

**UNIVERSIDAD MOTOLINIA**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**COMPORTAMIENTO DE ALGUNAS SULFAS EN DISOLVENTES  
NO ACUOSOS  
(Curvas de Titulación en Acetona)**

**TESIS RECEPCIONAL  
MARTA ELENA DUARTE  
MEXICO, D. F.  
1966**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD MOTOLINIA  
ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

=====

COMPORTAMIENTO DE ALGUNAS SULFAS EN DISOLVENTES  
NO ACUOSOS  
(Curvas de Titulación en Acetona)

TESIS RECEPCIONAL  
MARTA ELENA DUARTE  
MEXICO, D. F.

1966

=====

A LA MEMORIA DE  
MI PADRE.

**I N T R O D U C C I O N**

**A N T E C E D E N T E S**

**G E N E R A L I D A D E S**

**P A R T E E X P E R I M E N T A L**

**R E S U L T A D O S O B T E N I D O S**

**D I S C U S I O N**

**B I B L I O G R A F I A**

**=O=O=O=O=O=O=O=O=O=**

**=O=O=O=O=O=O=O=O=**

**O=O=O=O=O=O=O=O**

## I N T R O D U C C I O N

Los compuestos conocidos como sulfas son interesantes desde muy diferentes puntos de vista: por sus aplicaciones farmacéuticas, por su estructura química, por su manera de comportarse en diversos disolventes, etc. Si se observa su estructura química, se encuentran diferentes grupos funcionales, que pueden hacerles reaccionar como ácidos o como bases. Lezama (19) y López (21), estudiaron estos compuestos respecto a su comportamiento frente a disolventes acídicos o básicos. El presente estudio se hizo para continuar ese trabajo y se observó el comportamiento de algunos de estos compuestos en un disolvente no acuoso, la Acetona, al titularse parcial y totalmente con Metóxido de Sodio.

Este estudio se hizo a diferentes concentraciones determinando sus curvas de titulación y comprobando si este comportamiento está o no de acuerdo con la Ecuación de Henderson Hasselbach.

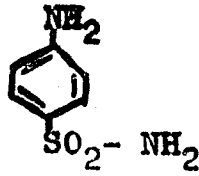
**A N T E C E D E N T E S**  
.....

En los últimos años se está dando mucha importancia al uso de disolventes no acuosos para efectuar en su seno reacciones que anteriormente sólo se efectuaban en el seno del agua; en especial, se ha dado énfasis a las reacciones de neutralización de ácidos y bases y se ha modificado el criterio y extendido este concepto a compuestos que no podrían ser considerados ni ácidos ni bases, si sólo se les aplicara la definición de Arrhenius, así se han aceptado criterios como los de Bronstead, Lowry, Lewis, etc., y son ya del dominio público muchas técnicas de valoración de numerosos compuestos, entre ellos las Sulfas.

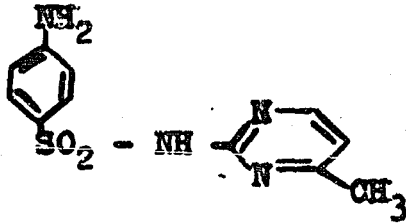
Si revisamos el trabajo de Lezama <sup>(19)</sup> y López <sup>(21)</sup>, vemos que los datos que ellos obtuvieron confirman los buenos resultados de algunas técnicas de valoración que se hacían en forma más bien empírica, y que son aplicables con la exactitud y precisión que se exige a cualquier método analítico.

La Sulfanilamida  $H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2$ , presenta grupos nitrogenados de diferente carácter. El grupo:  $N^{(1)}H_2$  unido al átomo de azufre, tiene un carácter ácido más marcado, es decir, puede sustituir Hidrógeno por Metales, y, en cambio, el grupo  $N^{(4)}H_2$  unido al Carbono, también tiene cierto carácter de base, y así, puede formar sales con ácidos fuertes, por ejemplo el clorhidrato, bromhidrato, etc. El comportamiento de estos grupos es influido grandemente por el carácter del disolvente en que se encuentra. El agua que también tiene carácter de ácido y de base, ya que puede sustituir a su ión hidrógeno o su ión oxhidrilo, es un electrolito demasiado "fuerte" para que evite se perciba claramente el carácter débilmente ácido o débilmente básico de la Sulfanilamida y por lo tanto, no es un medio adecuado para valorar estos compuestos con base en esas propiedades.

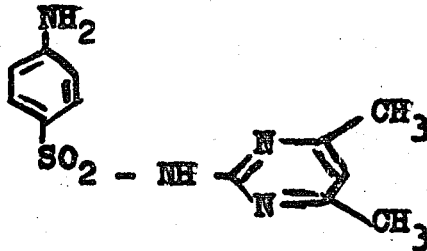
En los compuestos derivados de la Sulfanilamida, que en su mayor parte corresponden a derivados por sustitución de uno o de los dos hidrógenos de  $N^{(1)}$  por radicales de naturaleza muy diferente con mucha frecuencia heterocíclicos, la naturaleza de éstos sustituyentes influye decididamente sobre el comportamiento de tales derivados. A ésto se deben las marcadas diferencias en la forma de comportarse de cada Sulfa.



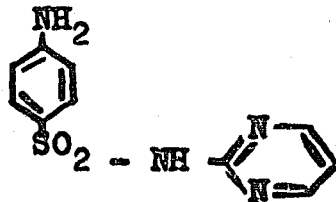
**SULFANILAMIDA**



**SULFAMERZINA**



**SULFAMETAZINA**



**SULFANILAMIDA**



## GENERALIDADES SOBRE SULFONAMIDAS

Las Sulfonamidas fueron los primeros agentes quimioterápicos eficaces en la prevención y curación de las infecciones bacterianas en el hombre. Antes del uso de la penicilina, las Sulfonamidas eran el agente fundamental de la quimioterapia bacteriana. Aunque el advenimiento de los antibióticos ha reducido la importancia y el campo de utilización de las Sulfonamidas, éstas todavía se usan, pues tienen la ventaja de su bajo costo y su fácil administración. Actualmente son muy usadas, solas o asociadas con Antibióticos.

Son eficaces sobre todo contra el meningococo, el virus que produce el tracoma, y el *Haemophilus ducreyi*. Se utilizan con buenos resultados para combatir el *Streptococo beta hemolítico*, *Neumococo*, *Conococo*, *Shigella*, *Vibrión colérico*, *Pasteurella pestis*, (asociada a la *Estreptomicina*) y *Actinomicos* (asociada a la *Penicilina*).

En otros casos es eficaz para prevenir complicaciones supurativas o para combatir portadores, como en el caso de la *Difteria*.

Sulfonamida es el nombre genérico que se da a los derivados de la Para amino benzoína Sulfonamida. Por la década de los cuarenta, se sintetizaron más de cinco mil sustancias análogas, pero sólo unas cuantas alcanzaron la importancia suficiente para ser usadas en terapéutica.

Gracias a los estudios de Gelme en 1908 durante las investigaciones que se hicieron sobre colorantes azóicos, fueron descubiertas, pero hasta 1940 se utilizaron para fines terapéuticos como antisépticos urinarios.

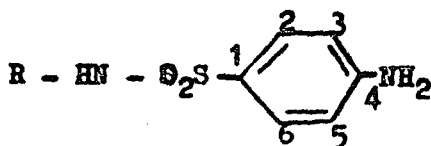
En 1932 se obtuvo la patente alemana para *Prontosil* y otros colorantes que poseían el grupo sulfanilamida y que fueron obtenidos por investigadores de la I. G. Farbenindustrie.

A los tres años se descubrió en París que el valor terapéutico de ese compuesto se debía a la liberación en el organismo de la Para Amino Benzoína Sulfonamida.

Más tarde se siguieron sintetizando compuestos de estructura semejante y de entre ellos el que mejores resultados ha

producido ya sea solo o asociado con antibióticos, ha sido la Sulfadiazina.

Hay una relación importante entre la estructura química y la actividad de las sulfas. Para que haya acción antibacteriana, la mínima cualidad que debe tener la fórmula de la Sulfas, es la fórmula misma de la Sulfanilamida. El grupo  $-SO_2-NH_2$  no es indispensable, sino lo importante es que el azufre esté directamente unido al benceno. El grupo en posición 4 sí es indispensable y sólo puede reemplazarse por radicales que liberan al grupo  $-NH_2$  en el organismo. Posiciones orto y meta bajan considerablemente la actividad, pero sustituciones con metilo en los anillos aromáticos heterocíclicos unidos al Nitrógeno en 1, producen sustancias muy activas, y con propiedades farmacológicas que pueden ser algo distintas a las de los compuestos primarios.



La acción de las Sulfonamidas, es bacteriostática y no bactericida, participando en la curación de enfermedades bacterianas generalizadas asociadas a los mecanismos humorales y celulares de defensa del huésped.

El mecanismo de acción antibacteriana de las Sulfas se basa, según la teoría de Woods y Fildes, en un antagonismo competitivo entre el ácido Para Amino Benzoico (PABA) y la Sulfonamida, que no permite la utilización normal del PABA por la bacteria, inhibiendo su desarrollo.

El descubrimiento del ácido Pteroilglutámico o ácido Fólico, que contiene el radical del PABA, sirvió para apoyar esta teoría, pues se comprobó que los organismos sensibles a la Sulfonamida son los que necesitan sintetizar su propio ácido Pteroilglutámico:



c) Parentalmente.- Se administra sobre todo por vía intravenosa o subcutánea, no siendo en ningún caso necesaria la aplicación intravenosa.

La dosificación varía entre otras cosas con la naturaleza de la Sulfá que se administra. Generalmente para el adulto promedio en casos graves, la dosis oral debe ser de 0.1 gramos por kilogramo de peso, siendo la dosis de mantenimiento de 1 a 1.5 gramos cada cuatro horas día y noche, hasta que la fiebre desaparece más o menos durante cinco o siete días. Cuando su administración es intravenosa, la dosis que puede administrarse es en una concentración de 5% en solución de suero fisiológico. La dosis de mantenimiento será de 0.03 a 0.05 gramos por kilogramo de peso, cada seis u ocho horas.

Es imprescindible efectuar determinaciones diarias del nivel de la Sulfanamida en la sangre, y éste no debe exceder de 15.0 gramos por cada 100 ml. de sangre.

La absorción de las Sulfas en el organismo es gástrica intestinal. De acuerdo con la mayor o menor rapidez para absorberse se clasifican en el siguiente orden:

Sulfametazán,  
Sulfamerazina,  
Sulfatiazol,  
Sulfanilamida, y  
Sulfadiazina.

Las Sulfas tienen la particularidad de unirse a las proteínas del plasma, formando compuestos inactivos; esto las hace más solubles en el plasma. Se distribuyen en todos los tejidos del organismo y su metabolismo incluye la acetilación del grupo nitrogenado en la posición 4 y la oxidación del mismo nitrógeno en el anillo heterocíclico de las Sulfonamidas sustituidas en el N<sup>(1)</sup>. Estos cambios traen como consecuencia la pérdida de la actividad y la formación de compuestos acetilados que en esta forma son eliminados por la orina. Se eliminan por completo del organismo ya sea íntegros o como productos metabólicos, siendo el ríñon la vía más importante de excreción. También se excretan con las heces, - la bilis y la leche.

Tienen la desventaja de ser muy tóxicas y hasta la fecha no se ha encontrado un antagonista específico de sus efectos indeseables. Las reacciones secundarias afectan principalmente - al riñón, la piel, el hígado, la médula ósea, la sangre y los nervios periféricos. El trastorno más grave y frecuente es el producido en el tracto urinario, siendo la Sulfadiazina y la Sulfanilamida las que menos complicaciones de este tipo causan.

Los trastornos del tracto urinario pueden deberse a la cristaluria, ser consecutivos a la nefrosis tóxica o presentarse por hipersensibilidad a las Sulfonamidas.

#### Principales Usos Terapéuticos:

Están indicadas en infecciones del tracto urinario, - infecciones meningocócicas, disenteria bacteriana, cólera, peste, linfogranuloma inguinal, chancro blando, actinomycosis, infecciones estreptocócicas, neumocócicas, estafilocócicas y gonocócicas.

Las mezclas de Sulfonamidas usadas en Medicina, permiten la administración de mayor cantidad de medicamento sin aumentar el peligro de la cristalización, ya que de acuerdo con un principio físico-químico, se sabe que varias sustancias pueden existir en solución, sin que una interfiera en la solubilidad de la otra.

### GENERALIDADES SOBRE ACETONA

La Acetona, como todas las cetonas pueden considerarse en equilibrio entre dos formas tautómeras: la forma cetónica y — la forma enólica:



La forma cetónica presenta un oxígeno con dos pares de electrones no compartidos, capaz por lo tanto de aceptar protones y por consiguiente de reaccionar como base. La forma enólica presenta un oxhidrilo en el cual el oxígeno también tiene esa propiedad, pero que así mismo puede liberar el protón y actuar entonces como ácido. Los caracteres ácido o básico de la acetona en una o en otra forma son muy débiles, comparados a los de las Sulfas y es posible que en la valoración de éstas en su seno.

López (2<sup>o</sup>), que estudió el comportamiento de diferentes sulfas en acetona, confirmó estos conceptos, ya que encontró que se comportan como ácidos y por ello se escogió este disolvente para desarrollar el trabajo.

Los ácidos cuando se consideran electrolitos, se clasifican en débiles o fuertes según se disocian poco o mucho, y es diferente su comportamiento según se trate de uno u otro.

Los ácidos débiles son muy sensibles a la presencia de sales de ellos derivadas de bases fuertes, y el pH de sus soluciones corresponde no sólo a la concentración del ácido, sino a la concentración de la sal formada; la relación entre ambas concentraciones es dada por la ecuación de Henderson Hasselbach:

$$pH = pK + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$$

El comportamiento que los ácidos débiles presentan al determinar su curva de titulación cuando están en solución acuosa, está de acuerdo si se determina experimentalmente con el que podría calcularse por la aplicación de la ecuación de Henderson Hasselbach y se consideró que era interesante comprobar si en el caso de las Sulfas disueltas en acetona, hay o no esa concordancia.

Si tenemos un ácido a una concentración conocida, el

pH de su solución depende de esa concentración. Si se neutraliza parcialmente esa concentración por adición de una solución alcalina insuficiente para neutralizarlo, el pH depende de la concentración de ácido que queda libre si es un ácido fuerte y de esta concentración y de la concentración de sal formada si es que se trata de un ácido débil. Si se realizan una serie de neutralizaciones parciales sucesivamente más completas, por ejemplo neutralizando el 90, 99, 99.9, 99.99% de un ácido y se determina el pH correspondiente a cada una de estas situaciones, trazando una gráfica representativa de esta variación, se tiene lo que se llama "Curva de Titulación", cuya forma nos indica si el ácido es fuerte o es débil, o qué tan fuerte o tan débil es, de acuerdo con los cambios de pendiente de la curva.

Tal curva de titulación tendrá tantos puntos de inflexión como grupos ácidos tenga el compuesto.

Si el trazo de esa curva no se limita a la neutralización de un ácido con una base, sino se hace extensivo a la titulación de una base con un ácido y no sólo se neutraliza el 100% teórico del compuesto sino que se agrega exceso de ácido o de base según sea el caso, se tienen curvas de titulación más completas y que por sus puntos de inflexión y los valores de pH a que ocurren, indican cuantos grupos tiene el compuesto ácidos o básicos.

Las curvas de titulación, entre otras aplicaciones, tienen la de que indican eficazmente los límites de viraje de pH a los cuales hay seguridad de titularlos, o qué concentraciones y con qué indicadores; por ejemplo, al observar la curva de titulación del ácido clorhídrico en concentración 1 normal, se nota que puede usarse casi cualquier indicador sin grave peligro de error, y que a un cambio muy pequeño de concentración, menor al 1 por 1,000, corresponde un cambio o muy brusco de los valores de pH, de 3 a 11 y lo mismo se podrá usar Rojo de Metilo que Fenolftaleína, pero si la solución del ácido es 0.01 normal, el cambio de pH ya no es tan brusco y en lugar de ser de 3 a 11, sólo es de 5 a 9, limitándose así los indicadores que pueden usarse con garantía de exactitud.

Si el ácido con el que se trabaja es débil, por ejemplo ácido acético, se observa que su curva de titulación aún en concentraciones de 1N, no presenta cambio de pendiente tan definido, por

lo que se corre el riesgo de grave inexactitud, y es necesario usar un indicador que vare a un pH más cercano a 7.



GENERALIDADES SOBRE pH  
.....

El pH es un simple número para expresar el grado de acidez o alcalinidad efectivas de una solución, en contraste con la acidez o alcalinidad total determinadas por titulación. Sorensen introdujo una escala para expresar la concentración de los iones Hidrógeno en 1909 y definió pH como logaritmo negativo de la concentración de los iones Hidrógeno:

$$\text{pH} = -\text{Log. } [\text{H}^{\oplus}]$$

En esta ecuación se puede observar que la escala del pH está invertida; a mayor concentración de iones Hidrógeno, es más bajo el pH. La conveniencia de la escala del pH se hace evidente cuando recordamos que la variación práctica de las soluciones acuosas se extiende de 0 a 14. El logaritmo es más fácil de manejarse que las concentraciones actuales de ión Hidrógeno, las cuales pueden variar de 1.0 a  $1.0 \times 10^{-14} \text{M}$ .

Bates, discrepa con Sorensen y dice que más que concentración de iones Hidrógeno, es la actividad de los mismos la que determina la fuerza electromotriz del compuesto usado para medir el pH y así define formalmente al pH de una solución estándar, de esta manera:

$$\text{pH}_s = -\log. a_{\text{H}}$$

en donde  $a_{\text{H}}$  es la actividad convencional de los iones Hidrógeno. También por definición:

$$a_{\text{H}} = f_{\text{H}} m_{\text{H}}$$

donde los coeficientes de actividad y de molalidad del ión Hidrógeno, están representados por  $f_{\text{H}}$  y  $m_{\text{H}}$ .

Como la actividad del coeficiente de una sola especie iónica no puede determinarse, el National Bureau of Standards, ha preparado una serie de sales de referencia o mezclas. A éstas, se les asignaron valores fijados en concordancia con los valores de pH.

La escala estándar del pH, se define en términos de varios puntos fijados. Los valores de pH a soluciones estándar, descansan en un promedio de varios estimados razonables del coeficiente individual de actividad.

E L E C T R O D O S  
\*\*\*\*\*

A través de cualquier límite entre dos fases, hay un potencial eléctrico que se debe a las diferentes propiedades eléctricas de las dos regiones. En las medidas de conductividad en las que se aplica un potencial a-c a dos electrodos idénticos, el efecto de esos potenciales limítrofes se balancea, y las propiedades del mayor volumen de la solución son responsables de casi todos los efectos que se observan.

Potencial de Electrodos de Metal:

Un metal consiste principalmente de iones metálicos y electrones libres de alta movilidad. Cuando se coloca un metal en agua, existe una tendencia de los iones metálicos a dejar el metal y entrar en la fase líquida, en la que son libremente solubles. Sin embargo, cuando un ión metálico deja la fase sólida y entra en la fase líquida, el sólido queda cargado negativamente y la solución se carga en forma positiva. Como resultado de la fuerza electrostática desarrollada, las siguientes transferencias de los iones metálicos son impedidas y se llega a un estado de equilibrio en el cual una capa de iones positivos están presentes en la solución, cerca de la superficie metálica, constituyendo una doble capa eléctrica con el exceso de electrones que quedan en el metal. Si se coloca el metal en una solución en la que se encuentran iones metálicos del mismo, éstos se opondrán a la tendencia de los iones metálicos del metal a entrar en solución. Sin embargo, podemos decir que los iones metálicos son solubles tanto en el metal como en la fase líquida y desde aquí tienden a distribuirse entre las dos fases. Esto conduce en general, al establecimiento de una doble capa eléctrica.

Si suponemos, por ejemplo, que la plata se coloca en agua libre de aire, algunos iones plata dejan el metal y entran en la interfase de la solución-metal, dejando el metal cargado negativamente. Si en una solución conteniendo una sal de plata, como por ejemplo nitrato, los iones plata de la solución entran en el metal, para mantener la neutralidad eléctrica de la solución, se arrastra una cantidad equivalente de iones nitrato a la interfase, formando el lado negativo de la doble capa, mientras que el metal se carga positivamente. A la tendencia del metal a mandar sus iones

nes dentro de la solución, se le llama "Tensión Electrolítica".- (Herst).

El hecho de que exista una doble capa entre la interfase entre el metal y la solución, significa que existe una diferencia de potencial entre las dos fases. La fase conteniendo exceso de electricidad positiva se encuentra en un potencial más positivo que la fase con el exceso de electricidad negativa. Así, en nuestro ejemplo del nitrato de plata, el potencial de la plata es positivo respecto a la solución.

No es posible medir el potencial de un solo electrodo, puesto que cualquier contacto eléctrico entre la mayor parte de la solución y un circuito externo, es en sí mismo otro electrodo. En la práctica, los potenciales de los electrodos se miden con respecto a un electrodo de referencia, escogido por su estabilidad y reproducibilidad. Una práctica celda electrolítica consiste en el electrodo problema y el electrodo de referencia, conectados a un circuito de medición de voltaje tal como el circuito del potenciómetro. En las medidas potenciométricas, el flujo de la corriente de la celda, es reducido ajustando el voltaje del potenciómetro — hasta que se oponga al voltaje de la celda. Entonces se determina el voltaje de la celda.

La sensibilidad depende de la corriente que deberá — inducirse en orden a detectar cualquier desviación de la posición neutra.

El método más directo que también es muy sensible, consiste en amplificar el voltaje a través de una alta resistencia — externa, directamente con un amplificador sensitivo de un tubo de vacío. El mejor de estos circuitos llamado electrómetro de tubo de vacío, puede medir el voltaje asociado con corrientes de 10 a 12 amperes. Sin embargo, estos circuitos pueden ser calibrados con un potenciómetro.

El potencial de la celda es el resultado de la diferencia entre el potencial del electrodo más positivo y el del electrodo más negativo.

$$E_{\text{celda}} = E^+ - E^-$$

Los potenciales relativos de los electrodos individuales, se establecen con referencia al potencial del electrodo estándar.

dar de hidrógeno que es 0 voltios. Como el potencial de los electrodos varia con la concentración, los potenciales estándar corresponden a celdas en las que todos los constituyentes se encuentran en su concentración estándar.

El comportamiento de las Sulfas sea como ácidos o como bases, se determina por los cambios en la concentración de iones Hidrógeno en la solución de estos compuestos. Los cambios se pueden determinar potenciométricamente por la variación en el potencial de Hidrógeno. No hay modo de determinar el potencial absoluto de un electrodo; se necesita un segundo electrodo cuyo potencial sea estable y que tenga un valor conocido con respecto a un cero fijado arbitrariamente.

La combinación del electrodo de referencia y de los electrodos indicadores, constituye una celda electrolítica. El estándar es el Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) y con él se comparan los demás. Al potencial del ENH se le ha dado un valor de cero en cualquier temperatura y cualquier otro electrodo medido contra el ENH tendrá un potencial correspondiente a la diferencia observada entre él y el estándar.

#### Celda Estándar de Weston:

La solución se encuentra en un tubo sellado, en forma de "H", saturado con Sulfato de cadmio y Sulfato mercurioso. La cámara del electrodo positivo contiene Mercurio y exceso de Sulfato mercurioso. El electrodo negativo es una amalgama saturada de cadmio.

#### Electrodo Estándar de Hidrógeno:

Cuando el hidrógeno en estado gaseoso es adsorbido en un electrodo de metal inerte como platino, se comporta eléctricamente de la misma manera que si fuera un electrodo metálico, teniendo una reacción reversible:



Como en la práctica se presentan muchas dificultades para prepararlo, se emplean otros estándares secundarios, siendo el más común el de calomel. Está compuesto por una cubierta metálica de mercurio con una delgada capa de calomel en contacto con una so-

lucida en equilibrio de Cloruro de Potasio saturada con Cloruro Negro. La conexión eléctrica con el Mercurio, se hace con un alambre de platino y hacia la solución exterior con un puente salino a través de fibra de asbesto, proyectada por un agujero pequesísimo situado en la base de la envoltura de vidrio.

El equilibrio en la media celda es:



El potencial de esta celda depende de la concentración del ión cloro en la solución, pero es independiente de otras concentraciones iónicas. A 25°C tiene un potencial de 0.2412 voltios.

#### Electrodo de Vidrio:

Este es el más usado para determinaciones de concentración de iones hidrógeno. El electrodo es usualmente Plata, Cloruro de platino en una solución de Acido Clorhídrico diluido, y se encuentra en una cámara sellada por la membrana de vidrio. Aunque el mecanismo por el cual se desarrolla el potencial en la membrana no se ha entendido cuantitativamente, dicha membrana puede representarse como una unión líquida, permeable solamente para los iones hidrógeno.

**P A R T E   E X P E R I M E N T A L**  
\*\*\*\*\*

- a) Sulfas estudiadas,
- b) Disolventes empleados,
- c) Aparato,
- d) Manejo del mismo.

**A.- Sulfas estudiadas.**— Las Sulfas sobre las que se experimentó, — fueron las siguientes:

Sulfadiazina,  
Sulfamerazina,  
Sulfametazina, y  
Sulfenilazida.

**B.- Disolventes empleados:** Una vez consultado el trabajo de López, se seleccionó la Acetona, que fué el disolvente con el que se observaron mejores resultados, puesto que los compuestos en estudio, al ser disueltos a la concentración adecuada, presentan una intensificación de su carácter ácido, que era precisamente lo que se buscaba.

Para completar nuestro estudio, tratamos de disolver — las Sulfas en otros disolventes que las indujeran también a comportarse como ácidos, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios. Dichos disolventes fueron:

Alcohol Metílico: Grado A. (S., marca — —  
"Harleco";  
Anhídrido Acético: Reactivo Analítico, — —  
marca "Merck";  
Ciclohexanona: Reactivo Analítico, marca — —  
"Eastman Kodak".

Se ensayaron diferentes soluciones de las sulfas disueltas en acetona, hasta encontrar una solución a la mayor concentración posible, e igual para todas ellas. Dicha concentración — — fué de 0.01 M.

Se preparó una solución de Nitrato de sodio, para lo cual se disolvió Sodio en Alcohol Metílico anhidro; se valoró esta,

solución con Acido Clorhídrico 0.01 N, en presencia de Rojo de Metilo y se ajustó su concentración a que fuera aproximadamente 0.01 M. El valor que dió por titulación fué 0.0102 M y con ella se trabajó.

Con esas soluciones se prepararon diferentes mezclas, en las que se neutralizó el 51.1, 61.2, 71.4, 81.6, 91.8, 93.84, 95.88, 97.92, 99.96 y 100.98% de la Sulfa, tomando en cada ocasión tres lecturas en el potenciómetro y sacando la media aritmética de estos tres valores. Con los resultados obtenidos, se trazaron curvas que hagan objetivo el comportamiento de las mezclas Sulfametóxido de Sodio.

Por otro lado, se compararon los valores de pH con los calculados a partir de la ecuación de Henderson Hasselbach, tomando como valor de  $pK_a$  tanto el obtenido por López, como el obtenido por nosotros al determinar el pH de la solución 0.01 M de cada sulfa.

C.- Aparato: El aparato empleado fué un potenciómetro de la casa Metrohm AG Herisau, tipo E 350 A, Modelo GB 4, Serie 15.

Su circuito está simplificado y descrito en el diagrama.

A la derecha está la unidad amplificadora por medio de un tubo especial de vacío  $T_1$ , que tiene la cualidad de no ser afectado por altas resistencias.

La fuerza electromotriz desarrollada por el electrodo de vidrio y el de calomel durante el uso del aparato, se encuentra antagonizada por una fuerza electromotriz que proviene de un potenciómetro de precisión a través de un alambre deslizable P. Cualquier señal de falta de balance en el circuito, se pasa a la rejilla del tubo  $T_1$  es observada como una deflexión en el miliamperímetro  $M_1$ , que indica el balance en el circuito del segundo tubo amplificador  $T_2$ .

El potenciómetro se ajusta hasta que el voltaje diferencial sea igual a cero. El disco del potenciómetro da entonces la lectura directamente en pH o en milivolts. El rodete  $R_1$  sirve para obtener el cero inicial del circuito amplificador y compensar los cambios que pueden ocurrir en las características del filamento.

to del tubo, en el voltaje de las baterías, etc. El reóstato  $R_2$  - que es el control grueso o fino, estandariza el voltaje del potenciómetro con referencia a una celda estándar Weston S C. Cuando se conectan  $SW_1$  y  $SW_2$ , se compensa la desigualdad de fuerza electromotriz entre la celda estándar y la rejilla del primer plano - amplificador. Hay también un compensador interno de temperatura,  $R_3$  que permite el ajuste de pH con respecto a la fuerza electromotriz para varias temperaturas del electrodo. Un ajuste de cero - con  $R_4$  sirve para compensar los cambios en el potencial de asimetría del electrodo de vidrio.

**D A T O S   T E C N I C O S**  
\*\*\*\*\*

Escala	0-14 pH
	500-0-500 mV
	0 - $\pm$ 1000 mV
Anchura de la Escala:	110 mm. aproximadamente
Divisiones de la Escala:	0.1 pH, 10 mV
Escala de Temperatura:	0-100°C
Grado de Estabilidad:	$\pm$ 15%
Dimensiones:	215.225.220 mm.
Voltaje:	110-125 y 220-240 V.
Peso:	5.7 Kg., incluyendo accesorios.

**ACCESORIOS ESTANDAR**  
\*\*\*\*\*

Una varilla de metal de 10 mm. de diámetro,

Un portaelectrodo de baquelita.

El aparato se encuentra equipado con un electrodo combinado tipo EA 120 X, cuyas características son las siguientes:

Presenta una membrana resistente a los cambios bruscos, su escala de pH va de 0 a 11, desde 10 a 100°C, y tiene una resistencia de aproximadamente 400 Megohm a 20°C.

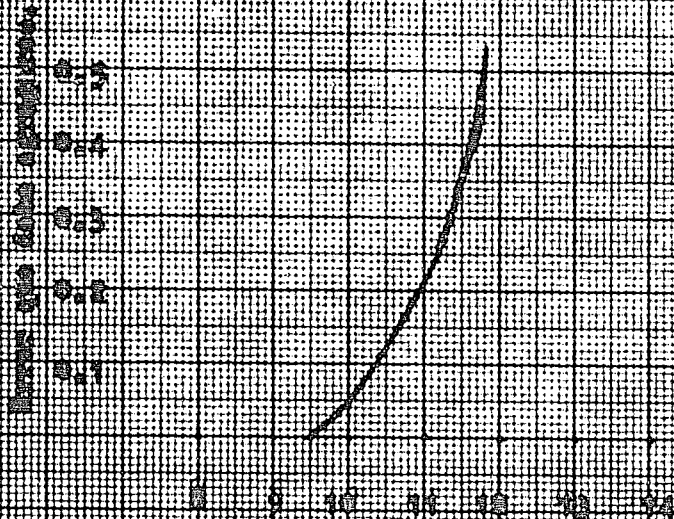
El electrodo se conserva en solución saturada de Cloruro de Potasio.

Cuando se realicen mediciones en soluciones alcalinas, deberá esperarse hasta alcanzar la lectura más alta. Esto máxime -



deberá esperarse hasta alcanzar la lectura más alta. Este máximo depende de la temperatura y se debe corregir tal y como se indica en la Curva de Corrección para error alcalino de 1.0 n  $\text{Na}^+$ .

DATA PARA SERVO REGULADO,



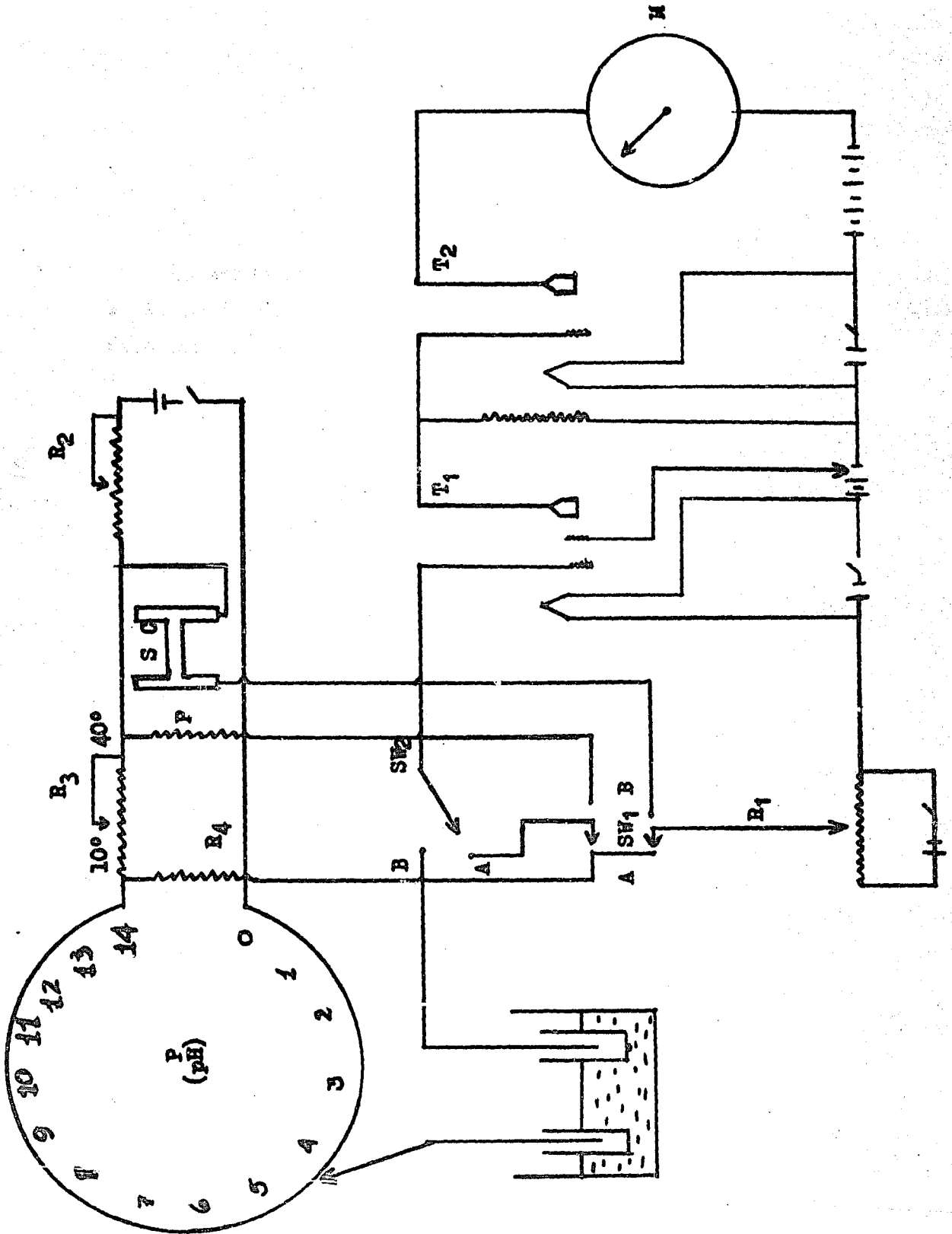


DIAGRAMA DEL POTENCIOMETRO.

D.- Manejo del Aparato: Cuando el potenciómetro se encuentra aún -- apagado, se ajusta la escala en el punto -- central correspondiente al "0", tanto para -- la escala de pH, como para la de mV. Este -- ajuste se realiza con el botón No. 4. Así -- mismo, se quita el tapón de goma que obtura -- la cavidad llena de Cloruro de Potasio del -- Electrodo de referencia.

La temperatura se calibra con el botón No. 6, colocándolo a la temperatura que se desee trabajar; el botón No. 5 se coloca en la posición "0" para pH; una vez hecho esto, se enciende el aparato con el interruptor No. 1, con lo cual encenderá también la luz piloto No. 2. Se calienta entonces el potenciómetro durante unos 5 a 10 minutos.

Entre las determinaciones, ya sea para lavar los electrodos, para secarlos, etc. y antes de apagar el aparato, el botón No. 5 debe permanecer en la posición "0" para pH.

Una vez que se ha calentado el potenciómetro, se sumerge el electrodo en la solución amortiguadora de pH 7 y se ajusta a 0 con el botón No. 11, teniendo el botón No. 5 en cero. Después se pasa a "M" para pH y se ajusta de nuevo con el botón No. 7 a 7. Esta operación de ajuste de cero y siete se repetirá varias veces, -- hasta que no varíe. Con objeto de checar la calibración del aparato, se hará la misma operación con varias de diferente pH, ajustando el botón No. 7 al valor de la solución que se utilice,

Ahora ya se pueda leer el problema. Se lavan los electrodos con agua destilada, se secan con un papel absorbente y se introducen en un recipiente que contenga el líquido problema. Luego se cambia la posición del botón No. 5 a "M" para pH y se lee -- el valor del mismo en la escala central.

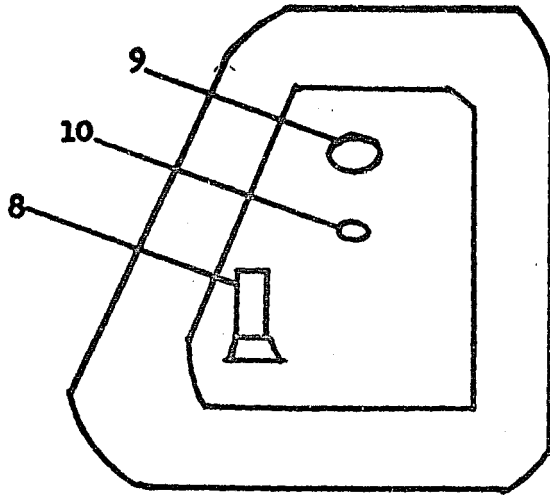
Después de utilizar el aparato durante unos diez minutos, es conveniente recheckar el ajuste nuevamente, con cualquiera de las soluciones amortiguadoras.

Entre cada cambio de solución problema, se lavan perfectamente los electrodos, con agua destilada y se secan con papel absorbente.

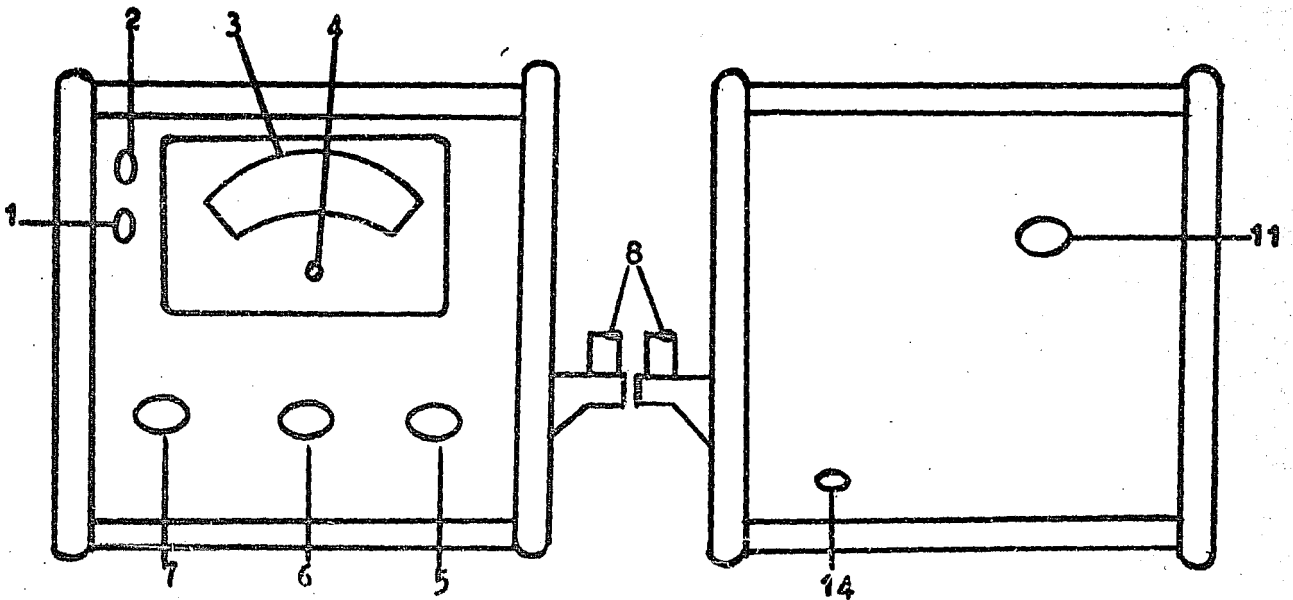
Al terminar las lecturas, se deberá asegurar de que el,

botón No. 5 se encuentre en la posición de "0" para pH antes de proceder a desconectar el interruptor No. 1. Se apaga el aparato, se desconectan los electrodos y se obtura con el tapón de goma, conservándose en un recipiente con solución saturada de Cloruro de Potasio, para poder usarlo de inmediato si así se requiere.

POTENCIOMETRO

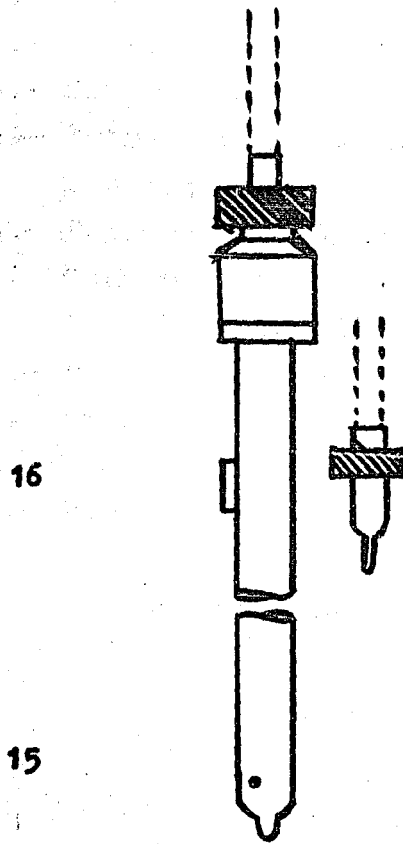


VISTA LATERAL.



VISTA ANTERIOR.

VISTA POSTERIOR.



**ELECTRODO COMBINADO**

- 1.- Interruptor principal,
- 2.- Luz piloto,
- 3.- Indicador,
- 4.- Botón ajustador,
- 5.- Interruptor de medición,
- 6.- Compensador de temperatura,
- 7.- Control de voltaje,
- 8.- Soporte para el electrodo,
- 9.- Entrada del electrodo combinado de calomel y vidrio, o del Electrodo indicador,
- 10.- Entrada del Electrodo de referencia,
- 11.- Control para fijar el "0",
- 12.- Fusible para 220-240 volts,
- 13.- Fusible para 110-125 volts,
- 14.- Enchufe,
- 15.- Diafragma,
- 16.- Tapón obturador.

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=



## RESULTADOS OBTENIDOS

En las tablas Nos. 1, 2, 3 y 4 y en las gráficas I, II, III y IV, se expresan los resultados obtenidos de Sulfanilamida, Sulfadiazina, Sulfamerazina y Sulfametazina, respectivamente.

En las tablas Nos. 5, 6, 7 y 8 y en las gráficas V, VI, VII y VIII, se expresan las diferencias entre los valores de pH calculados de la ecuación de Henderson Hasselbach y los que se obtuvieron por nosotros.

En las tablas Nos. 9, 10, 11 y 12 y en las gráficas IX, X, XI y XII, se expresan los valores de pKa calculados a partir de los valores de pH obtenidos.

En la tabla No. 13 y en la gráfica No. XIII, se expresan los resultados obtenidos al hacer la prueba en blanco.

T A B L A No. 1

Ml. de Sulfanilamida 0.01 N.	Ml. de Metóxido de Sodio 0.0102 N.	Concentra- ción:	1a. Lectura:	2a. Lectura:	3a. Lectura:	Artimética
10	0	- - -	3.20	3.35	3.45	3.33
10	5.0	51.10 %	7.50	7.52	7.52	7.51
10	6.0	61.20 %	7.62	7.60	7.58	7.60
10	7.0	71.40 %	7.80	7.75	7.78	7.77
10	8.0	81.60 %	7.92	7.90	7.86	7.89
10	8.0	91.80 %	8.00	7.98	7.98	7.98
10	9.2	93.84 %	8.08	8.05	8.05	8.06
10	9.4	95.88 %	8.12	8.15	8.12	8.13
10	9.6	97.92 %	8.15	8.18	8.12	8.15
10	9.8	99.96 %	8.18	8.20	8.18	8.18
10	9.9	100.98 %	8.20	8.22	8.20	8.20
0	10.0	- - -	10.25	10.25	10.24	10.25

T A B L A No. 2

Ml. de Sulfanilamida 0.01 N.	Ml. de Metóxido de Sodio 0.0102 N.	Concentra- ción:	1a. Lectura	2a. Lectura	3a. Lectura	Media Aritmética
10	0	- - -	7.82	7.80	7.88	7.83
10	5.0	51.10 %	9.70	9.68	9.65	9.67
10	6.0	61.20 %	9.82	9.80	9.80	9.80
10	7.0	71.40 %	9.94	9.95	9.95	9.95
10	8.0	81.60 %	10.0	10.08	10.05	10.04
10	9.0	91.80 %	10.12	10.12	10.10	10.11
10	9.2	93.84 %	10.18	10.15	10.18	10.17
10	9.4	95.88 %	10.20	10.20	10.25	10.21
10	9.6	97.92 %	10.28	10.25	10.28	10.27
10	9.8	99.96 %	10.35	10.30	10.32	10.32
10	9.9	100.98 %	10.40	10.38	10.40	10.37
0	10.0	- - -	10.25	10.25	10.25	10.25

- 23 -

T A B L A No. 3

ml. de Sulfametazina 0.01 N.	ml. de Metóxido de Sodio de 0.0102 N	Concentra- ción:	1a. Lectura:	2a. Lectura:	3a. Lectura:	Media Aritmética
10	0	- - -	6.93	6.98	7.00	6.93
10	5.0	51.10 %	9.35	9.38	9.40	9.37
10	6.0	61.20 %	9.45	9.42	9.46	9.44
10	7.0	71.40 %	9.68	9.65	9.68	9.67
10	8.0	81.60 %	9.75	9.72	9.80	9.75
10	9.0	91.80 %	9.90	9.90	9.95	9.91
10	9.2	93.84 %	10.05	10.08	10.08	10.07
10	9.4	95.88 %	10.18	10.15	10.18	10.17
10	9.6	97.92 %	10.24	10.20	10.25	10.23
10	9.8	99.96 %	10.30	10.25	10.28	10.27
10	9.9	100.98 %	10.32	10.28	10.30	10.30
0	10.0	- - -	10.25	10.25	10.25	100.25

T A B L A No. 4

ml. de Sulfametazina 0.01 N	ml. de Nitrato de Sodio 0.0102 N	Concentra ción	1a. Lecturas	2a. Lecturas	3a. Lecturas	Media Arbitraria
10	0.0	- - -	3.90	3.86	3.85	3.87
10	5.0	51.10 %	7.50	7.48	7.52	7.50
10	6.0	61.20 %	7.60	7.65	7.64	7.63
10	7.0	71.40 %	7.75	7.78	7.75	7.76
10	8.0	81.60 %	7.90	7.95	7.88	7.91
10	9.0	91.80 %	8.10	8.05	7.95	8.03
10	9.2	93.84 %	8.15	8.10	8.05	8.10
10	9.4	95.88 %	8.18	8.18	8.12	8.16
10	9.6	97.92 %	8.20	8.22	8.20	8.20
10	9.8	99.96 %	8.22	8.28	8.26	8.25
10	9.9	100.98 %	8.25	8.30	8.28	8.27
0	10.0	- - -	10.25	10.25	10.25	10.25

- 27 -

T A B L A No. 5

S U L F A N I L A M I D A

<u>Concentración</u>	<u>pH</u>	<u>pH calculado por ecuación de H.H.</u>	<u>Diferencia</u>
51.10 %	7.51	4.64	2.87
61.20 %	7.60	4.84	2.76
71.40 %	7.77	5.02	2.75
81.60 %	7.89	5.41	2.48
91.80 %	7.98	5.71	2.27
93.84 %	8.06	5.85	2.21
95.88 %	8.13	6.03	2.10
97.92 %	8.15	6.33	1.82
99.96 %	8.18	8.05	0.13

T A B L A No. 6

S U L F A D I A Z I N A

<u>Concentración</u>	<u>pH</u>	<u>pH calculado por ecuación de H.H.</u>	<u>Diferencia</u>
51.10 %	9.67	13.68	-4.01
61.20 %	9.80	13.86	-4.06
71.40 %	9.94	14.02	-4.08
81.60 %	10.04	14.40	-4.37
91.80 %	10.11	14.71	-4.60
93.84 %	10.17	14.85	-4.68
95.88 %	10.21	15.03	-4.82
97.92 %	10.27	15.33	-5.06
99.96 %	10.32	17.06	-6.74

T A B L A No. 7

S U L F A M E R A Z I N A

<u>Concentración</u>	<u>pH</u>	<u>pH calculado por ecuación de H.H.</u>	<u>Diferencia</u>
51.10 %	9.37	11.88	-2.51
61.20 %	9.44	12.06	-2.62
71.40 %	9.67	12.22	-2.55
81.60 %	9.75	12.61	-2.86
91.80 %	9.91	12.91	-3.00
93.84 %	10.07	13.05	-2.98
95.88 %	10.17	13.23	-3.06
97.92 %	10.23	13.53	-3.30
99.96 %	10.27	15.26	-4.99

T A B L A No. 8  
S U L F A M E T A Z I N A

Concentración	pH	calculado por ecuación de H.H.	Diferencia
51.10 %	7.50	5.76	1.84
61.20 %	7.63	5.94	1.69
71.40 %	7.76	6.10	1.66
81.60 %	7.91	6.49	1.42
91.80 %	8.03	6.79	1.24
93.84 %	8.10	6.94	1.16
95.88 %	8.16	7.11	1.05
97.92 %	8.20	7.41	0.81
99.96 %	8.25	9.14	-0.89

T A B L A No. 9

Sulfanilamida 0.01 N	Metóxido de Sodio 0.0102 N	Concentración	pKa
10 ml.	0 ml.	---	4.66
10 ml.	5 ml.	51.10 %	7.49
10 ml.	6 ml.	61.20 %	7.40
10 ml.	7 ml.	71.40 %	7.41
10 ml.	8 ml.	81.60 %	7.14
10 ml.	9 ml.	91.80 %	6.93
10 ml.	9.2 ml.	93.84 %	6.88
10 ml.	9.4 ml.	95.88 %	6.76
10 ml.	9.6 ml.	97.92 %	6.48
10 ml.	9.8 ml.	99.96 %	4.78

T A B L A No. 10

<u>Sulfadiazina</u> <u>0.01 M</u>	<u>Metóxido de</u> <u>Sodio 0.0102 M</u>	<u>Concentración</u>	<u>pKa</u>
10 ml.	0 ml.	- - - -	13.66
10 ml.	5 ml.	51.10 %	9.65
10 ml.	6 ml.	61.20 %	9.60
10 ml.	7 ml.	71.40 %	9.59
10 ml.	8 ml.	81.60 %	9.26
10 ml.	9 ml.	91.80 %	9.06
10 ml.	9.2 ml.	93.84 %	8.98
10 ml.	9.4 ml.	95.88 %	8.84
10 ml.	9.6 ml.	97.92 %	8.60
10 ml.	9.8 ml.	99.96 %	6.92

=====

T A B L A No. 11

<u>Sulfamerazina</u> <u>0.01 M</u>	<u>Metóxido de</u> <u>Sodio 0.0102 M</u>	<u>Concentración</u>	<u>pKa</u>
10 ml.	0 ml.	- - - -	11.86
10 ml.	5 ml.	51.10 %	9.35
10 ml.	6 ml.	61.20 %	9.24
10 ml.	7 ml.	71.40 %	9.31
10 ml.	8 ml.	81.60 %	9.00
10 ml.	9 ml.	91.80 %	8.86
10 ml.	9.2 ml.	93.84 %	8.88
10 ml.	9.4 ml.	95.88 %	8.80
10 ml.	9.6 ml.	97.92 %	8.56
10 ml.	9.8 ml.	99.96 %	6.87

=====



T A B L A No. 12

<u>Sulfametazina</u> <u>0.01 M</u>	<u>Metóxido de</u> <u>Sodio 0.0102 N.</u>	<u>Concentración</u>	<u>pKa</u>
10 ml.	0 ml.	- - - -	5.74
10 ml.	5 ml.	51.10 %	7.48
10 ml.	6 ml.	61.20 %	7.43
10 ml.	7 ml.	71.40 %	7.40
10 ml.	8 ml.	81.60 %	7.16
10 ml.	9 ml.	91.80 %	6.98
10 ml.	9.2 ml.	93.84 %	6.91
10 ml.	9.4 ml.	95.88 %	6.79
10 ml.	9.6 ml.	97.92 %	6.53
10 ml.	9.8 ml.	99.96 %	4.85

=====

T A B L A No. 13

<u>Acetona</u>	<u>Alcohol Metílico</u>	<u>Concentración</u>	<u>pH a 20 C</u>
10 ml.	0 ml.	- - - -	5.45
10 ml.	5 ml.	50 %	5.30
10 ml.	6 ml.	60 %	5.25
10 ml.	7 ml.	70 %	5.15
10 ml.	8 ml.	80 %	5.08
10 ml.	9 ml.	90 %	5.00
10 ml.	9.2 ml.	92 %	4.95
10 ml.	9.4 ml.	94 %	4.88
10 ml.	9.6 ml.	96 %	4.80
10 ml.	9.8 ml.	98 %	4.76
10 ml.	9.9 ml.	99 %	4.72
0 ml.	10.0 ml.	- - - -	6.10

=====

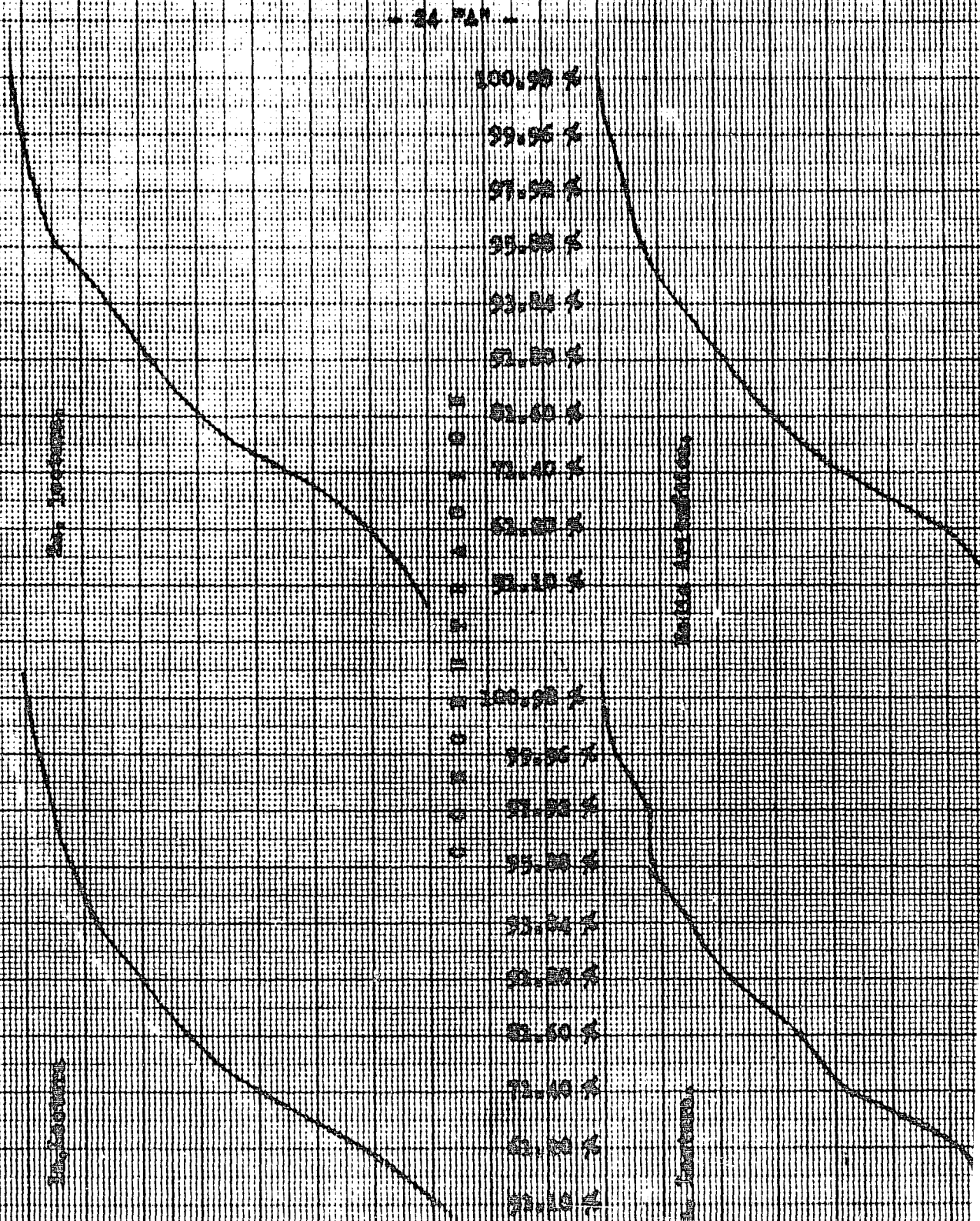
GRUPO 10

SEPTIEMBRE DE 1958 - 1. MEDIO DI BARRIO A. CURZ. II

7E  
8E  
9E  
10E  
11E  
12E  
13E  
14E  
15E

10.00000

10.00000



10.00000  
9.90000  
9.80000  
9.70000  
9.60000  
9.50000  
9.40000  
9.30000  
9.20000  
9.10000  
9.00000  
8.90000  
8.80000  
8.70000  
8.60000  
8.50000  
8.40000  
8.30000  
8.20000  
8.10000  
8.00000  
7.90000  
7.80000  
7.70000  
7.60000  
7.50000  
7.40000  
7.30000  
7.20000  
7.10000  
7.00000

100.000  
99.800  
99.600  
99.400  
99.200  
99.000  
98.800  
98.600  
98.400  
98.200  
98.000  
97.800  
97.600  
97.400  
97.200  
97.000  
96.800  
96.600  
96.400  
96.200  
96.000  
95.800  
95.600  
95.400  
95.200  
95.000  
94.800  
94.600  
94.400  
94.200  
94.000  
93.800  
93.600  
93.400  
93.200  
93.000  
92.800  
92.600  
92.400  
92.200  
92.000  
91.800  
91.600  
91.400  
91.200  
91.000  
90.800  
90.600  
90.400  
90.200  
90.000  
89.800  
89.600  
89.400  
89.200  
89.000  
88.800  
88.600  
88.400  
88.200  
88.000  
87.800  
87.600  
87.400  
87.200  
87.000  
86.800  
86.600  
86.400  
86.200  
86.000  
85.800  
85.600  
85.400  
85.200  
85.000  
84.800  
84.600  
84.400  
84.200  
84.000  
83.800  
83.600  
83.400  
83.200  
83.000  
82.800  
82.600  
82.400  
82.200  
82.000  
81.800  
81.600  
81.400  
81.200  
81.000  
80.800  
80.600  
80.400  
80.200  
80.000  
79.800  
79.600  
79.400  
79.200  
79.000  
78.800  
78.600  
78.400  
78.200  
78.000  
77.800  
77.600  
77.400  
77.200  
77.000  
76.800  
76.600  
76.400  
76.200  
76.000  
75.800  
75.600  
75.400  
75.200  
75.000  
74.800  
74.600  
74.400  
74.200  
74.000  
73.800  
73.600  
73.400  
73.200  
73.000  
72.800  
72.600  
72.400  
72.200  
72.000  
71.800  
71.600  
71.400  
71.200  
71.000  
70.800  
70.600  
70.400  
70.200  
70.000  
69.800  
69.600  
69.400  
69.200  
69.000  
68.800  
68.600  
68.400  
68.200  
68.000  
67.800  
67.600  
67.400  
67.200  
67.000  
66.800  
66.600  
66.400  
66.200  
66.000  
65.800  
65.600  
65.400  
65.200  
65.000  
64.800  
64.600  
64.400  
64.200  
64.000  
63.800  
63.600  
63.400  
63.200  
63.000  
62.800  
62.600  
62.400  
62.200  
62.000  
61.800  
61.600  
61.400  
61.200  
61.000  
60.800  
60.600  
60.400  
60.200  
60.000  
59.800  
59.600  
59.400  
59.200  
59.000  
58.800  
58.600  
58.400  
58.200  
58.000  
57.800  
57.600  
57.400  
57.200  
57.000  
56.800  
56.600  
56.400  
56.200  
56.000  
55.800  
55.600  
55.400  
55.200  
55.000  
54.800  
54.600  
54.400  
54.200  
54.000  
53.800  
53.600  
53.400  
53.200  
53.000  
52.800  
52.600  
52.400  
52.200  
52.000  
51.800  
51.600  
51.400  
51.200  
51.000  
50.800  
50.600  
50.400  
50.200  
50.000  
49.800  
49.600  
49.400  
49.200  
49.000  
48.800  
48.600  
48.400  
48.200  
48.000  
47.800  
47.600  
47.400  
47.200  
47.000  
46.800  
46.600  
46.400  
46.200  
46.000  
45.800  
45.600  
45.400  
45.200  
45.000  
44.800  
44.600  
44.400  
44.200  
44.000  
43.800  
43.600  
43.400  
43.200  
43.000  
42.800  
42.600  
42.400  
42.200  
42.000  
41.800  
41.600  
41.400  
41.200  
41.000  
40.800  
40.600  
40.400  
40.200  
40.000  
39.800  
39.600  
39.400  
39.200  
39.000  
38.800  
38.600  
38.400  
38.200  
38.000  
37.800  
37.600  
37.400  
37.200  
37.000  
36.800  
36.600  
36.400  
36.200  
36.000  
35.800  
35.600  
35.400  
35.200  
35.000  
34.800  
34.600  
34.400  
34.200  
34.000  
33.800  
33.600  
33.400  
33.200  
33.000  
32.800  
32.600  
32.400  
32.200  
32.000  
31.800  
31.600  
31.400  
31.200  
31.000  
30.800  
30.600  
30.400  
30.200  
30.000  
29.800  
29.600  
29.400  
29.200  
29.000  
28.800  
28.600  
28.400  
28.200  
28.000  
27.800  
27.600  
27.400  
27.200  
27.000  
26.800  
26.600  
26.400  
26.200  
26.000  
25.800  
25.600  
25.400  
25.200  
25.000  
24.800  
24.600  
24.400  
24.200  
24.000  
23.800  
23.600  
23.400  
23.200  
23.000  
22.800  
22.600  
22.400  
22.200  
22.000  
21.800  
21.600  
21.400  
21.200  
21.000  
20.800  
20.600  
20.400  
20.200  
20.000  
19.800  
19.600  
19.400  
19.200  
19.000  
18.800  
18.600  
18.400  
18.200  
18.000  
17.800  
17.600  
17.400  
17.200  
17.000  
16.800  
16.600  
16.400  
16.200  
16.000  
15.800  
15.600  
15.400  
15.200  
15.000  
14.800  
14.600  
14.400  
14.200  
14.000  
13.800  
13.600  
13.400  
13.200  
13.000  
12.800  
12.600  
12.400  
12.200  
12.000  
11.800  
11.600  
11.400  
11.200  
11.000  
10.800  
10.600  
10.400  
10.200  
10.000  
9.800  
9.600  
9.400  
9.200  
9.000  
8.800  
8.600  
8.400  
8.200  
8.000  
7.800  
7.600  
7.400  
7.200  
7.000

10.00000

10.00000

2d. London.

GRANTON No. II  
SOCIETY OF THE  
SOCIETY OF THE  
SOCIETY OF THE

London

10 Feb 1891.

10 Feb 1891.

1005 1003 1002 1001 1000 999 998 997 996 995 994 993 992 991 990 989 988 987 986 985 984 983 982 981 980 979 978 977 976 975 974 973 972 971 970 969 968 967 966 965 964 963 962 961 960 959 958 957 956 955 954 953 952 951 950 949 948 947 946 945 944 943 942 941 940 939 938 937 936 935 934 933 932 931 930 929 928 927 926 925 924 923 922 921 920 919 918 917 916 915 914 913 912 911 910 909 908 907 906 905 904 903 902 901 900 899 898 897 896 895 894 893 892 891 890 889 888 887 886 885 884 883 882 881 880 879 878 877 876 875 874 873 872 871 870 869 868 867 866 865 864 863 862 861 860 859 858 857 856 855 854 853 852 851 850 849 848 847 846 845 844 843 842 841 840 839 838 837 836 835 834 833 832 831 830 829 828 827 826 825 824 823 822 821 820 819 818 817 816 815 814 813 812 811 810 809 808 807 806 805 804 803 802 801 800 799 798 797 796 795 794 793 792 791 790 789 788 787 786 785 784 783 782 781 780 779 778 777 776 775 774 773 772 771 770 769 768 767 766 765 764 763 762 761 760 759 758 757 756 755 754 753 752 751 750 749 748 747 746 745 744 743 742 741 740 739 738 737 736 735 734 733 732 731 730 729 728 727 726 725 724 723 722 721 720 719 718 717 716 715 714 713 712 711 710 709 708 707 706 705 704 703 702 701 700 699 698 697 696 695 694 693 692 691 690 689 688 687 686 685 684 683 682 681 680 679 678 677 676 675 674 673 672 671 670 669 668 667 666 665 664 663 662 661 660 659 658 657 656 655 654 653 652 651 650 649 648 647 646 645 644 643 642 641 640 639 638 637 636 635 634 633 632 631 630 629 628 627 626 625 624 623 622 621 620 619 618 617 616 615 614 613 612 611 610 609 608 607 606 605 604 603 602 601 600 599 598 597 596 595 594 593 592 591 590 589 588 587 586 585 584 583 582 581 580 579 578 577 576 575 574 573 572 571 570 569 568 567 566 565 564 563 562 561 560 559 558 557 556 555 554 553 552 551 550 549 548 547 546 545 544 543 542 541 540 539 538 537 536 535 534 533 532 531 530 529 528 527 526 525 524 523 522 521 520 519 518 517 516 515 514 513 512 511 510 509 508 507 506 505 504 503 502 501 500 499 498 497 496 495 494 493 492 491 490 489 488 487 486 485 484 483 482 481 480 479 478 477 476 475 474 473 472 471 470 469 468 467 466 465 464 463 462 461 460 459 458 457 456 455 454 453 452 451 450 449 448 447 446 445 444 443 442 441 440 439 438 437 436 435 434 433 432 431 430 429 428 427 426 425 424 423 422 421 420 419 418 417 416 415 414 413 412 411 410 409 408 407 406 405 404 403 402 401 400 399 398 397 396 395 394 393 392 391 390 389 388 387 386 385 384 383 382 381 380 379 378 377 376 375 374 373 372 371 370 369 368 367 366 365 364 363 362 361 360 359 358 357 356 355 354 353 352 351 350 349 348 347 346 345 344 343 342 341 340 339 338 337 336 335 334 333 332 331 330 329 328 327 326 325 324 323 322 321 320 319 318 317 316 315 314 313 312 311 310 309 308 307 306 305 304 303 302 301 300 299 298 297 296 295 294 293 292 291 290 289 288 287 286 285 284 283 282 281 280 279 278 277 276 275 274 273 272 271 270 269 268 267 266 265 264 263 262 261 260 259 258 257 256 255 254 253 252 251 250 249 248 247 246 245 244 243 242 241 240 239 238 237 236 235 234 233 232 231 230 229 228 227 226 225 224 223 222 221 220 219 218 217 216 215 214 213 212 211 210 209 208 207 206 205 204 203 202 201 200 199 198 197 196 195 194 193 192 191 190 189 188 187 186 185 184 183 182 181 180 179 178 177 176 175 174 173 172 171 170 169 168 167 166 165 164 163 162 161 160 159 158 157 156 155 154 153 152 151 150 149 148 147 146 145 144 143 142 141 140 139 138 137 136 135 134 133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 121 120 119 118 117 116 115 114 113 112 111 110 109 108 107 106 105 104 103 102 101 100 99 98 97 96 95 94 93 92 91 90 89 88 87 86 85 84 83 82 81 80 79 78 77 76 75 74 73 72 71 70 69 68 67 66 65 64 63 62 61 60 59 58 57 56 55 54 53 52 51 50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

100.98 %  
99.96 %  
97.92 %  
95.88 %  
93.84 %  
91.80 %  
89.76 %  
87.72 %  
85.68 %  
83.64 %  
81.60 %  
79.56 %

100.98 %  
99.96 %  
97.92 %  
95.88 %  
93.84 %  
91.80 %  
89.76 %  
87.72 %  
85.68 %  
83.64 %  
81.60 %  
79.56 %

SULFATERAZIA IN IONOSFERA E MISCELEGGIO DI SOSTANZE B. 1017 H.

10.1

10.2

10.3

10.4

10.5

10.6

10.7

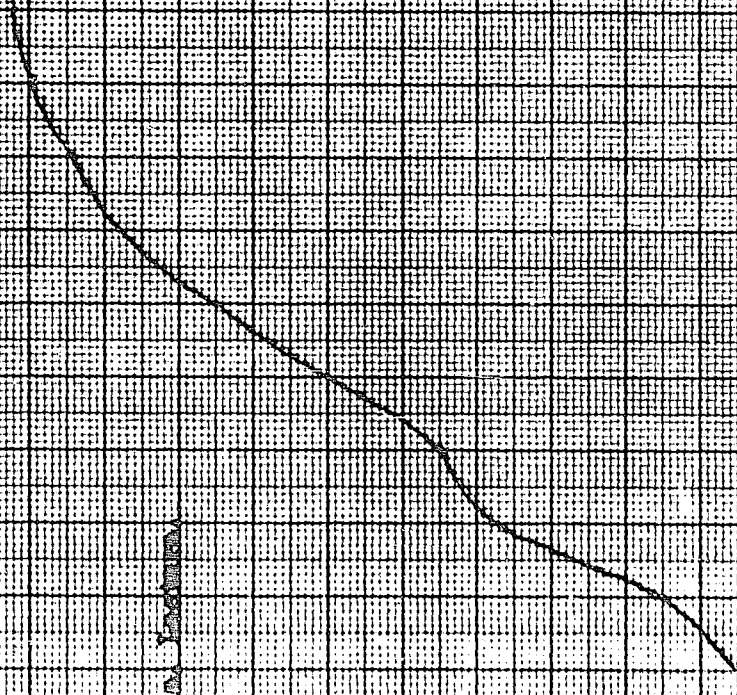
10.8

10.9

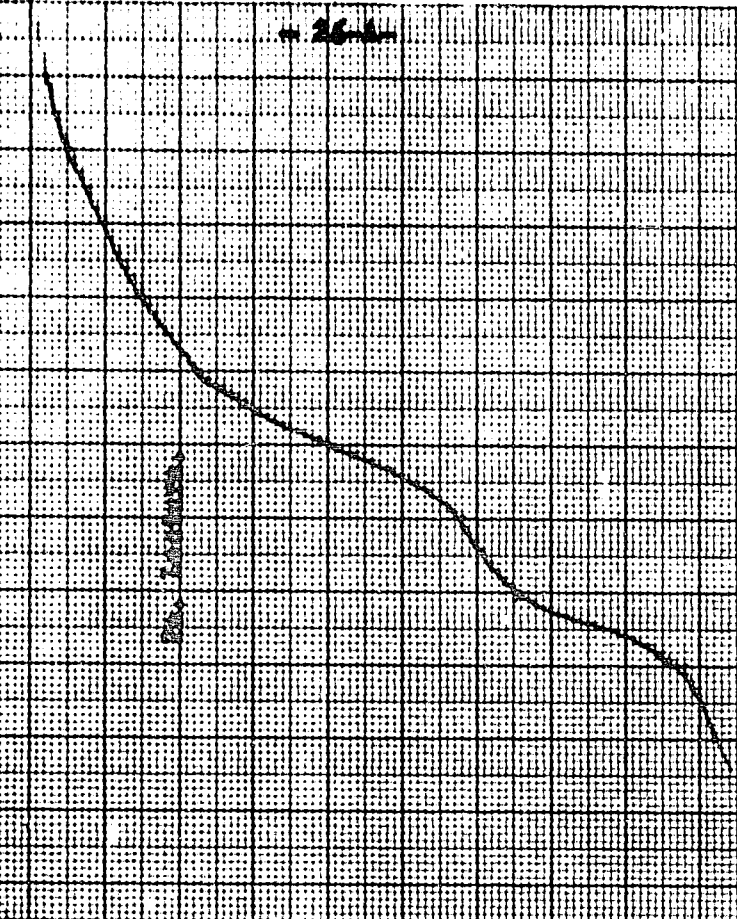
11.0

11.1

11.2



100.98 %  
 99.96 %  
 97.92 %  
 95.88 %  
 93.84 %  
 91.80 %  
 89.76 %  
 87.72 %  
 85.68 %  
 83.64 %  
 81.60 %  
 79.56 %  
 77.52 %  
 75.48 %  
 73.44 %  
 71.40 %  
 69.36 %  
 67.32 %  
 65.28 %  
 63.24 %  
 61.20 %  
 59.16 %  
 57.12 %  
 55.08 %  
 53.04 %  
 51.00 %  
 48.96 %  
 46.92 %  
 44.88 %  
 42.84 %  
 40.80 %  
 38.76 %  
 36.72 %  
 34.68 %  
 32.64 %  
 30.60 %  
 28.56 %  
 26.52 %  
 24.48 %  
 22.44 %  
 20.40 %  
 18.36 %  
 16.32 %  
 14.28 %  
 12.24 %  
 10.20 %  
 8.16 %  
 6.12 %  
 4.08 %  
 2.04 %  
 0.00 %



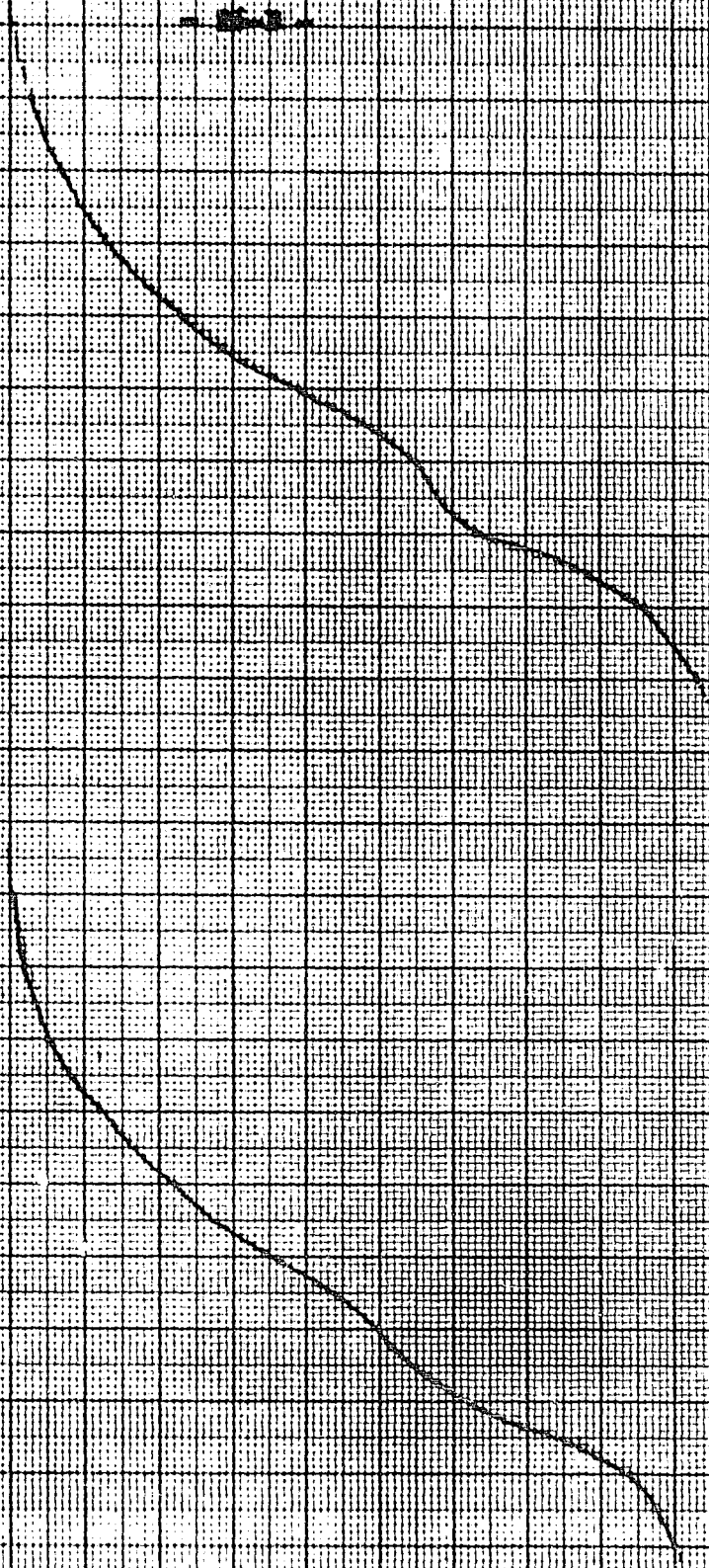
100.98 %  
 99.96 %  
 97.92 %  
 95.88 %  
 93.84 %  
 91.80 %  
 89.76 %  
 87.72 %  
 85.68 %  
 83.64 %  
 81.60 %  
 79.56 %  
 77.52 %  
 75.48 %  
 73.44 %  
 71.40 %  
 69.36 %  
 67.32 %  
 65.28 %  
 63.24 %  
 61.20 %  
 59.16 %  
 57.12 %  
 55.08 %  
 53.04 %  
 51.00 %  
 48.96 %  
 46.92 %  
 44.88 %  
 42.84 %  
 40.80 %  
 38.76 %  
 36.72 %  
 34.68 %  
 32.64 %  
 30.60 %  
 28.56 %  
 26.52 %  
 24.48 %  
 22.44 %  
 20.40 %  
 18.36 %  
 16.32 %  
 14.28 %  
 12.24 %  
 10.20 %  
 8.16 %  
 6.12 %  
 4.08 %  
 2.04 %  
 0.00 %

10.1

**REPORT NO. 11**  
**STABILITY OF SANDS & GRAVELS IN TESTS**  
**IN 1910-1911**

100  
 90  
 80  
 70  
 60  
 50  
 40  
 30  
 20  
 10  
 0

100-98 %  
 99-96 %  
 97-92 %  
 95-88 %  
 93-84 %  
 91-80 %  
 89-60 %  
 87-48 %  
 85-20 %



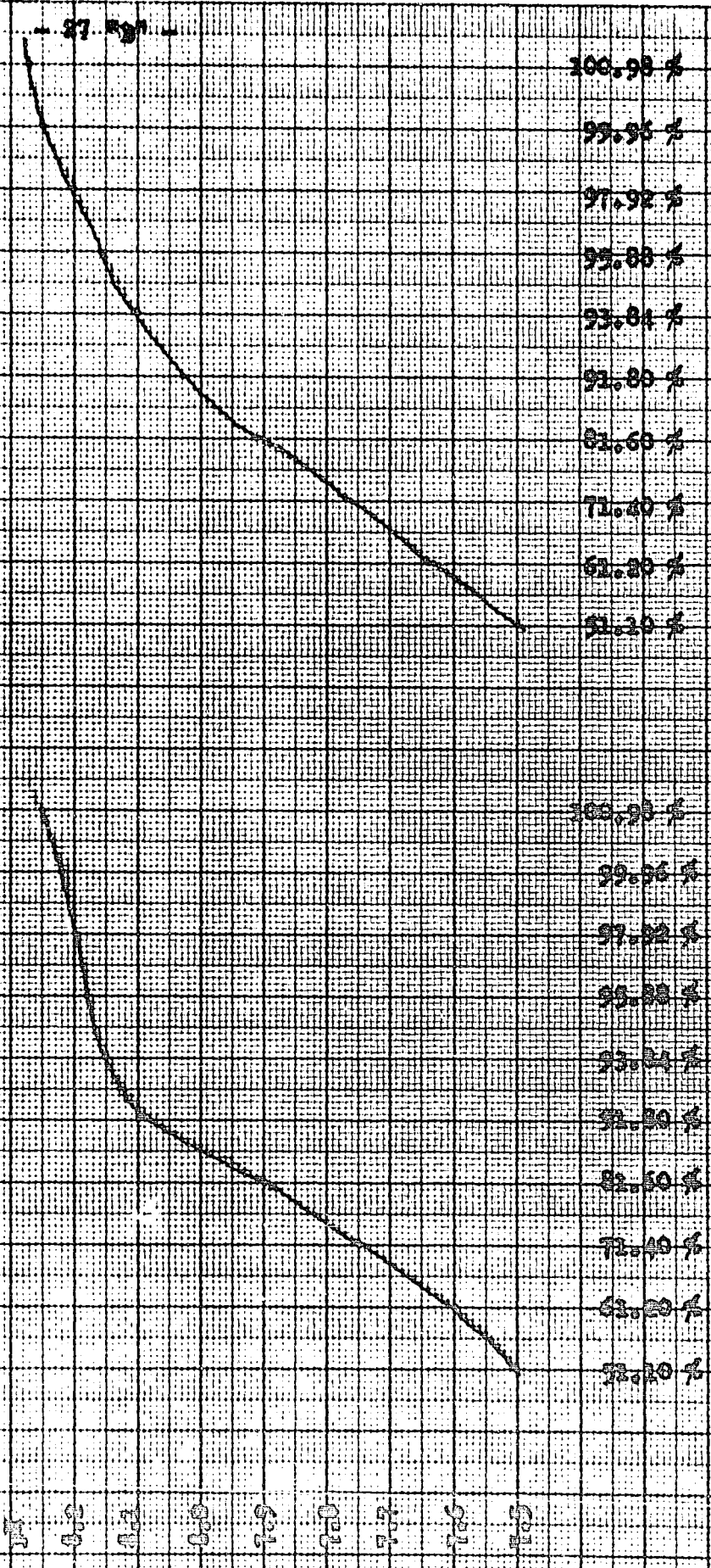


THE RATIO OF STRESS TO STRAIN IN THE RANGE OF ELASTICITY

OF THE MATERIALS

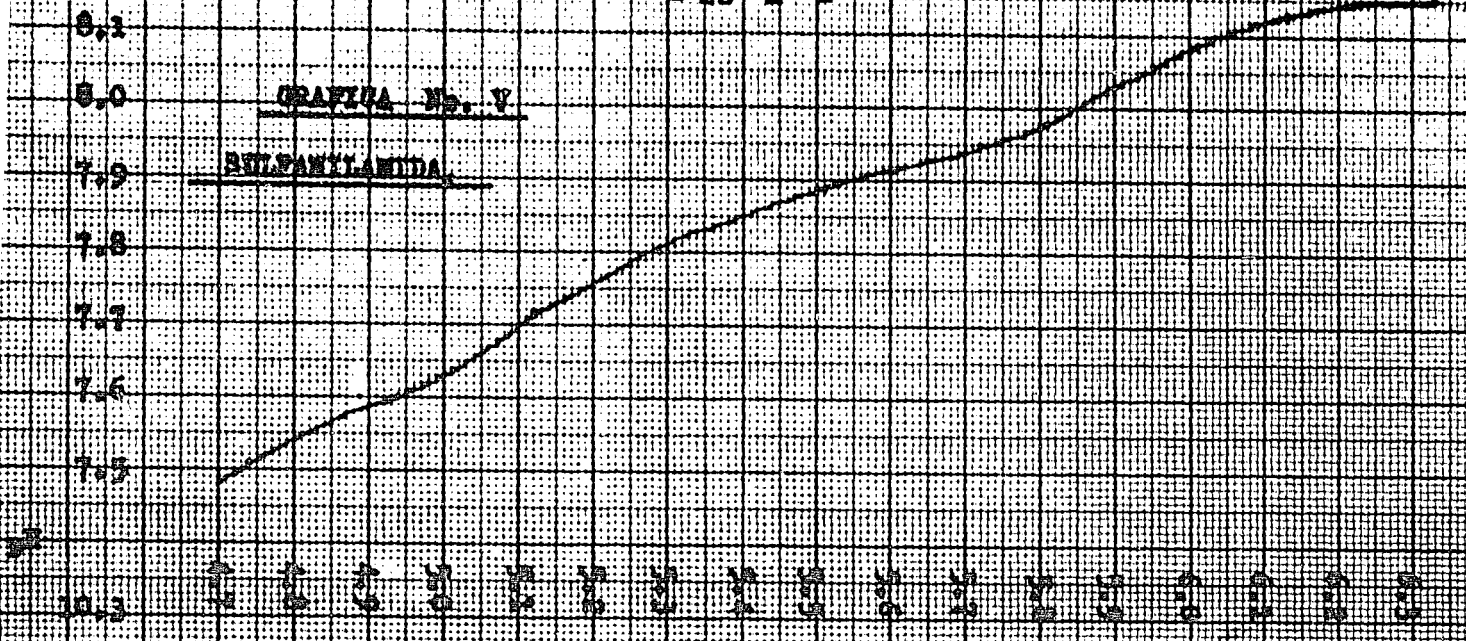
STAINLESS STEEL

ALUMINUM



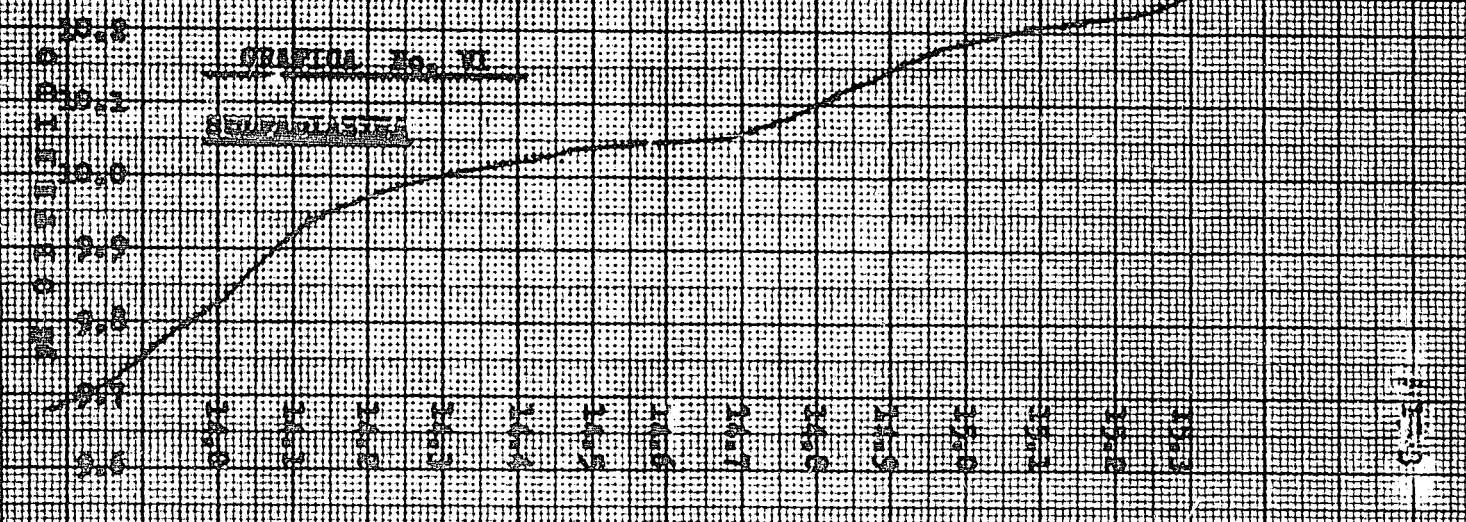
GRAFICA No. V

BITUMENLANDIDA



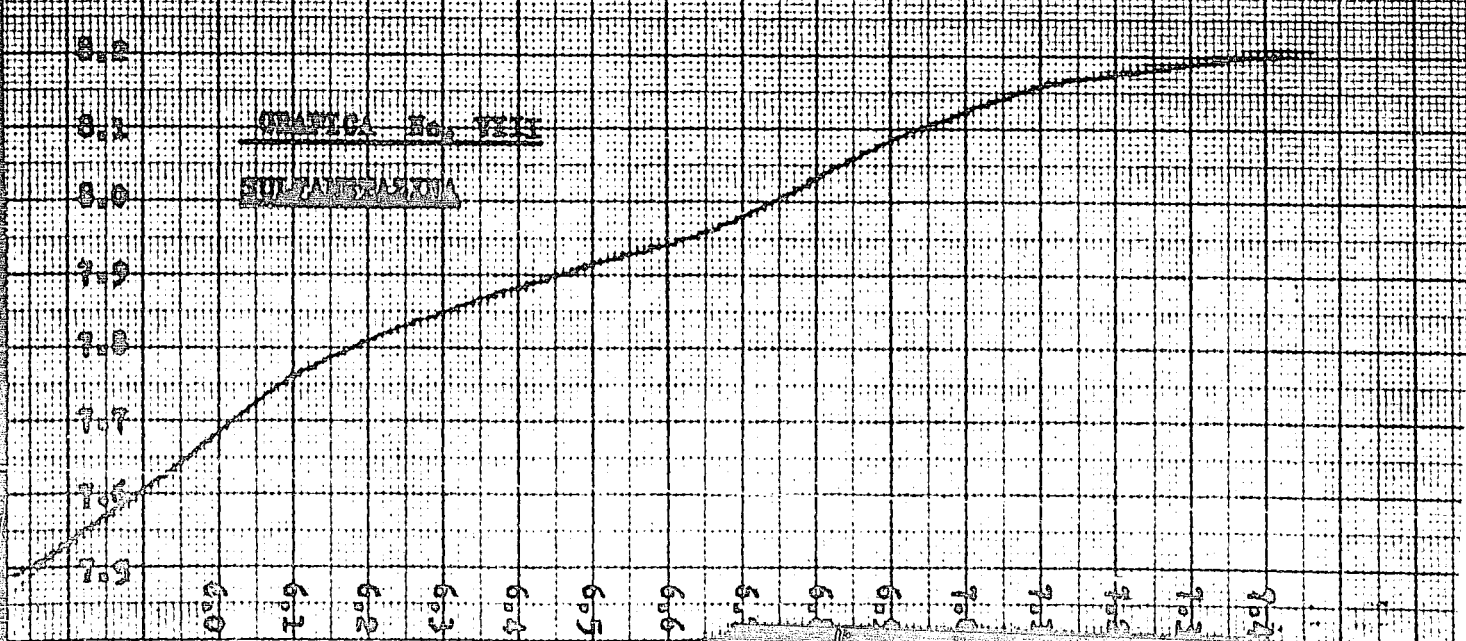
GRAFICA No. VI

SEMPADASTA



GRAFICA No. VII

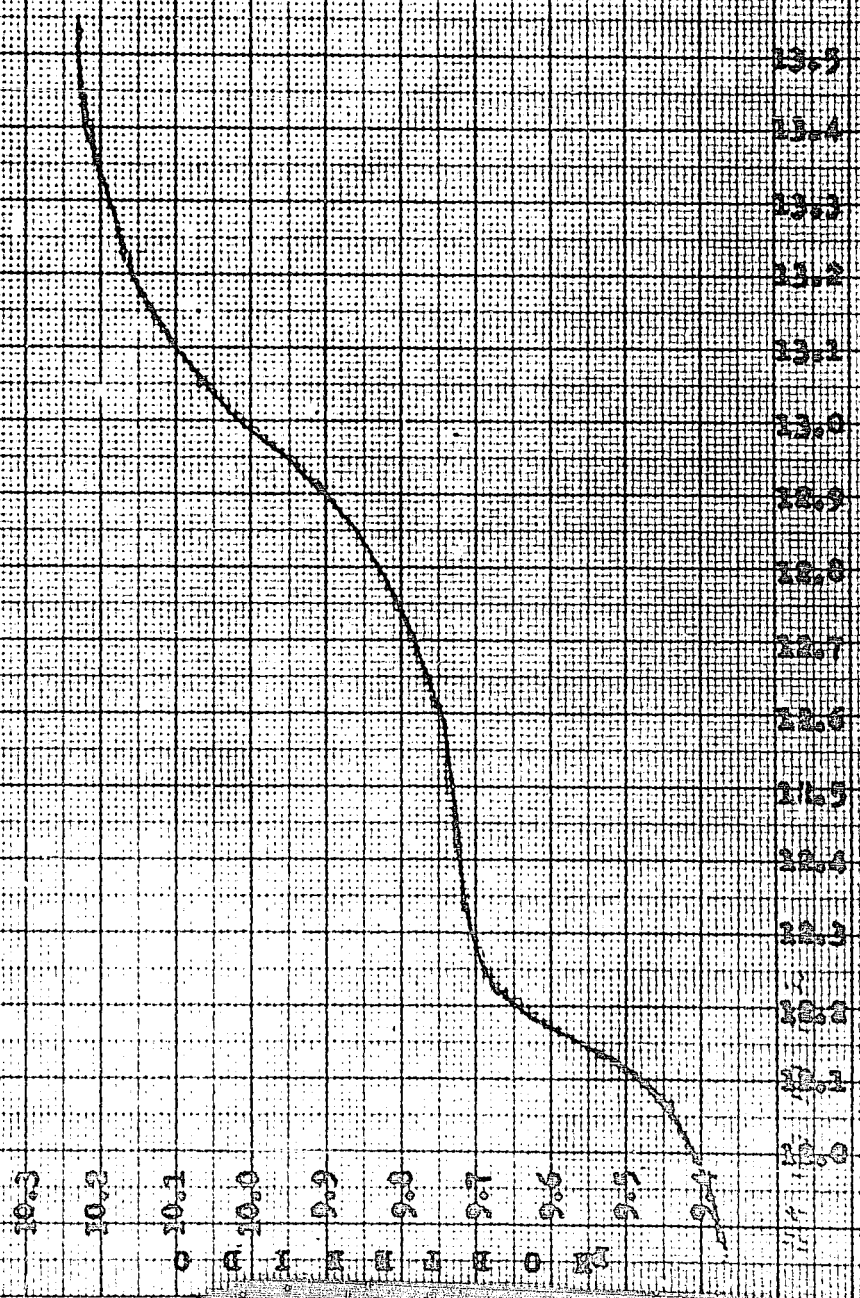
SULFANILAZINA





GRANDE DO NORTE

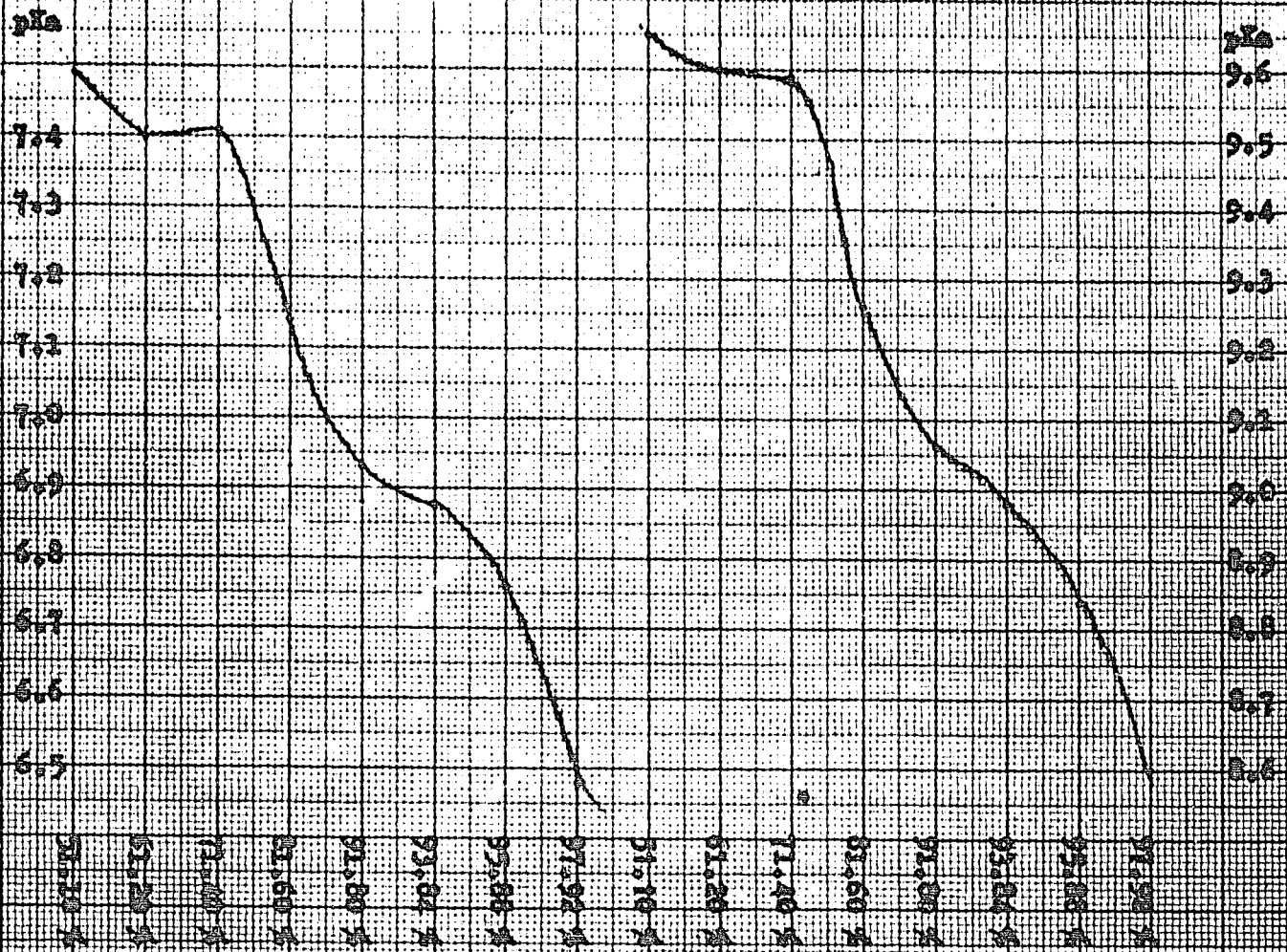
SUBST. AMONIAKAL



El calentado por la bomba de bombas de vapor

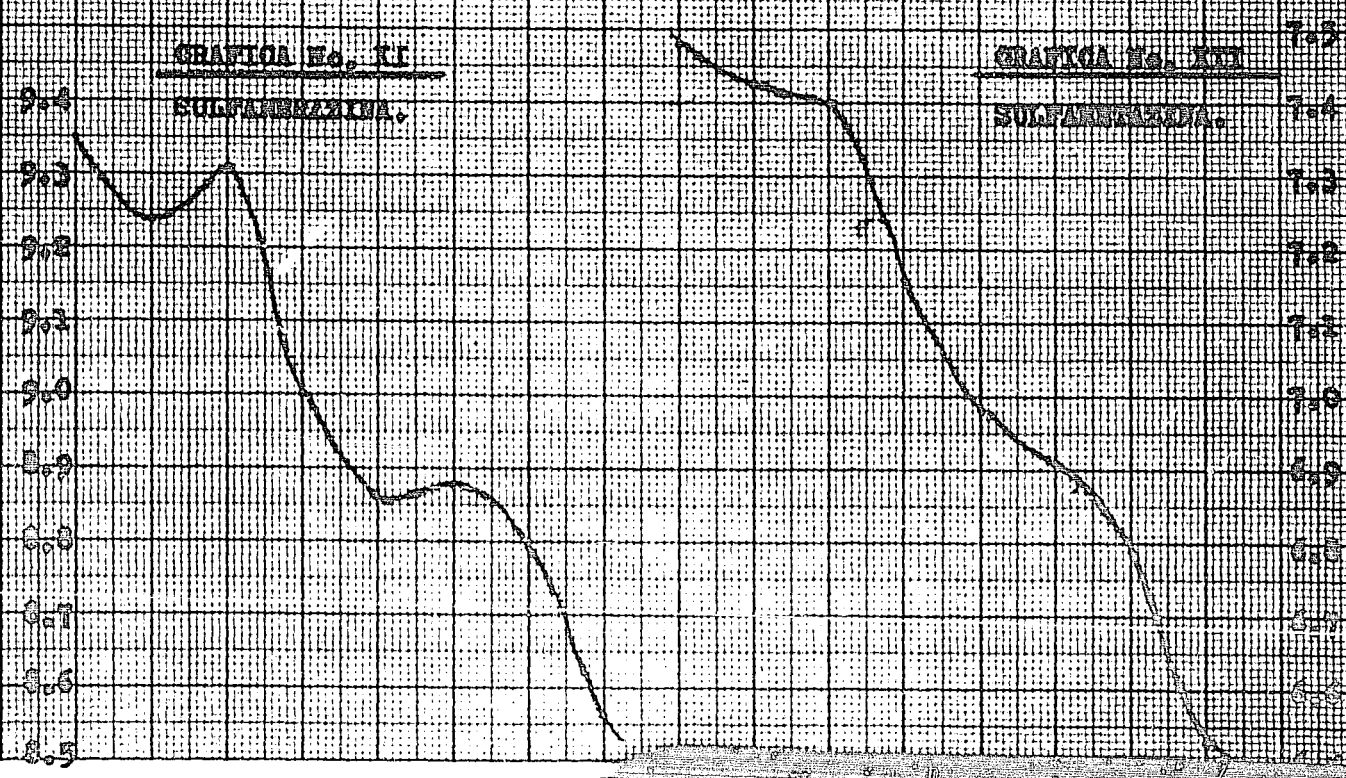
GRAFICA No. IX  
SULFANTIANINA.

GRAFICA No. X  
SULFADIAZINA.



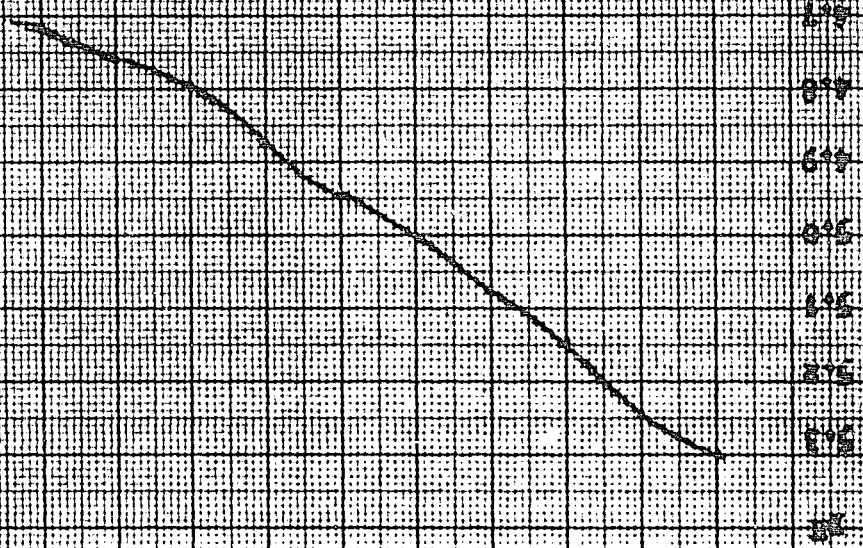
GRAFICA No. XI  
SULFAMERIZINA.

GRAFICA No. XII  
SULFANILIDA.



0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

00000  
00000  
00000  
00000  
00000  
00000  
00000  
00000  
00000



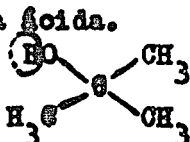
0.00000 + 0.00000 = 0.00000

0.00000

### DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Observamos una marcada desviación entre los valores obtenidos y los calculados si operara la ecuación de Henderson Hasselbach, aunque se presumía que debería observarse esa desviación, dado que la ecuación de Henderson Hasselbach se calcula tomando como dato el valor de la constante del agua  $K_w$  y es muy probable que el comportamiento de disolventes no acuosos sea muy diferente, pero consideramos de interés comprobarlo.

Si se observan esos valores, se ve que el pH sube muy bruscamente y este cambio es más aparente si se comparan los valores de  $pK_a$  calculados a partir de datos experimentales y el calculado mediante la ecuación de Henderson Hasselbach. Se pensó que este cambio tan brusco podía deberse a la adición de Alcohol Metílico, pero al hacer una prueba en blanco adicionando 5, 6, 7, 8, 9, 9.2, 9.4, 9.6, 9.8 y 9.9 ml. de Alcohol Metílico a 10 ml. de Acetona, se observa que el pH baja sensiblemente de 5.45 a 4.72, siendo el pH del Alcohol Metílico puro de 6.1. Este fenómeno puede deberse a la formación del Hemiacetal que tiene un hidrilo alcohólico posiblemente de naturaleza ácida.



o que al formarse éste, predomina la forma enólica de la Acetona, -



Pero cualquiera que sea la explicación, el fenómeno que se presenta es contrario al que ocurre en presencia de las Sulfas y consideramos de interés hacer notar esta anomalía.

En virtud de que las cadenas electroquímicas en los electrodos no fueron las adecuadas, era de esperarse que los resultados no tuvieran relación con la teoría supuestamente válida para el caso.

Los valores de  $pK_a$  determinados con un pH cuya relación con la actividad del ión hidrógeno en solución no quedó comprobada, no son de confiar.

Consecuentemente se deduce que la ecuación de Henderson Hasselbach no es operante para el caso; lo que explica la incongruencia de los resultados.

**B I B L I O G R A F I A .**

- 1.- BANICK, C.A. y VALENTINE, A.- Titrimetric Assay of Sulfonamides by Diasotation using Ferrocyphen as Indicator.- Anal. Chem. 53, 1242-1243 (1964);
- 2.- DEAN, J. y CAIN, C.- Titration in nin Aqueous Media.- Anal. - - Chem. 27, 292-294 (1955);
- 3.- FRITZ, J. y FULDA, R.- Titration of Weak Acids in Acetic Anhydridenitromethane, Anal. Chem. 25, 1837-1839 (1953);
- 4.- FRITZ, J. y LISICKI, C.- Titrations of Acid in Nonaqueous Solvents.- Anal. Chem. 23, 589 (1951);
- 5.- FRITZ, J. y KEE, R.- Determination of Sulfa Drugs and Sulfonamides. Anal. Chem. 24, 306-307 (1952);
- 6.- FRITZ, J.- Titration of Certain Salts as Acids in Nonaqueous - Solvents.- Anal. Chem. 24, 2 309 (1952);
- 7.- GHEMILLION, A.- Acetic Anhydride in Nonaqueous Titrimetry.- - Anal. Chem. 27, 1 133-136 (1955);
- 8.- HAMMETT, L. y DIETZ, N.J.- Am. Chem. Soc. 52, 4795 (1930);
- 9.- LA MER, V. y DOWNES, H.J.- Am. Chem. Soc. 53, 888 (1931);
- 10.- MALMSTADT, H. y VASSALS, D.- Titulaci3n de Sulfonamidas en Acetona.- Anal. Chem. 31, 5 862-865 (1959);
- 11.- MEULENHOF, J.- The Nonaqueous Titration of Sulphonamides with Perchloric Acid.- Pharm. Week. 93, 6 262-267 (1958);
- 12.- MORIZO, I y MASACHIRO, N.- High Frequency Titration.- Nonaqueous Titration by High Frequency Methods.- Pharm. Bull. Japan. 2, 1 50-53 (1954);
- 13.- PIPER, CH., WOTTISH, E.- Potentiometric Titration of Organic - Bases in Acetic Acid.- Anal. Chem. 24, 2 300-306 - - (1952);
- 14.- STREULI, O.- Titrations in Nonaqueous Solvents.- Anal. Chem. - 34, 5 302R- 305R. (1962);
- 15.- Sucesive Determination of Sulfuric Acid and Sulfonica Cids - - by Titration in Nonaqueous Media.- Zavod. Lab. 24, 11 1356-1358 (19528);
- 16.- FISHER, L.- Modern Laboratory Appliances.- Fisher Scientific - Co., N.Y. (1953);
- 17.- GOODMAN, L. y GILMAN, A.- Traducido por Palacios L3pez, A.- Bases Farmacol3gicas de la Terap3utica. U.T.H.E.A., M3x. D.F., (1962);
- 18.- Laboratory Apparatus and Reagents.- Arthur H. Thomas Co.- Philadelphia, Pa. (1950);
- 19.- LEZANA, Ma. E., Comportamiento de algunas Sulfas en Disolventes no Acuosos de car3cter B3sico.- Tesis.- Escuela - Nacional de C.A. (1965);
- 20.- LONG, P.H.- El ABC de la Sulfonamidoterapia y la Antibioticoterapia.- U.T.H.E.A.- M3xico, D.F. (1949);
- 21.- LOPEZ, M.- Comportamiento de algunas Sulfas en Disolventes no Acuosos de Car3cter Acido.- Tesis Profesional.- Escuela Nacional de Ciencias Qu3micas, (1965);

- 22.- HORTNEY, E.H.- The Sulfonamides and Allied Compounds. Reinhold Publ. Corp. N.Y. (1948);
- 23.- Proceeding of the XV International Congress of Pure and Applied Chemistry. Anal. Chem. Lisbon (1956). Vol. I;
- 24.- SOKOLOFF, F.- The Miracles Drugs. Siff Davis Pub. Co. Chicago, (1949);
- 25.- TOMICECK, O. Collection Czeckolo. Chem. Commun. 13, 116 - - (1948);
- 26.- UKESLY, W. SPINK.- Sulfanilamides and Related Compounds in General Practice. YearBook Publ. Inc. Chicago (1944);
- 27.- WELCH H. LEWIS, CH.- Keefer Ch.- Antibiotic Therapy. The Arundel Press Inc. Washington, D. C. (1951);
- 28.- WILSON CH. y OSSVOLD, O.- Textbook of Organic and Pharmaceutical Chemistry.- J.B. Lippincott Co. Philadelphia, - (1962);
- 29.- WILLARD, H., MERRIT L. y DEAN J.-INSTRUMENTAL Methods of Analysis D. Van Nostrand Co. Inc. Princenton, N. J. (1960)

# INDICE

## CAPITULO I

INTRODUCCION.

Pag.

## CAPITULO II

Antecedentes..... 1

## CAPITULO III

Generalidades sobre:

Sulfonamidas .....	3
Preparaciones de las Sulfonamidas .....	5
Usos Terapéuticos de las Sulfonamidas ....	7
Acetona .....	8
Curvas de Titulación .....	9
pH .....	11
Electrodos .....	12
Potencial de Electrodos de Metal .....	12
Celda estándar de Weston .....	14
Electrodo estándar de Hidrógeno .....	14
Electrodo de Vidrio .....	15

## CAPITULO IV

Parte Experimental .....	16
a) Sulfas Estudiadas .....	16
b) Disolventes empleados .....	16
c) Aparato .....	17
Datos Técnicos .....	18
Diagrama .....	19"A"
d) Manejo del Aparato .....	20
Controles .....	22

## CAPITULO V

Resultados Obtenidos .....	23
Tablas .....	24 - 31
Gráficas .....	24"A"-31"A"

## CAPITULO VI

Discusión de los Resultados ..... 32

## CAPITULO VII

Bibliografía ..... 33 - 34

=O=O=O=O=O=O=O=O=O=  
=O=O=O=O=O=  
=O=O=O=