyradené z možnosti vytvárať vodíkové mostíky medzi karbonylovou skupinou a rozpúšťadlom. Pri kofeíne táto tvorba intramolekulového vodíkového mostíka nie je mysliteľná už z prv spomenutého dôvodu, že vodíky — NH-skupín susediáciach s -CO- skupinou sú nahradené nepolárnymi metylmi.

Problém hydrotrópie je neobyčajne rozsiahly a môže mať pre praktické použitie veľkú dôležitosť. Experimentálne práce, konané na Chemickom ústave Farmaceutickej fakulty, uberajú sa tromi smermi. Ako prvý a základný problém je štúdium závislosti hydrotrópie od konštitúcie. Práce s týmto zameraním boli už uverejnené [12, 13, 14]. S problémom závislosti hydrotrópie od štruktúry úzko súvisí štúdium fyzikálno-chemických vlastností hydrotrópných systémov. V tomto smere sa získalo mnoho poznatkov, z ktorých niektoré boli už publikované [12]. Tretí smer v našom výskume hydrotrópie uplatňuje experimentami získané poznatky tým spôsobom, že hľadá cesty praktického využitia vlastností hydrotrópných látok [16]. Autori vo svojej práci nadväzujú na pôvodné práce Krasnecovej, a to najmä v zisťovaní fyzikálno-chemických vlastností nasýtených roztokov kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie a pri teplotách vyšších ako 20° C.

Experimentálna časť

Práca bola rozvrhnutá na niekoľko častí:

1.a) Stanovenie rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie od 0,1-molárneho až po 3-molárny roztok soli pri teplote 20° C.

b) Stanovenie špecifickej váhy a viskozity jednak vodných roztokov salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie, jednak nasýtených roztokov kofeínu v týchto roztokoch soli pri teplote 20° C.

2. Orientačné pokusy týkajúce sa javu tixotrópie.

3.a) Stanovenie rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie od 0,1-molárneho až po 3-molárny roztok soli pri teplotách 25, 30, 40 a 50° C.

b) Stanovenie špecifickej váhy a viskozity jednak vodných roztokov salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie, jednak nasýtených roztokov kofeínu v týchto roztokoch soli pri teplotách 25, 30, 40 a 50° C.

4. Stanovenie zmien špecifickej váhy a viskozity pri teplotách 25, 30, 40 a 50° C pri roztokoch kofeínu v 0,1, 1 a 2,6-molárnom roztoku salicylanu sodného a v 0,1, 1 a 3-molárnom roztoku benzoanu sodného, nasýtených pri teplote 20° C.

Rozpustnosť sa stanovila jednoduchým miešacím spôsobom v sklenených nádobkách s dvojitým plášťom, opatrených miešacím zariadením. Konštantná teplota sa zaistila Höpplerovým ultratermostatom.

Pri vyšších teplotách ako 20° C sa nádoby uzatvorily gumovou zátkou, cez ktorú prechádzala KPG miešačka. Po dosiahnutí rovnováhy za 3—4 hodiny sa roztok od nerozpustného kofeínu rýchlo odfiltraval a kofeín v roztoku sa stanovil jodometrickou metódou, ako ju uvádza Lunge—Berl [19]. Rozpustnosť sa potom počítala na 100 g roztoku a podľa známej špecifickej váhy sa prepočítala aj na 100 ml roztoku príslušnej soli.

Špecifická váha sa stanovila špeciálnym pyknometrom s dvojitým plášťom. Vlastný pyknometer sa od okolia izoval vzduchoprázdny priestorom a opatril sa teplomerom. Pred použitím sa pyknometer vyhrieval v termostate na potrebnú teplotu. Pri každej teplote sa vopred stanovila jeho vodná hodnota pre príslušnú teplotu.

Viskozita sa stanovila guľkovým viskozimetrom podľa Höpplera, vyhrievaným na konštantú teplotu Höpplerovým ultratermostatom. Používal sa precízny model viskozimetra. Viskozita sa počítala z doby pádu guľôčky podľa vzorca:

$$\eta = t (S_g - S_r) \cdot K_g, \quad (1)$$

pričom η = dynamická viskozita v centipoisoch,

t = doba pádu guľôčky v sekundách,

S_g = špecifická váha guľôčky,

S_r = špecifická váha roztoku,

K_g = konštanta guľôčky.

Pri práci sa používala guľôčka s konštantou K_g 0,009377 o špecifickej váhe 2,403 g/cm³. Pri koncentrovanejších roztokoch sa používala guľôčka s konštantou K_g 0,07388 a jej špecifická váha bola 2,404 g/cm³. Dynamická viskozita v centipoisoch sa podľa potreby prepočítala na kinematickú viskozitu v centistokesoch podľa vzťahu:

$$v = \frac{\eta}{S}, \quad (2)$$

kde v = kinematická viskozita v centistokesoch,

η = dynamická viskozita v centipoisoch,

S = špecifická váha príslušného roztoku.

Podľa potreby možno dynamickú viskozitu prepočítať na viskozitu relatívnu:

$$\eta_{rel.} = \frac{\eta_{roztoku}}{\eta_{rozpušťaďadla}}, \quad (3)$$

špecifickú:

$$\eta_{\text{šp.}} = \frac{\eta_{\text{roztoku}} - \eta_{\text{rozpušťaďa}}}{\eta_{\text{rozpušťaďa}}} = \eta_{\text{rel.}} - 1, \quad (4)$$

redukovanú:

$$\text{red. viskozita} = \frac{\eta_{\text{šp.}}}{c}, \quad (5)$$

kde c = koncentrácia rozpustenej látky v g na 100 ml roztoku.

Obrátená hodnota viskozity — fluidita φ — definovaná ako

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

je na vysvetlenie niektorých zjavov oveľa vhodnejšia a vyčerpávajúcejšia. Jednotkou je rhe a je obrátenou hodnotou poisu.

Výsledky meraní sú zostavené v tabuľkách a graficky znázornené.

Tab. 1 udáva špecifickú váhu a viskozitu vodných roztokov salicylanu sodného pri teplote 20° C.

Tabuľka 1

m	S _r	η
0,1	1,002	1,047
0,2	1,0072	1,115
0,3	1,014	1,140
0,4	1,021	1,180
0,5	1,028	1,226
0,6	1,035	1,376
0,7	1,041	1,415
0,8	1,047	1,469
0,9	1,054	1,531
1	1,060	1,589
1,25	1,076	1,771
1,5	1,093	2,015
1,75	1,110	2,300
2	1,125	2,656
2,1	1,130	2,805
2,2	1,136	3,018
2,3	1,142	3,208
2,4	1,150	3,438
2,5	1,156	3,685
2,6	1,162	3,962

m = molárna koncentrácia salicylanu sodného vo vodných roztokoch,

S_r = špecifická váha týchto roztokov pri 20° C,

η = viskozita týchto roztokov pri 20° C.

Tab. 2 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri 20° C a pomer molárnej koncentrácie kofeínu vzhľadom na koncentráciu soli.

Tabuľka 2

m	R	R ₁	R ₂	S _r	η	c
0,1	4,2945	4,4871	4,4975	1,0198	1,254	2,316
0,2	6,975	7,477	7,5428	1,030	1,378	1,9421
0,3	8,785	9,631	9,7695	1,042	1,592	1,67696
0,4	11,24	12,6634	12,9315	1,055	1,881	1,6648
0,5	13,29	15,3268	15,749	1,069	2,185	1,622
0,6	14,55	17,0276	17,6136	1,077	2,485	1,5117
0,7	16,289	19,4586	20,2537	1,089	2,847	1,490
0,8	17,590	21,3443	22,3452	1,096	3,177	1,4383
0,9	18,8748	23,2658	24,5202	1,118	3,841	1,403
1,0	20,2455	25,2347	26,7509	1,1219	4,377	1,37756
1,25	22,6674	29,311	31,523	1,13667	5,870	1,29894
1,5	24,6576	32,6957	35,7589	1,158	8,050	1,22764
1,75	25,640	34,481	38,2892	1,178	11,282	1,1266
2,0	27,265	37,4858	42,167	1,1941	13,97	1,0857
2,1	27,501	37,931	42,864	1,1987	16,61	1,0511
2,2	27,885	38,6673	43,938	1,2050	18,483	1,0285
2,3	28,225	39,3255	45,2142	1,2103	20,5499	1,0123
2,4	28,456	39,7942	45,7542	1,217	22,473	0,9817
2,5	28,925	40,697	46,9861	1,2243	26,6301	0,9678
2,6	28,9553	40,752	47,2532	1,2323	29,681	0,9359

m = molárna koncentrácia salicylanu sodného vo vodných roztokoch,

R = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku pri 20° C,

R₁ = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku salicylanu sodného,

R₂ = rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku salicylanu sodného,

S_r = špecifická váha roztoku pri 20° C,

c = pomer molárnych koncentrácií, t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli,

η = dynamická viskozita v centipoisoch pri 20° C.

Tab. 3 udáva špecifickú váhu a viskozitu vodných roztokov benzoanu sodného pri teplote 20° C. Označenie ako v tab. 1.

Tabuľka 3

m	S _r	η
0,1	1,00216	1,1085
0,2	1,009	1,15224
0,3	1,01386	1,1687
0,5	1,02553	1,355
1,0	1,0517	1,8486
1,5	1,0788	2,4945
2,0	1,1044	3,2605
2,5	1,130	4,3485
3,0	1,15575	6,8243

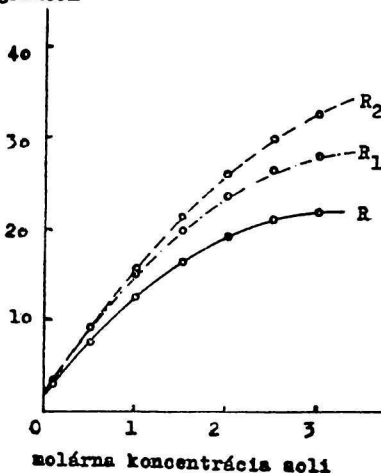
Tab. 4 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri 20° C, špecifickú váhu a viskozitu týchto nasýtených

roztokov pri 20° C a pomer molárnej koncentrácie kofeínu vzhľadom na koncentráciu soli. Označenie ako v tab. 2.

Tabuľka 4

m	R	R ₁	R ₂	S _r	η	c
0,1	2,7725	2,85166	2,85787	1,01301	1,2093	1,4717
0,2	2,8736	2,95844	2,96857	1,01864	1,2851	0,79403
0,3	4,3668	4,5661	4,6111	1,02319	1,3288	0,7915
0,5	7,47275	8,0762	8,2824	1,04538	1,6397	0,8491
1,0	12,442	14,21	14,9586	1,0908	2,6937	0,7703
1,5	16,3375	19,5282	21,0675	1,1226	4,3343	0,7233
2,0	19,0066	23,4721	25,9441	1,15123	6,8121	0,6680
2,5	20,9075	26,43375	29,8707	1,17946	10,756	0,6153
3,0	21,901	28,042	32,410	1,212	20,806	0,5563

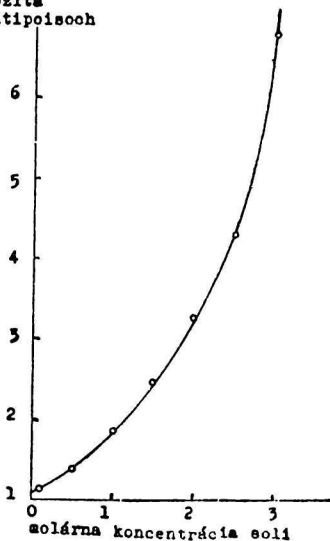
množstvo kofeínu
v gramoch



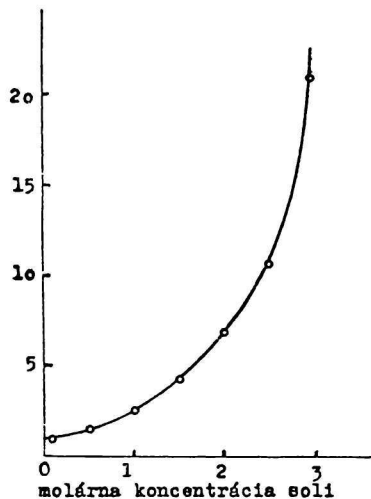
Graf 1. Závislosť rozpustnosti kofeínu od molárnej koncentrácie roztokov benzoanu sodného pri 20° C.

- R = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku,
- R₁ = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku benzoanu sodného.
- R₂ = rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku benzoanu sodného.

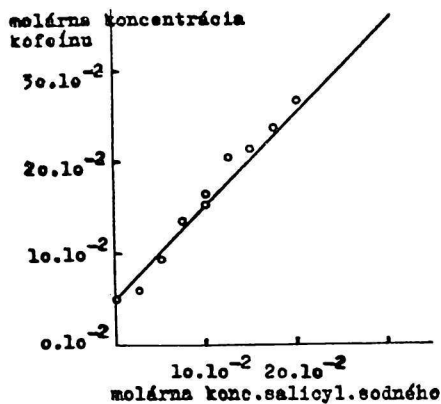
viskozita
v centipoisoch



Graf 2. Závislosť viskozity vodných roztokov benzoanu sodného od ich molárnej koncentrácie pri 20° C.



Graf 3. Závislosť viskozity nasýtených roztokov kofeínu vo vodných roztokoch benzoanu sodného od ich molárnej koncentrácie pri 20° C.



Graf 4. Závislosť rozpustnosti kofeínu od koncentrácie salicylanu sodného, ako ju udáva Labes.

Z grafického znázornenia závislosti rozpustnosti kofeínu od koncentrácie salicylanu a benzoanu sodného je zrejmé, že Labes [4] sa mýlil, keď udával, že táto závislosť je lineárna. Z grafu 5 je jasné, že Labesovo usporiadanie experimentálne získaných hodnôt do priamky je násilné a nezodpovedá skutočným nameraným hodnotám.

Čo sa týka rozpustnosti kofeínu v benzoane sodnom, priebeh kriviek ukazuje, že pri rozpúšťaní kofeínu v roztokoch benzoanu sodného prebiehajú tie isté procesy ako pri rozpúšťaní kofeínu v roztokoch salicylanu sodného. Rozpustnosť je síce menšia, súvisí to však s konštitučnými rozdielmi medzi salicylanom a benzoanom sodným a s možnosťou vytvárania vodíkových mostíkov pri jednom i pri druhom.

Aromatické jadrá, teda i jadro benzénové, platia za hydrotrópne skupiny, čiže môžu vytvárať vodíkové mostíky, hoci len prechodného charakteru, nestabilné. Tieto nestabilné vodíkové mostíky majú ponajviac význam pri hydratácii, zatiaľ čo stabilné vodíkové mostíky, tvorené na karboxylovom anióne, resp. na fenolickej OH-skupine pri kyseline salicylovej, sú vlastnou príčinou zvyšovania rozpustnosti. V tom je teda podstata nižšej rozpustnosti kofeínu v benzoane sodnom.

Pri zriedenejších koncentráciách sa vytvára viac ortoformy karboxylovej skupiny a menej normálnej formy karboxylu. Takto vzniknuté agregáty obsa-

hujú viac vody. Pri koncentrovanejších roztokoch sa vytvára ortoformy menej a prírastok molekúl kofeínu má za následok vytlačanie vody z agregátov, najmä z ortoformy karboxylu, a tým aj porušenie rovnovážneho stavu medzi oboma formami, čím nastáva trhanie pôvodne vytvorených agregátov. Molekuly vody vytlačené z agregátov shromažďujú sa v okolí agregátu a zvyšujú jeho hydrataciu. Týmto spôsobom možno vysvetliť klesanie pomeru molárnych koncentrácií od zriedenejších roztokov solí smerom ku koncentrovanejším. Pri nižších koncentráciách sa však musí brať do úvahy aj rozpustnosť kofeínu v čistej vode (1, 46), naproti tomu pri vyšších koncentráciách je táto rozpustnosť zanedbateľná. Jednako však je zrejmé, že pomer molárnych koncentrácií so stúpajúcou koncentráciou solí klesá. V tabuľkách je tento pomer molárnych koncentrácií medzi kofeínom a salicylanom, resp. benzoanom sodným označený ako c.

Z priebehu krivky rozpustnosti kofeínu v salicylane a benzoane sodnom je zrejmé, že musí mať maximum. Nemožno ho však dosiahnuť, pretože pri salicylane sodnom nastáva pri vyšších koncentráciách tixotropia. Vrchol krivky leží niekde medzi 2,6 a 2,7-molárnym roztokom salicylanu sodného, pretože pri rozpúšťaní kofeínu v 2,7-molárnom roztoku salicylanu sodného prv opísaným spôsobom nastáva už za miešania stuhnutie roztoku za súčasného vylúčenia kofeínu. Pri benzoane sodnom nemožno ísť na vyššiu koncentráciu ako 3, pretože ani pri zvýšenej teplote nemožno dosiahnuť vyššiu koncentráciu. Je však zrejmé, že vrchol krivky nebude ďaleko od tejto koncentrácie.

Z grafických znázornení predchádzajúcich prác o rozpustnosti kofeínu v salicylane sodnom je zrejmé, že závislosť špecifickej váhy od koncentrácie je funkciou lineárnou, pretože nenastávajú nijaké objemové zmeny. Túto okolnosť možno použiť na jednoduchý výpočet koncentrácie zo špecifickej váhy alebo opačne. Matematický vzťah, platný medzi špecifickou váhou a koncentráciou, je takýto:

$$S_n = S_o + cK,$$

z čoho

$$c = \frac{S_n - S_o}{K}, \quad (7)$$

pričom

S_n = špecifická váha pri ľubovoľnej koncentrácii,

S_o = špecifická váha základného roztoku,

c = koncentrácia,

K = smerová konštanta, teda $\frac{dS_n}{dc}$,

t. j. rýchlosť, akou stúpa špecifická váha s koncentráciou. Táto konštanta je pre rôzne roztoky rôzna. Ak poznáme špecifickú váhu základného roztoku salicylanu alebo benzoanu sodného a špecifickú váhu nasýteného roztoku kofeínu v tom samom roztoku salicylanu alebo benzoanu sodného, ľahko si môžeme vypočítať špecifickú váhu iných roztokov kofeínu v príslušnom roztoku sa-

licyланu alebo benzoanu sodného. Alebo opačne, ak si zistíme špecifickú váhu skúšaného roztoku kofeínu v roztoku o známej koncentrácii soli, lahko si podľa vzťahu (7) vypočítame koncentráciu kofeínu. Konštanta K sa dá pokusne stanoviť. Z dát autormi experimentálne získaných sa vypočítaly konštanty pre roztoky kofeínu v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie a pri rôznych teplotách.

Tab. 5 obsahuje konštanty, vypočítané pre roztoky kofeínu v salicylane a benzoane sodnom rôznej molárnej koncentrácie pri 20° C.

Tabuľka 5

m	$K_{\text{Na-sal.}}$	$K_{\text{Na-benz.}}$
0,1	0,0041449	0,003946
0,5	0,003085	0,0036563
1	0,0030574	0,0031426
2	0,0025336	0,0024639
3	—	0,0022701

m = molárna koncentrácia solí,
 $K_{\text{Na-sal.}}$ = konštanty pre roztoky kofeínu v salicylane sodnom pri teplote 20° C,
 $K_{\text{Na-benz.}}$ = konštanty pre roztoky kofeínu v benzoane sodnom pri teplote 20° C.

Z uvedených konštánt vyplýva, že ich hodnoty majú klesajúcu tendenciu počínajúc 0,1-molárnymi roztokmi a končiac koncentrovanými. Pritom hodnoty K, vypočítané pre benzoan sodný, okrem nepatrných odchýlok sú omiečo nižšie ako hodnoty K pre salicylan sodný.

Vzťah medzi koncentráciou a špecifickou váhou (1) sa dá spojiť so vzorcom pre výpočet viskozity (7) a dostaneme vzorec pre závislosť medzi koncentráciou a viskozitou:

$$\eta = t(S_g - S_r) K_g,$$

pričom

$$S_r = S_n,$$

takže

$$\eta = t[S_g - (S_o + cK)] K_g, \quad (8)$$

čoho

$$c = \frac{S_g - S_o}{K} - \frac{\eta}{t \cdot K_g \cdot K}. \quad (9)$$

Pri tabuľkách závislosti viskozity treba si všimnúť, že pri nižších koncentráciách prebieha viskozita úplne normálne bez akýchkoľvek anomálií, či už si všimame roztoky salicylanu a benzoanu sodného alebo roztoky kofeínu v týchto soliach. Ale pri vyšších koncentráciách salicylanu a benzoanu sodného je nápadný prudký vzostup viskozity. Príčiny tohto sú pravdepodobne v zmene štruktúry roztoku. Viskozita pri koncentrovanejších roztokoch, najmä čerstvo pripravených, nebola konštantná, ale sa ustálila až po dlhšom čase. Ustálenie

sa dá urýchliť tým, že sa guľôčka nechá niekoľkokrát padať bez merania. Zvlášť výrazne sa javí táto anomália viskozity pri roztokoch kofeínu v salicylane sodnom. Dá sa usudzovať, že tento výkyv normálneho priebehu úzko súvisí so zjavom tixotropie, ktorú pozorovali autori. Tixotropia pri roztokoch kofeínu v benzoane sodnom sa nepozorovala, hoci priebeh krivky viskozity nasvedčuje, že i tu sú určité predpoklady pre vznik tixotropných smesí. Podrobnejšie štúdium tixotropie pri koncentrovanejších roztokoch benzoanu sodného naráža však na ťažkosti v tom smere, že benzoan sodný vyššej koncentrácie ako približne 3-molárny sa nedá pripraviť ani rozpúšťaním za tepla.

Tvar krivky závislosti rozpustnosti kofeínu od koncentrácie salicylanu a benzoanu sodného pripomína závislosť disociácie elektrolytov od ich koncentrácie. Je to pochopiteľné, pretože rozpustnosť kofeínu v týchto soliach závisí okrem iného aj od disociácie salicylanu a benzoanu sodného. Na záver tejto časti práce týkajúcej sa viskozity pokúsime sa použiť matematický vzťah, platný pre viskozitu elektrolytov i pri širšom rozsahu koncentrácie:

$$\frac{\eta}{\eta_{\infty}} = 1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c, \quad (10)$$

pričom

η = viskozita roztoku elektrolytu,

η_{∞} = viskozita čistého rozpúšťadla,

c = koncentrácia elektrolytu,

A a B sú konštanty, závislé od disociácie a koncentrácie elektrolytu.

Pre vyššie koncentrácie je tento vzťah príliš úzky, preto aj vypočítané hodnoty sa musia prijať s výhradou. Pre výpočet konštant je potrebné toto riešenie rovnice (10):

$$\frac{\eta_1}{\eta_{\infty}} = 1 + A \cdot \sqrt{c_1} + B \cdot c_1/c_1$$

$$\frac{\eta_2}{\eta_{\infty}} = 1 + A \cdot \sqrt{c_2} + B \cdot c_2/c_2$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_{\infty} \cdot c_1} = \frac{1}{c_1} + \frac{A \cdot \sqrt{c_1}}{c_1} + B$$

$$\frac{\eta_2}{\eta_{\infty} \cdot c_2} = \frac{1}{c_2} + \frac{A \cdot \sqrt{c_2}}{c_2} + B,$$

z toho

$$B = \frac{\eta_1}{\eta_{\infty} \cdot c_1} - \frac{1}{c_1} - \frac{A \cdot c_1}{c_1}. \quad (11)$$

Dosadením do druhej rovnice dostaneme hodnotu pre konštantu A:

$$A = \frac{\frac{\eta_2}{\eta_\infty \cdot c_2} - \frac{\eta_1}{\eta_\infty \cdot c_1} - \frac{1}{c_2} + \frac{1}{c_1}}{\frac{\sqrt{c_2}}{c_2} - \frac{\sqrt{c_1}}{c_1}}. \quad (12)$$

Podľa týchto vzorcov vypočítané konštanty sú uvedené v tab. 6.

Tabuľka 6

nasýtený roztok kofeínu	konšt. A	konšt. B
v 0,1-mol. roztoku salicyl. sodného	— 5,1605	6,42
v 2,6-mol. roztoku salicyl. sodného	—78,54	49,8424
v 0,1-mol. roztoku benz. sodného	— 4,0213	2,82594
v 3-mol. roztoku benz. sodného	—76,80	46,268

Pri vypočítavaní týchto konštant sa do vzorcov dosadily hodnoty:

η_∞ = viskozita čistej vody pri 20° C,

η_1 = viskozita roztoku soli príslušnej molárnej koncentrácie bez kofeínu pri 20° C,

η_2 = viskozita nasýteného roztoku kofeínu v roztoku soli príslušnej molárnej koncentrácie pri 20° C,

c_1 = koncentrácia príslušnej soli v móloch,

c_2 = koncentrácia pri 20° C nasýteného roztoku kofeínu v roztoku soli príslušnej molárnej koncentrácie udaná v móloch.

Ako z vypočítaných hodnôt konštant vyplýva, konštanta A klesá so stúpajúcou koncentráciou, naproti tomu konštanta B stúpa, pričom pri benzoane sodnom konštanty A sú vyššie a konštanty B oniečo nižšie ako pri salicylane sodnom. Teda rozdiely medzi konštantami A a B sú pomerne veľké. Takisto sú veľké rozdiely konštant medzi zriedenými a koncentrovanejšími roztokmi. Z toho možno usudzovať, že roztoky kofeínu v salicylane a benzoane sodnom sa nespravujú tými istými zákonmi, pokiaľ sa týkajú viskozity, ako jednoduché elektrolyty v zriedenejších roztokoch.

Autori v priebehu svojej práce venovali určitú pozornosť aj experimentálnemu štúdiu tixotropných smesí, nie však v takom rozsahu, aby to prispelo k vyjasneniu aspoň nejakého čiastkového problému z oblasti látok, vykazujúcich tixotropne vlastnosti. Obmedzili sa výlučne len na konštatovanie, že tieto tixotropne smesi vznikajú pri koncentrovanejších roztokoch salicylanu sodného za prítomnosti kofeínu. Autori tiež určili, že tu ide o tixotropiu, charakteristickú pre pseudoplastické systémy. Tixotropia je pri týchto systémoch podmienená tvorbou zhustených agregátov, vznikajúcich pomocou mostíkov medzi jednotlivými časticami hydrotrópneho systému. Pri samotnom roztoku salicylanu sodného sa tixotropia nepozorovala. Je však možné, že aj koncentro-

vané roztoky salicylanu sodného po dlhšom čase javia tixotrópne vlastnosti, pretože viskozita týchto roztokov stúpa s časom, uplynulým od ich prípravenia. Podobné vlastnosti javia však i roztoky salicylanu stredných koncentrácií, ale len za prítomnosti rozpusteného kofeínu. Autori pripravili celý rad tixotrópných smesí, počínajúc roztokom salicylanu sodného o molárnej koncentrácii 2,7 mólu až do maximálnej rozpustnosti salicylanu sodného vo vode — asi 4,1 mólu. Čas tuhnutia smesi na gélovitý útvar kolísal medzi 2—48 hod. pri teplote udržiavanej termostatom na 20° C.

Tab. 7 udáva obsah kofeínu v tixotrópných smesiach na 100 ml roztoku salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m a pomer molárnych koncentrácií medzi rozpusteným kofeínom a salicylanom sodným c .

c = počet mólov salicylanu sodného na 1 mól kofeínu.

Tabuľka 7

m	obsah kofeínu na 100 ml roztoku soli	c
2,7	38,838	1,35
2,8	53,402	1,0183
2,9	50,00	1,1154
3	31,555	1,846
3,1	26,701	2,2546
3,2	26,701	2,327
3,3	21,846	3,0016
3,4	19,419	3,4
3,5	16,991	4,0
3,6	14,546	4,8
4	9,7095	8,0

Čísla uvedené v tabuľkách, ktoré udáva Krasnec vo svojich prácach, nesúhlasia, najmä čo sa týka obsahu kofeínu v tixotrópných smesiach. Možno si to vysvetliť tým, že časová hranica 48 hodín je príliš nízka a že roztoky s nižším obsahom kofeínu potrebujú dlhší čas na to, aby sa vytvorily vhodné podmienky pre tixotrópiu. Ďalej by sa bolo žiadalo experimentálne zistiť zmenu konzistencie a viskozity tixotrópných smesí v súvislosti so zvyšovaním teploty. Keďže však práca autorov bola svojimi experimentami zameraná iným smerom, nemohli autori venovať problému tixotrópie toľko času, koľko by si bol doteraz tak málo preskúmaný zjav tixotrópie vyžadoval.

Rozsahom najširšia experimentálna časť práce autorov pripadá na sledovanie zmien rozpustnosti kofeínu v roztokoch salicylanu sodného a benzoanu

sodného rôznej molárnej koncentrácie pri teplotách vyšších ako 20° C, a to v rozsahu teploty od 25° C do 50° C. Nemenej pozornosti sa venovalo zmenám špecifickej váhy a viskozity nasýtených roztokov kofeínu pri uvedenom teplotnom rozmedzí v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie. Výsledky týchto experimentálnych prác sú zahrnuté v tabuľkách a zmeny uvedených hodnôt sú znázornené v grafoch.

Tab. 8 udáva špecifickú váhu a viskozitu vodných roztokov salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri teplote 25° C.

Tabuľka 8

m	S_r	η
0,1	1,0018	0,9425
0,2	1,0068	1,0383
0,5	1,0254	1,15953
1	1,0580	1,50845
2	1,1228	2,375
2,7	1,15783	3,59983
3	1,1869	4,5193

m = molárna koncentrácia salicylanu sodného vo vodných roztokoch,

S_r = špecifická váha týchto roztokov pri 25° C,

η = viskozita týchto roztokov pri 25° C.

Tab. 9 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri 25° C, špecifickú váhu a viskozitu týchto nasýtených roztokov pri 25° C a pomer molárnej koncentrácie kofeínu vzhľadom na koncentráciu soli.

Tabuľka 9

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	4,75115	4,9886	5,0001	1,022	1,0774	2,5748
0,2	8,03085	8,732	8,8086	1,036	1,269	2,26805
0,5	14,0638	16,3652	16,8136	1,0741	1,954	1,73188
1	21,10143	26,7456	28,3502	1,1246	3,70525	1,4599
2	28,14125	39,163	44,0521	1,1976	11,987	1,13426
2,7	30,2136	43,294	50,2444	1,2363	23,618	0,9521
3	30,1075	43,0764	50,9766	1,2501	32,795	0,875

m = molárna koncentrácia salicylanu sodného vo vodných roztokoch,

R = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku pri 25° C,

R_1 = rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku salicylanu sodného,

R_2 = rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku salicylanu sodného,

S_r = špecifická váha roztoku pri 25° C,

c = pomer molárných koncentrácií, t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

η = dynamická viskozita v centipoisoch pri 25° C.

Tab. 10 udáva špecifickú váhu a viskozitu vodných roztokov benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri teplote 25° C.

Označenie ako v tab. 8.

Tabuľka 10

m	S_r	η
0,1	1,00193	0,949725
0,5	1,02314	1,2021
1	1,0495	1,5812
2	1,10198	2,812
3	1,15392	5,463

Tab. 11 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri 25° C, špecifickú váhu a viskozitu týchto nasýtených roztokov pri 25° C a pomer molárnej koncentrácie kofeínu, vzhľadom na koncentráciu soli.

Označenie ako v tab. 9.

Tabuľka 11

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	3,24658	3,35554	3,36277	1,0097	1,04256	1,7317
0,5	8,303	9,0544	9,2856	1,05152	1,51565	0,95633
1	13,1733	15,1718	15,9714	1,0919	2,422	0,82245
2	19,85165	24,769	27,380	1,157	5,78575	0,7495
3	22,56575	29,1413	33,682	1,2064	15,894	0,5781

Tab. 12 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 30° C.

Tabuľka 12

m	S_r	η
0,1	1,0016	0,83558
0,5	1,02403	0,99765
1	1,05595	1,30656
2	1,12064	2,25115
2,8	1,1725	3,3304
3	1,1848	3,87255

Tab. 13 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 30° C, a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g

roztoku R , jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku salicylanu sodného R_1 a rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku salicylanu sodného R_2 ; ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η týchto nasýtených roztokov pri 30° C a pomer molárnych koncentrácií, t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 13

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	6,03045	6,41743	6,4322	1,02426	1,0252	3,3123
0,5	14,9927	17,6376	18,1234	1,0741	1,8078	1,8666
1	22,1747	28,4933	30,0212	1,12413	3,168	1,5553
2	29,07857	41,001	46,1205	1,1964	9,6536	1,1875
2,8	30,97857	44,8722	52,5103	1,24266	22,626	0,96572
3	31,625	44,728	52,931	1,25343	26,7056	0,90856

Tab. 14 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 30° C.

Tabuľka 14

m	S_r	η
0,1	1,00171	0,86266
0,5	1,02135	1,0778
1	1,04732	1,38526
2	1,09918	2,4433
3	1,15164	4,7444

Tab. 15 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 30° C, a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku benzoanu sodného R_1 a rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku benzoanu sodného R_2 , ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η týchto nasýtených roztokov pri 30° C a pomer molárnych koncentrácií c , t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 15

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	3,8548	4,0093	4,018	1,01585	0,95995	2,0691
0,5	9,15275	10,075	10,3321	1,05263	1,35612	1,0641
1	14,148	16,48	17,348	1,09342	2,1527	0,89334
2	20,5883	25,926	28,6575	1,1588	5,07822	0,73786
3	23,493	30,70914	35,490	1,20999	13,1524	0,6092

Tab. 16 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 40°C .

Tabuľka 16

m	S_r	η
0,1	1,00121	0,68853
0,5	1,0208	0,80534
1	1,05212	1,02348
2	1,1158	1,7042
2,8	1,1740	2,515235
3	1,18039	2,871

Tab. 17 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 40°C , a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku R , jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku salicylanu sodného R_1 a rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku salicylanu sodného R_2 , ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η týchto nasýtených roztokov pri 40°C a pomer molárných koncentrácií c , t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 17

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	7,7837	8,4408	8,4602	1,02743	0,83648	4,3566
0,5	16,94712	20,40524	21,505	1,0802	1,4847	2,2158
1	24,21905	31,96	33,8766	1,1289	2,55781	1,7445
2	31,0114	44,951	50,564	1,19972	7,09133	1,3019
2,8	33,295	49,924	58,4087	1,245	14,69366	1,07422
3	33,465	50,2978	59,5235	1,2545	18,68174	1,02171

Tab. 18 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 40°C .

Tabuľka 18

m	S_r	η
0,1	1,00123	0,74187
0,5	1,01805	0,8603
1	1,0432	1,06722
2	1,0942	1,92491
3	1,1472	3,4153

Tab. 19 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 40°C , a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku benzoanu sodného R_1 , jednak rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku benzoanu sodného R_2 , ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η týchto nasýtených roztokov pri 40°C a pomer molárnych koncentrácií c , t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 19

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	6,09278	6,488	6,502	1,02167	0,84456	3,34823
0,5	11,65788	13,1962	13,5331	1,059	1,1666	1,3938
1	17,0203	20,5114	21,5925	1,10293	1,875	1,1119
2	23,3761	30,5343	33,7521	1,162	3,9732	0,869
3	25,5253	34,2738	39,6227	1,2108	9,1238	0,67995

Tab. 20 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 50°C .

Tabuľka 20

m	S_r	η
0,1	1,00082	0,5903
0,5	1,0176	0,67066
1	1,04787	0,8401
2	1,11183	1,370
3	1,1761	2,21385

Tab. 21 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 50°C , a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku R , jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku salicylanu sodného R_1 a rozpustnosť kofeínu na 100 ml roztoku salicylanu sodného R_2 , ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu týchto nasýtených roztokov pri 50°C a pomer molárnych koncentrácií c , t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 21

m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	12,23013	13,9342	13,9661	1,0388	0,81996	7,192
0,5	21,308	27,0775	27,823	1,0892	1,3995	2,8655
1	27,825	38,5523	40,865	1,13624	2,20345	2,10435
2	34,304	52,2155	58,7357	1,20105	5,18611	1,5123
3	37,12115	59,0338	69,8621	1,2555	12,60057	1,1991

Tab. 22 udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η vodných roztokov benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri teplote 50°C .

Tabuľka 22

m	S_r	η
0,1	1,00075	0,60389
0,5	1,01252	0,7302
1	1,03841	0,91356
2	1,08912	1,50745
3	1,14291	2,61406

Tab. 23 udáva rozpustnosť kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie m pri 50°C , a to jednak rozpustnosť kofeínu v 100 g roztoku R , jednak rozpustnosť kofeínu v 100 ml roztoku benzoanu sodného R_2 , ďalej udáva špecifickú váhu S_r a viskozitu η týchto nasýtených roztokov pri 50°C a pomer molárnych koncentrácií c , t. j. počet c mólov kofeínu na 1 mól soli.

Tabuľka 23

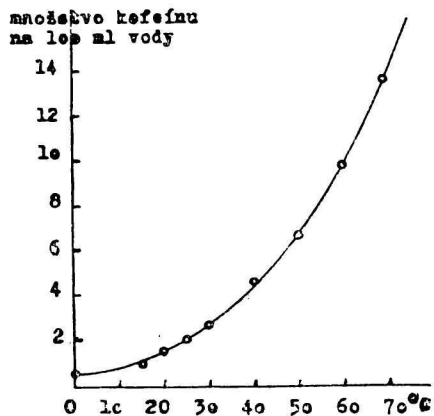
m	R	R_1	R_2	S_r	η	c
0,1	10,2833	11,4621	11,4868	1,032	0,76493	5,91525
0,5	15,27855	18,0333	18,494	1,06975	1,05015	1,90472
1	20,55167	25,8682	27,2313	1,10733	1,622	1,4026
2	25,8985	34,9492	38,6325	1,16376	3,14285	0,99471
3	28,158	39,1936	45,299	1,20764	6,2923	0,77757

Hodnoty R_2 , uvedené v tab. 9—23 a v prislúchajúcich grafoch, redukované sú na teplotu 20°C a sú počítané zo špecifických váh príslušných roztokov soli pri 20°C .

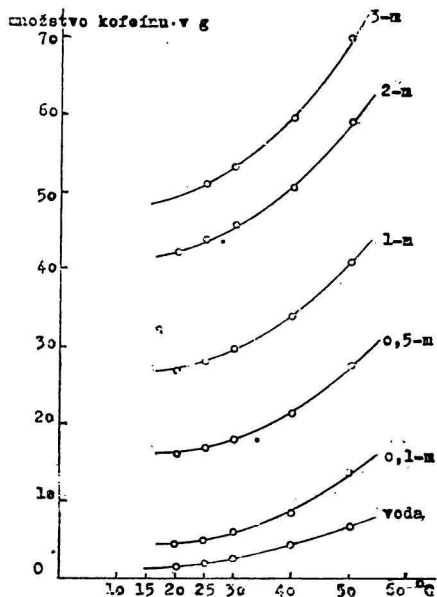
Tab. 24 udáva rozpustnosť kofeínu vo vode pri rôznych teplotách.

Tabuľka 24

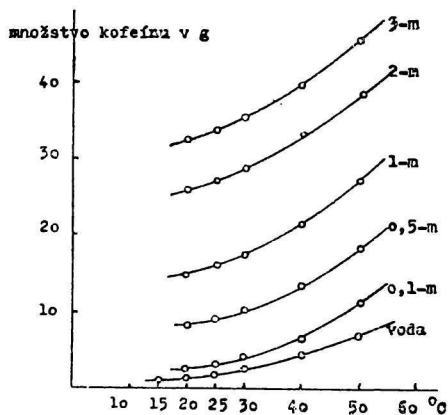
t°	g kofeínu na 100 ml vody
0°	0,6
15°	1,0
20°	1,46
25°	2,13
30°	2,8
40°	4,64
50°	6,75
60°	9,7
70°	13,5
80°	19,23



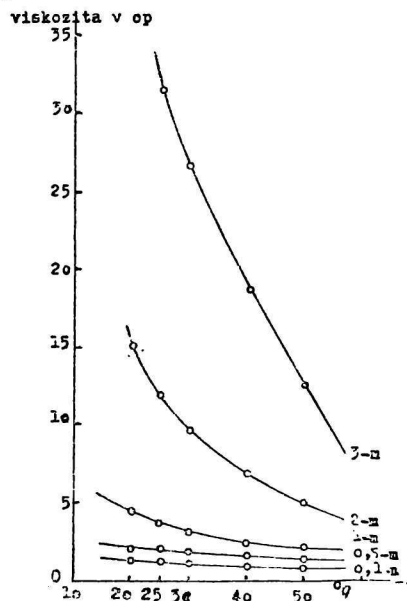
Graf 5. Závislosť rozpustnosti kofeínu vo vode od teploty.



Graf 6. Závislosť rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu sodného od teploty v porovnaní s rozpustnosťou kofeínu vo vode.



Graf 7. Závislosť rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch benzoanu sodného od teploty v porovnaní s rozpustnosťou kofeínu vo vode.



Graf 8. Závislosť viskozity nasýtených roztokov kofeínu v roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie od teploty.

Z tabuliek rozpustnosti kofeínu v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného vyplýva, že rozpustnosť s teplotou stúpa. Pri nižších teplotách stúpajú krivky rozpustnosti pri jednotlivých koncentráciách pomalšie, pri vyšších strmšie (graf 6 a 7). Táto skutočnosť bola viac-menej neočakávaná. Predpokladalo sa totiž, že pri vyššej teplote nastáva trhanie vodíkových mostíkov a že rozpustnosť kofeínu nebude mať taký priebeh, aký sa experimentálne zistil. Na osvetlenie tohto zjavu by bolo treba vykonať termodynamické merania.

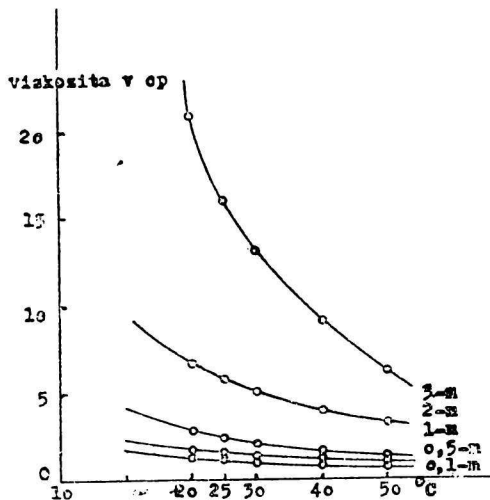
Pri nižších molárnych koncentráciách salicylanu sodného javia krivky rozpustnosti pri vyšších teplotách silnejšie stúpanie ako krivky rozpustnosti pri vyšších molárnych koncentráciách. Pri nasýtených roztokoch kofeínu v benzoane sodnom v priebehu kriviek rozpustnosti nie je tento rozdiel taký zjavný. Dalo by sa usudzovať, že pri určitej vyššej molárnej koncentrácii solí, keby ju bolo možno dosiahnuť, závislosť rozpustnosti kofeínu od teploty by sa stala lineárnou.

Pomer molárnych koncentrácií však klesá od nižšej koncentrácie soli smerom k vyššej, pričom hodnoty rozpustnosti kofeínu v benzoane sodnom sú úmerne pri všetkých teplotách nižšie ako pri roztokoch salicylanu sodného tej istej molárnej koncentrácie pri tej istej teplote. Pomer molárnych koncentrácií v nasýtených roztokoch kofeínu s teplotou pri nižších koncentráciách solí stúpa prudšie, pri vyšších molárnych koncentráciách je vzostup pomalší.

Z priebehu kriviek rozpustnosti u jednotlivých teplôt pri salicylane i benzoane sodnom vidieť, že musia mať maximum. Z príčin uvedených v prvom úseku práce však toto maximum nie je pri benzoane sodnom dosiahnuteľné a pri salicylane sodnom sa autori nepokúsili prekročiť hranicu koncentrácie troch mólov, pretože v práci ide ponajviac o porovnanie rozpustnosti kofeínu pri vyšších teplotách s rozpustnosťou pri teplote 20° C, pri ktorej nasýtený roztok kofeínu v 2,7-molárnom roztoku tuhne už na gélovitú hmotu za súčasného vylúčenia kofeínu.

Pre závislosť špecifickej váhy od koncentrácie platí aj pri vyšších teplotách vzťah (7):

$$S_n = S_0 + cK$$



Graf 9. Závislosť viskozity nasýtených roztokov kofeínu v roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie od teploty.

a konštanty, ktoré vypočítali autori pre jednotlivé roztoky kofeínu v salicylane a benzoane sodnom pri rôznych teplotách, uvedené sú v tab. 25 a 26.

Tab. 25 zahrňuje konštanty, ktoré autori vypočítali pre roztoky kofeínu v salicylane sodnom rôznej molárnej koncentrácie.

Tabuľka 25

m	K_{25}°	K_{30}°	K_{40}°	K_{50}°
0,1	0,0042515	0,0037576	0,00336854	0,00308907
0,5	0,0034628	0,00333977	0,003505	0,0033602
1	0,0031561	0,00307467	0,0031703	0,003176
2	0,002658	0,0026068	0,002761	0,0026007
3	0,00220978	0,0021701	0,0022175	0,002139

$K_{25}^{\circ} - K_{50}^{\circ}$ = konštanty pre roztoky kofeínu pri rôznych teplotách.

Tab. 26 zahrňuje konštanty pre roztoky kofeínu v roztokoch benzoanu sodného.

Označenie ako v predchádzajúcej tabuľke.

Tabuľka 26

m	K_{25}°	K_{30}°	K_{40}°	K_{50}°
0,1	0,0034675	0,003668	0,0033548	0,003039
0,5	0,003416	0,0034176	0,0035168	0,00374575
1	0,0032186	0,0032584	0,0035075	0,0033535
2	0,0027705	0,0028958	0,0029004	0,0028829
3	0,0023256	0,002484	0,0024917	0,002298

Vzťah medzi špecifickou váhou a teplotou je obdobný ako vzťah medzi špecifickou váhou a koncentráciou:

$$S_n = S_o + (t_n^{\circ} - t_o^{\circ}) K, \quad (13)$$

kde S_o = špecifická váha základného roztoku pri teplote t_o° ,

S_n = špecifická váha roztoku pri ľubovoľnej teplote t_n° .

Pre samotné roztoky solí a pre roztoky solí s nemeneným obsahom kofeínu má táto konštanta zápornú hodnotu, pretože špecifická váha so stúpajúcou teplotou pravidelne klesá.

Vzťah medzi špecifickou váhou a teplotou (13) sa dá spojiť so vzorcom pre výpočet viskozity (7) a dostaneme vzorec pre závislosť medzi teplotou a viskozitou:

$$\eta = t (S_g - S_r) K_g,$$

prícom

$$S_r = S_n,$$

takže

$$\eta = t \{ S_g - [S_o + (t_n^o - t_o^o)K] \} \cdot K_g, \quad (14)$$

z čoho

$$t_n^o = \frac{S_g - S_o + K t_o^o}{K} - \frac{\eta}{t \cdot K \cdot K_g}. \quad (15)$$

Ak si všimneme závislosť viskozity nasýtených roztokov kofeínu v roztokoch solí rôznej molárnej koncentrácie od teploty (graf 8 a 9), vidíme, že viskozita napriek stúpajúcemu obsahu kofeínu rapídne klesá, a to pri nižších teplotách prudšie a pri teplotách vyšších miernejšie. Svedčí to o tom, že pri zvyšujúcej sa teplote trhajú sa vodíkové mostíky, prostredníctvom ktorých vznikajú agregáty a mení sa vnútorná štruktúra roztoku.

Ak porovnáme závislosť viskozity nasýtených roztokov kofeínu od molárnej koncentrácie solí pri jednotlivých teplotách, vidíme, že viskozita v porovnaní s viskozitou nasýteného roztoku kofeínu v príslušnej molárnej koncentrácii tej istej soli pri 20° C nápadne klesá, hoci obsah kofeínu je vyšší.

Doteraz sa však pracovalo iba s nasýtenými roztokmi kofeínu v rôznych molárnych koncentráciách solí pri rôznych teplotách. Obsah kofeínu sa teda so stúpajúcou teplotou tiež menil. Autori však v ďalšej časti svojej práce všimnuli si zmeny špecifickej váhy a viskozity s teplotou pri tom istom obsahu kofeínu. Pokračovali tým spôsobom, že rozpúšťali kofeín v roztokoch salicylanu alebo benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri teplote 20° C až do nasýtenia, stanovili obsah kofeínu, špecifickú váhu a viskozitu a v tomto pri teplote 20° C nasýtenom roztoku kofeínu v príslušnej molárnej koncentrácii salicylanu alebo benzoanu sodného stanovili zmeny viskozity a špecifickej váhy s teplotou.

Tab. 27 obsahuje zmeny viskozity a špecifickej váhy pri 20° C nasýtených roztokov kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri rôznej teplote.

Tabuľka 27

m	t°	R	S _r	η
0,1	20°	4,2945	1,0198	1,254
	25°		1,0196	1,07033
	30°		1,01945	0,95124
	40°		1,0185	0,7972
	50°		1,0180	0,6674
1	20°	20,2455	1,1219	4,377
	25°		1,1217	3,5432
	30°		1,1202	2,95927
	40°		1,1186	2,18425
	50°		1,1180	1,67215
2,6	20°	28,9553	1,2323	29,68
	25°		1,2314	21,3985
	30°		1,2302	16,3992
	40°		1,227	10,2176
	50°		1,2241	6,7825

t° = teplota,

R = množstvo rozpusteného kofeínu v 100 g roztoku,

η = viskozita v centipoisoch,

S_r = špecifická váha príslušného roztoku kofeínu,

m = molárna koncentrácia soli.

Tab. 28 obsahuje zmeny viskozity a špecifickej váhy pri 20° C nasýtených roztokov kofeínu vo vodných roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri rôznej teplote.

Tabuľka 28

m	t°	R	S _r	η
0,1	20°	2,7725	1,01301	1,20933
	25°		1,0131	1,0358
	30°		1,01304	0,9528
	40°		1,0130	0,72975
	50°		1,0129	0,61393
1	20°	12,442	1,0908	2,6937
	25°		1,0904	2,15485
	30°		1,09005	1,8828
	40°		1,08838	1,5072
	50°		1,0798	1,2816
3	20°	21,901	1,212	20,806
	25°		1,21063	15,791
	30°		1,2087	12,3634
	40°		1,2057	8,1714
	50°		1,2021	5,63843

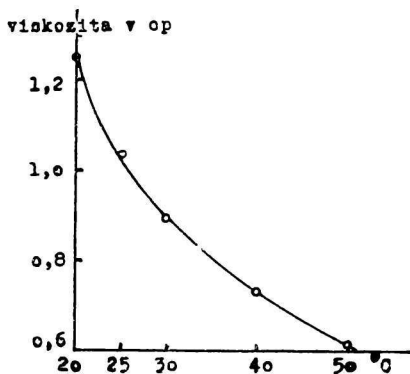
t° = teplota,

R = množstvo rozpusteného kofeínu v 100 g roztoku,

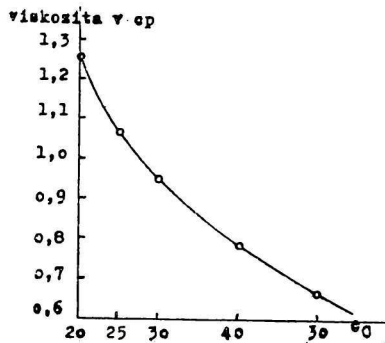
η = viskozita v centipoisoch,

S_r = špecifická váha príslušného roztoku kofeínu,

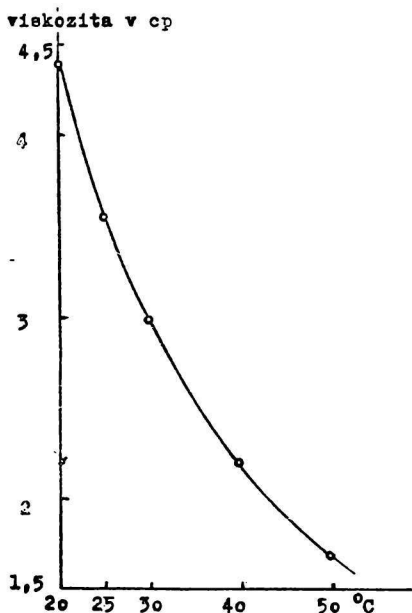
m = molárna koncentrácia soli.



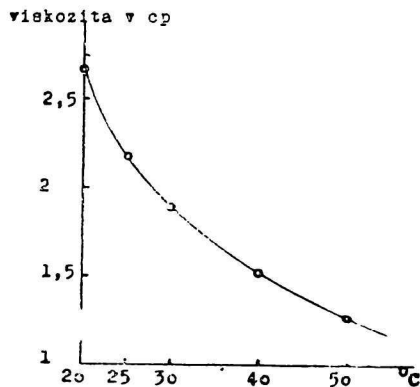
Graf 10. Závislost viskozity 0,1-molárneho roztoku salicylanu sodného, nasýteného pri 20° C kofeínom, od teploty.



Graf 11. Závislost viskozity 0,1-molárneho roztoku benzoanu sodného, nasýteného pri 20° C kofeínom, od teploty.

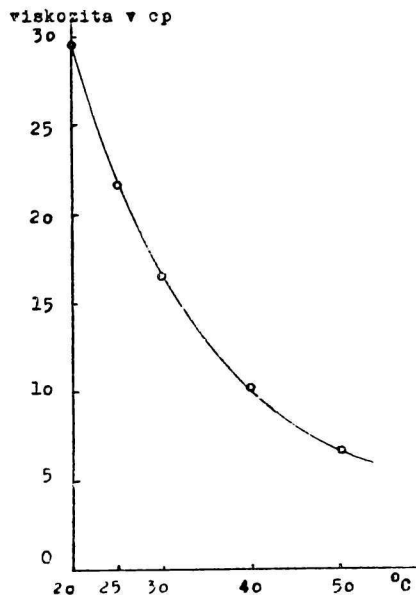


Graf 12. Závislost viskozity 1-molárneho roztoku salicylanu sodného, nasýteného pri 20° C kofeínom, od teploty.

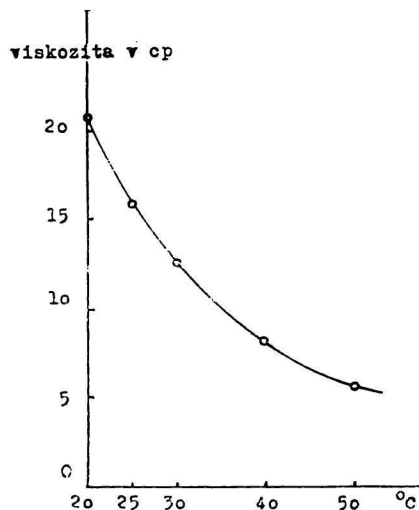


Graf 13. Závislost viskozity 1-molárneho roztoku benzoanu sodného, nasýteného pri 20° C kofeínom, od teploty.

Z tabuliek a grafických znázornení vyplýva, že roztoky kofeínu v salicylane a benzoane sodnom teplotou menia svoju špecifickú váhu i viskozitu. Úbytok viskozity s teplotou je zvlášť výrazný pri roztokoch kofeínu v koncent-



Graf 14. Závislosť viskozity 2,6-molárneho roztoku salicylanu sodného, nasýteného pri 20°C kofeínom, od teploty.



Graf 15. Závislosť viskozity 3-molárneho roztoku benzoanu sodného, nasýteného pri 20°C kofeínom, od teploty.

trovanejších roztokoch solí. Klesanie špecifickej váhy, ako je zrejmé z grafických znázornení, je pravidelné a závislosť špecifickej váhy od teploty je funkciou lineárnou. Podľa vzorca (13):

$$S_n = S_o + (t_n^\circ - t_o^\circ) \cdot K$$

dá sa vypočítať smerová konštanta tejto lineárnej závislosti. Všetky konštanty, ktoré autori vypočítali a uviedli v tab. 29, majú zápornú hodnotu, pretože špecifická váha s teplotou klesá.

Tab. 29 obsahuje smerové konštanty závislosti špecifickej váhy od teploty v roztokoch salicylanu a benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie.

Tabuľka 29

salicylan sodný		benzoan sodný	
m	K	m	K
0,1	—0,000065	0,1	—0,000005
1	—0,000165	1	—0,000121
2,6	—0,000265	3	—0,000495

m = molárna koncentrácia soli,
 K = smerová konštanta závislosti špecifickej váhy od teploty.

Závislosť viskozity od teploty sa autori pokúsili určiť pomocou vzorca (14) a (15).

$$\eta = t \{ S_g - [S_o + (t_n^o - t_o^o)K] \} K_g. \quad (15)$$

Pre konštantu K vychádza tento vzorec:

$$K = \frac{1}{t_n^o - t_o^o} \cdot S_o - S_g - \frac{\eta}{t \cdot K_g}. \quad (16)$$

Konštanty, ktoré autori vypočítali podľa tohto vzorca, sú záporné a pre každý susedný úsek krivky viskozity podľa teploty vychádzajú úplne odlišné čísla, vyplývajúce pravdepodobne zo zakrivenia krivky závislosti. Týmto spôsobom vypočítané konštanty nemožno brať teda ako kritérium závislosti viskozity od teploty. Takisto sa autorom nepodarilo nájsť vyhovujúcu konštantu pre závislosť viskozity roztokov kofeínu v salicylane a benzoane sodnom od teploty ani z ďalších dvoch údajov literatúry.

Ubbelohde [22] uvádza pre závislosť viskozity od teploty tento vzťah:

$$W = m (\log T_1 - \log T) + W_1, \quad (17)$$

kde W je skratka pre výraz $\log \log (v + 0,8)$. Podobne $W_1 = \log \log (v_1 + 0,8)$. v a v_1 sú kinematické viskozity v centistokesoch. T , prípadne T_1 sú príslušné absolútne teploty ($^{\circ}C + 273$) a m = konštanta — smerová konštanta tzv. „viskozitnej priamky“. Táto konštanta je charakteristická pre jednotlivé tekutiny a možno ju vypočítať zo vzorca (17), ak poznáme viskozitu tej istej tekutiny pri dvoch rôznych teplotách. Teda:

$$m = \frac{W_1 - W_2}{\log T_2 - \log T_1} \quad (18)$$

a pre ľubovoľnú teplotu T je:

$$W = \frac{W_1 - W_2}{\log T_2 - \log T_1} \cdot (\log T_1 - \log T) + W_1. \quad (19)$$

Pre zaujímavosť uvádzajú autori konštanty vypočítané podľa týchto vzťahov. Konštanta m pre rozmedzie teploty 20—50° C pri roztoku kofeínu v 0,1-molárnom roztoku salicylanu sodného má tieto hodnoty:

pre teplotu od 20—25° C	$m = 8,292,$
od 25—30° C	$m = 6,708,$
od 30—40° C	$m = 5,549,$
od 40—50° C	$m = 5,4107.$

Pre teploty od 30—40° C sú tieto hodnoty pomerne blízke, väčšie rozdiely sa javia pri nižších teplotách. Predsa však konštanty, počítané podľa tohto

vzorca, zdajú sa najprijateľnejšie, lebo medzi ich hodnotami niet takého veľkého rozdielu ako pri konštantách, vypočítaných podľa iných vzťahov. Vzorec, ktorý podal Ubbelohde, zostavený bol pre viskozitu jednoduchých tekutých látok, najmä olejov, a odchýlky, ktoré sa javia pri konštantách, spôsobené sú tým, že v prípade zisťovania viskozity pri roztokoch kofeínu v salicylane a benzoane sodnom ide o hydrotrópny systém: voda-sol-kofeín, ktorý s teplotou mení svoju vnútornú štruktúru, a tak aj viskozita tohto systému bude vykazovať zmeny iného charakteru, než s akými sa stretol Ubbelohde.

Iný vzťah závislosti viskozity od teploty uvádza Weissberger:

$$\eta = A e^{B/RT}, \quad (20)$$

kde R = plynová konštanta (83, 144.10⁶ ergov),

A a B sú konštanty pre každú tekutinu.

Autor riešil rovnicu týmto spôsobom:

$$\eta_1 = A e^{B/RT_1}$$

$$\eta_2 = A e^{B/RT_2}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{e^{B/RT_1}}{e^{B/RT_2}}$$

$$\log \eta_1 - \log \eta_2 = \frac{B}{RT_1} \cdot \log e - \frac{B}{RT_2} \cdot \log e,$$

z čoho

$$B = \frac{R (\log \eta_1 - \log \eta_2)}{\log e \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (21)$$

Pre konštantu A vychádza:

$$\log A = \log \eta - \frac{B}{RT} \cdot \log e. \quad (22)$$

Konštanty vypočítané týmto spôsobom pre roztoky kofeínu v 0,1-molárnom roztoku salicylanu sodného sú tieto:

pre rozmedzie teploty od 20—25° C $B = 23,02$,

pre teplotu 20° C $A = 1,254 - 4,1038 \cdot 10^{-10}$,

pre teplotu 25° C $A = 1,0703 - 4,1038 \cdot 10^{-10}$,

pre rozmedzie teploty od 25—30° C $B = 18,1483$,

od 30—40° C $B = 11,0692$,

od 40—50° C $B = 14,9248$.

Konštanty sú pre každé rozmedzie teplôt a pre každú koncentráciu soli iné. Teda ani tento vzťah nemožno aplikovať na pomery, jestvujúce v hydrotrópnom systéme voda—sol—kofeín. Zmeny konštant úzko súvisia s hlbšou zmenou, než aká nastáva pri jednoduchých sústavách.

Súhrn

Úlohou práce bolo:

1. porovnať rozpustnosť, špecifickú váhu a viskozitu roztokov kofeínu vo vodných roztokoch benzoanu sodného rôznej molárnej koncentrácie pri 20° C s rozpustnosťou, špecifickou váhou a viskozitou roztokov kofeínu vo vodných roztokoch salicylanu sodného za tých istých podmienok;

2. sledovať zmeny rozpustnosti, špecifickej váhy a viskozity roztokov kofeínu vo vodných roztokoch sodných solí kyseliny benzoovej a salicylovej so zvyšovaním teploty;

3. zistiť presnejšie složenie tixotrónnych sústav kofeín—salicylan sodný—voda. Pritom sa zistilo, že tieto tixotrónne smesi majú charakter pseudoplastický.

Cieľom uvedených meraní bolo zistiť závislosť nameraných fyzikálno-chemických hodnôt od štruktúry hydrotrónnych systémov.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ГИДРОТРОПНЫХ СИСТЕМ

Л. КРАСНЕЦ, Л. КНЯЖКО

Кафедра химии Фармацевтического факультета Словацкого университета, Братислава

Выводы

Задачей работы было:

1. Сравнить растворимость, удельный вес и вязкость растворов кофеина в водных растворах бензойнокислого натрия разной молярной концентрации при 20° C с растворимостью, удельным весом и вязкостью в водном растворе салицилоксислого натрия в тех же самых условиях.

2. Исследовать изменения растворимости, удельного веса и вязкости растворов кофеина в водных растворах натриевых солей бензойной и салициловой кислот с повышением температуры.

3. Более точно определить состав тиксотропических систем кофеин-салицилоксислый натрий — вода. Установлено, что эти тиксотропические смеси имеют псевдопластический характер.

Целью этих измерений являлось определение зависимости измеренных физико-химических величин от строения гидротропических систем.

Получено в редакции 12-го февраля 1953 г.

BEITRAG ZUM STUDIUM HYDROTROPER SYSTEME

L. KRASNEC, L. KŇAŽKO

Chemisches Institut der Pharmazeutischen Fakultät an der Slowakischen Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Die Aufgabe der Arbeit bestand:

1. im Vergleichen der Löslichkeit, des spezifischen Gewichtes und der Viskosität von Koffeinlösungen in Natriumbenzoatlösungen verschiedener Molarkonzentration bei 20° C mit der Löslichkeit, dem spezifischen Gewicht und der Viskosität von Koffeinlösungen in Natriumsalicylatlösungen bei denselben Bedingungen;

2. im Verfolgen der Änderungen der Löslichkeit, des spezifischen Gewichtes und der Viskosität von Koffeinlösungen in Wasserlösungen der Natriumsalze von Benzoe- und Salicylsäure bei Temperaturerhöhung;

3. in einer genaueren Ermittlung der Zusammensetzung der thixotropen Systeme Koffein — Natriumsalicylat — Wasser. Dabei wurde gefunden, dass diese thixotropen Gemische pseudoplastischen Charakters sind.

Die angeführten Messungen dienen zur Bestimmung der Abhängigkeit der gemessenen physikalisch-chemischen Werte von der Struktur der hydrotropen Systeme.

In die Redaktion eingelangt den 12. II. 1953

LITERATÚRA

1. Fialkov, Skvirskaja, Aptečnoje delo 5, 22 (1952).
2. Schüller, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 105, 299 (1925).
3. Zipf, Z. physiol. Chemie 187, 193, 214 (1930).
4. Labes, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 158, 42 (1930).
5. Büssemaker, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 181, 503 (1936).
6. Paul, Ruprecht, Arch. Pharm. 277, 105 (1939).
7. Paul, Rühl, Arch. Pharm. 278, 299 (1940).
8. Paul, Riedel, Arch. Pharm. 279, 1 (1941).
9. Nowatke, Wiadomości Farmaceut. 64, 502 (1938).
10. Neuberg, Biochem. Z. 76, 108 (1916).
11. Buzágh, Kolloidika, Budapest 1951.
12. Krasnec, Chem. zvesti 2, 105 (1948).
13. Krasnec, Chem. zvesti 2, 142 (1948).
14. Krasnec, Chem. zvesti 2, 269 (1948).
15. Krasnec, Chem. zvesti 2, 273 (1948).
16. Krasnec, Chem. zvesti 4, 132 (1950).
17. Hunter, J. Amer. Chem. Soc. 806 (1945).
18. Stehlik, Tkáč, Chem. zvesti 3, 33 (1949).
19. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Erg. Band III, Berlin.
20. Kortüm, Physik u. Chemie in Einzeldarstellungen V, Elektrolytlösungen, Leipzig 1941.
21. Seidell, Solubilities II, New York 1940—1941, 611.
22. Ubbelohde, Zur Viskosimetrie, 1944.
23. Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry I, New York 1949.
24. Alexander, Colloid Chemistry VI, New York 1946, 328.

Došlo do redakcie 12. II. 1953