

II. CONSTANTES DE DISOCIACION ACIDA DE DOS DERIVADOS DE FENIL-ETIL-AMINOETANOL

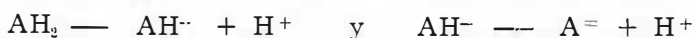
por

J. THOMAS GOMEZ, P. GUTIERREZ NAVARRO y M. A. FERNANDEZ GARCIA

En una publicación previa (1) se especificaron los valores de pK_1 de un conjunto de seis derivados de feniletil-aminoetanol, determinados a partir de la gráfica de valoración potenciométrica ácido-base de disoluciones de diferente fuerza iónica.

Aquí damos cuenta de los resultados conseguidos con dos de esas sustancias aplicando el método de Bjerrum (2) para la determinación de las dos primeras acideces de cada producto.

En la disociación de un ácido dibásico hay lugar a los dos equilibrios siguientes:



El número medio de protones unidos por mol de ácido n , es:

$$\bar{n} = \frac{|AH^-| + 2|A^{=}|}{C_a}$$

Al representar los valores de n en función del pH se obtienen los valores de pK_2 y pK_1 para $n = 0,5$ y $n = 1,5$ respectivamente.

Material y reactivos

Potenciómetro Radiometer tipo PHM 26 c, equipado con accesorios de titulación automática TTT11 b y TTA31, y titrigráfico SBR2 c con electrodos de vidrio G202C y de calomelanos K401. Las medidas se han hecho a 25°C en termostato controlado $\pm 0,01^\circ$, haciendo pasar corriente de nitrógeno.

Disoluciones acuosas de clorhidrato de 1-(3-oxifenil)-1-oximetil-aminoetanol (I) y clorhidrato de 2-(etil-amino-1 (3-hidroxi-fenil)-etanol (IV), ambas 0,01 M, de fuerza iónica 0,1 ajustada con NO_3K .

Disolución de KOH 1 M (Titrisol Merck) contrastada con ftalato ácido de potasio.

NO_3K Merck para ajustar la fuerza iónica de las disoluciones anteriores.

Resultados

Se ha partido de un volumen de 100 ml de cada una de las dos disoluciones anteriores y sobre ellas se han adicionado fracciones de 0,1 ml de disolución KOH 1 M. Los resultados se indican en las tablas I, II, III, IV, V y VI. La columna encabezada por \bar{a} representa los valores del grado de neutralización o número medio de moles de base añadida por mol de ácido inicial. C_a indica la concentración de ácido en cada adición y \bar{n} el número medio o promedio de protones unido por mol de ácido.

TABLA I

Sustancia: Clorhidrato de 1-(3-oxifenil)-1-oximetil-aminoetanol
90 ml de disolución 0,01 M de (I) + 10 ml de disolución de NO_3K 1 M
(fuerza iónica resultante: $\mu = 0,1$)

Titrate: KOH 1 M, $f = 0,833$

ml KOH	pH	$ \text{H}^+ $	$ \text{OH}^- $	\bar{a}	C_a (x)	$ \text{AH}^- $ (x)	$ \text{AH}_2 $ (x)	\bar{n}
0	5,40	$0,398 \cdot 10^{-5}$	$0,422 \cdot 10^{-8}$	0	9,0	0	9,0	2,0
0,1	7,98	$0,104 \cdot 10^{-7}$	$0,161 \cdot 10^{-5}$	0,092	8,991	0,830	8,161	1,90
0,2	8,39	$0,402 \cdot 10^{-8}$	$0,417 \cdot 10^{-5}$	0,185	8,982	1,662	7,320	1,81
0,3	8,62	$0,239 \cdot 10^{-8}$	$0,702 \cdot 10^{-5}$	0,277	8,973	2,490	6,483	1,72
0,4	8,84	$0,144 \cdot 10^{-8}$	$1,116 \cdot 10^{-4}$	0,393	8,964	3,529	5,435	1,60
0,5	8,94	$0,114 \cdot 10^{-8}$	$0,147 \cdot 10^{-4}$	0,462	8,955	4,143	4,812	1,51
0,6	9,14	$0,724 \cdot 10^{-9}$	$0,232 \cdot 10^{-4}$	0,555	8,946	4,967	3,979	1,44
0,7	9,24	$0,586 \cdot 10^{-9}$	$0,286 \cdot 10^{-4}$	0,647	8,937	5,789	3,148	1,35
0,8	9,36	$0,431 \cdot 10^{-9}$	$0,389 \cdot 10^{-4}$	0,740	8,928	6,130	2,798	1,31
0,9	9,46	$0,346 \cdot 10^{-9}$	$0,485 \cdot 10^{-4}$	0,833	8,919	7,429	1,490	1,16
1,0	9,58	$0,261 \cdot 10^{-9}$	$0,643 \cdot 10^{-4}$	0,921	8,910	8,238	0,672	1,07
1,1	9,68	$0,205 \cdot 10^{-9}$	$0,819 \cdot 10^{-4}$	1,018	8,902	8,658	0,244	1,02
1,2	9,80	$0,158 \cdot 10^{-9}$	$0,106 \cdot 10^{-3}$	1,110	8,893	7,795	—	0,87
1,3	9,90	$0,124 \cdot 10^{-9}$	$0,135 \cdot 10^{-3}$	1,203	8,884	6,943	—	0,78
1,4	10,02	$0,94 \cdot 10^{-10}$	$0,177 \cdot 10^{-3}$	1,295	8,875	6,072	—	0,68
1,5	10,14	$0,71 \cdot 10^{-10}$	$0,234 \cdot 10^{-3}$	1,388	8,866	5,188	—	0,58
1,6	10,27	$0,52 \cdot 10^{-10}$	$0,317 \cdot 10^{-3}$	1,480	8,858	4,281	—	0,48
1,7	10,40	$0,39 \cdot 10^{-10}$	$0,422 \cdot 10^{-3}$	1,573	8,849	3,352	—	0,37
1,8	10,54	$0,28 \cdot 10^{-10}$	$0,585 \cdot 10^{-3}$	1,666	8,840	2,367	—	0,26
1,9	10,69	$0,20 \cdot 10^{-10}$	$0,877 \cdot 10^{-3}$	1,758	8,832	1,255	—	0,14
2,0	10,87	$0,13 \cdot 10^{-10}$	$0,125 \cdot 10^{-2}$	1,851	8,823	0,060	—	0,12

(x) $\times 10^3$

TABLA II

Sustancia: Clorhidrato de 1-(3-oxifenil)-1-oximetil-aminoetanol
 90 ml de disolución 0,01 M de (I) + 10 ml de disolución de NO_3K 1 M
 (fuerza iónica resultante: $\mu = 0,1$)

Titrate: KOH 1 M $f=0,806$

ml KOH	pH	H ⁺	OH ⁻	<u>a</u>	$C_a^{(x)}$	AH ⁻ ^(x)	AH ₂ ^(x)	\bar{n}
0	5,48	0,331.10 ⁻⁵	0,570.10 ⁻⁸	0	9,0	0,80	9,0	2,0
0,1	8,21	0,616.10 ⁻⁸	0,272.10 ⁻⁵	0,089	8,991	0,803	8,175	1,82
0,2	8,53	0,295.10 ⁻⁸	0,569.10 ⁻⁵	0,179	8,982	1,600	7,381	1,82
0,3	8,71	0,195.10 ⁻⁸	0,861.10 ⁻⁵	0,268	8,973	2,404	6,568	1,73
0,4	8,87	0,134.10 ⁻⁸	0,125.10 ⁻⁴	0,358	8,964	3,093	5,870	1,65
0,5	9,04	0,912.10 ⁻⁹	0,184.10 ⁻⁴	0,447	8,955	4,078	4,876	1,54
0,6	9,14	0,727.10 ⁻⁹	0,231.10 ⁻⁴	0,537	8,946	4,806	4,139	1,46
0,7	9,26	0,549.10 ⁻⁹	0,305.10 ⁻⁴	0,626	8,937	5,873	3,063	1,34
0,8	9,37	0,426.10 ⁻⁹	0,393.10 ⁻⁴	0,716	8,928	6,396	2,532	1,28
0,9	9,49	0,323.10 ⁻⁹	0,519.10 ⁻⁴	0,806	8,919	7,187	1,731	1,19
1,0	9,60	0,251.10 ⁻⁹	0,668.10 ⁻⁴	0,895	8,910	8,780	0,120	1,01
1,1	9,70	0,199.10 ⁻⁹	0,842.10 ⁻⁴	0,984	8,902	8,955	—	1,00
1,2	9,81	0,154.10 ⁻⁹	0,108.10 ⁻³	1,074	8,893	8,154	—	0,91
1,3	9,91	0,123.10 ⁻⁹	0,136.10 ⁻³	1,164	8,884	7,251	—	0,81
1,4	10,03	0,93.10 ⁻¹⁰	0,180.10 ⁻³	1,253	8,875	6,350	—	0,71
1,5	10,14	0,72.10 ⁻¹⁰	0,231.10 ⁻³	1,343	8,866	5,822	—	0,65
1,6	10,26	0,54.10 ⁻¹⁰	0,305.10 ⁻³	1,432	8,858	4,718	—	0,53
1,7	10,38	0,41.10 ⁻¹⁰	0,402.10 ⁻³	1,522	8,849	3,822	—	0,43
1,8	10,50	0,31.10 ⁻¹⁰	0,531.10 ⁻³	1,612	8,840	2,897	—	0,32
1,9	10,64	0,22.10 ⁻¹⁰	0,733.10 ⁻³	1,701	8,832	1,902	—	0,21
2,0	10,79	0,16.10 ⁻¹⁰	0,103.10 ⁻²	1,690	8,823	0,817	—	0,09

(x) $\times 10^3$

TABLA III

Sustancia: Clorhidrato de 1-(3-oxifenil)-1-oximetil-aminoetanol
 90 ml de disolución 0,01 M de (I) + 10 ml de disolución de NO_3K 1 M
 (fuerza iónica resultante: $\mu=0,1$)
 Titrante: KOH 1 M $f = 0,847$

ml KOH	pH	$ \text{H}^+ $	$ \text{OH}^- $	α	$C_a^{(x)}$	$ \text{AH}^- ^{(x)}$	$ \text{AH}_2 ^{(x)}$	\bar{n}
0	5,50	$0,398 \cdot 10^{-5}$	$0,422 \cdot 10^{-8}$	0	9,0	0,800	9,0	2,0
0,1	8,12	$0,749 \cdot 10^{-8}$	$0,224 \cdot 10^{-5}$	0,094	8,991	0,846	8,145	1,90
0,2	8,53	$0,295 \cdot 10^{-8}$	$0,569 \cdot 10^{-5}$	0,188	8,982	1,693	7,289	1,81
0,3	8,75	$0,177 \cdot 10^{-8}$	$0,949 \cdot 10^{-5}$	0,282	8,973	2,533	6,440	1,71
0,4	8,93	$0,116 \cdot 10^{-8}$	$0,144 \cdot 10^{-4}$	0,376	8,964	3,375	5,589	1,62
0,5	9,08	$0,104 \cdot 10^{-8}$	$0,160 \cdot 10^{-4}$	0,470	8,955	4,215	4,740	1,52
0,6	9,21	$0,616 \cdot 10^{-9}$	$0,272 \cdot 10^{-4}$	0,564	8,946	5,052	3,894	1,43
0,7	9,35	$0,446 \cdot 10^{-9}$	$0,376 \cdot 10^{-4}$	0,659	8,937	5,889	3,048	1,34
0,8	9,46	$0,340 \cdot 10^{-9}$	$0,493 \cdot 10^{-4}$	0,753	8,928	6,724	2,204	1,24
0,9	9,51	$0,300 \cdot 10^{-9}$	$0,533 \cdot 10^{-4}$	0,841	8,919	7,771	1,103	1,12
1,0	9,58	$0,259 \cdot 10^{-9}$	$0,647 \cdot 10^{-4}$	0,941	8,910	8,388	0,522	1,05
1,1	9,67	$0,213 \cdot 10^{-9}$	$0,785 \cdot 10^{-4}$	1,035	8,902	8,505	0,397	1,04
1,2	9,76	$0,173 \cdot 10^{-9}$	$0,966 \cdot 10^{-4}$	1,129	8,893	7,643	—	0,85
1,3	9,89	$0,127 \cdot 10^{-9}$	$0,131 \cdot 10^{-3}$	1,224	8,884	6,620	—	0,74
1,4	10,00	$0,10 \cdot 10^{-10}$	$0,168 \cdot 10^{-3}$	1,318	8,875	5,883	—	0,76
1,5	10,11	$0,76 \cdot 10^{-10}$	$0,220 \cdot 10^{-3}$	1,412	8,866	4,988	—	0,56
1,6	10,24	$0,57 \cdot 10^{-10}$	$0,291 \cdot 10^{-3}$	1,506	8,858	4,080	—	0,46
1,7	10,38	$0,41 \cdot 10^{-10}$	$0,402 \cdot 10^{-3}$	1,600	8,849	3,131	—	0,35
1,8	10,49	$0,31 \cdot 10^{-10}$	$0,525 \cdot 10^{-3}$	1,694	8,840	2,172	—	0,24
1,9	10,64	$0,22 \cdot 10^{-10}$	$0,734 \cdot 10^{-3}$	1,788	8,882	1,129	—	0,12
2,0	10,79	$0,16 \cdot 10^{-10}$	$0,103 \cdot 10^{-2}$	1,883	8,823	—	—	—

(x) $\times 10^3$

TABLA IV

Sustancia: Clorhidrato de 2-etil-amino-1 (3-hidroxi-fenil)-etanol
 90 ml de disolución 0,01 M de (IV) + 10 ml de disolución de
 NO_3K 1 M (fuerza iónica resultante: $\mu = 0,1$)

Titrate: KOH 1 M $f=1,175$

ml KOH	pH	$ \text{H}^+ $	$ \text{OH}^- $	\underline{a}	C_a (x)	$ \text{AH}^- $ (x)	$ \text{AH}_2^+ $ (x)	\bar{n}
0	4,83	$0,147 \cdot 10^{-4}$	$0,113 \cdot 10^{-8}$	0	1,0	0	10,0	2,0
0,1	8,10	$0,788 \cdot 10^{-8}$	$0,212 \cdot 10^{-5}$	0,117	9,990	1,173	8,816	1,88
0,2	8,50	$0,312 \cdot 10^{-8}$	$0,537 \cdot 10^{-5}$	0,235	9,980	2,345	7,635	1,76
0,3	8,76	$0,171 \cdot 10^{-8}$	$0,977 \cdot 10^{-5}$	0,352	9,970	3,514	6,455	1,64
0,4	8,97	$0,107 \cdot 10^{-8}$	$0,156 \cdot 10^{-4}$	0,470	9,960	4,681	5,278	1,53
0,5	9,14	$0,719 \cdot 10^{-9}$	$0,233 \cdot 10^{-4}$	0,587	9,950	5,845	4,104	1,42
0,6	9,28	$0,518 \cdot 10^{-9}$	$0,323 \cdot 10^{-4}$	0,705	9,940	7,007	2,932	1,29
0,7	9,43	$0,367 \cdot 10^{-9}$	$0,457 \cdot 10^{-4}$	0,822	9,930	8,167	1,762	1,17
0,8	9,60	$0,248 \cdot 10^{-9}$	$0,676 \cdot 10^{-4}$	0,940	9,920	9,324	0,595	1,06
0,9	9,72	$0,188 \cdot 10^{-9}$	$0,891 \cdot 10^{-4}$	1,057	9,910	9,251	—	0,93
1,0	9,87	$0,134 \cdot 10^{-9}$	$0,124 \cdot 10^{-3}$	1,175	9,900	8,043	—	0,81
1,1	9,86	$0,136 \cdot 10^{-9}$	$0,123 \cdot 10^{-3}$	1,292	9,891	6,874	—	0,69
1,2	10,18	$0,66 \cdot 10^{-10}$	$0,254 \cdot 10^{-3}$	1,410	9,881	5,578	—	0,56
1,3	10,32	$0,47 \cdot 10^{-10}$	$0,351 \cdot 10^{-3}$	1,527	9,871	4,313	—	0,43
1,4	10,38	$0,41 \cdot 10^{-10}$	$0,402 \cdot 10^{-3}$	1,645	9,861	3,098	—	0,31
1,5	10,61	$0,24 \cdot 10^{-10}$	$0,684 \cdot 10^{-3}$	1,762	9,852	1,655	—	0,16
1,6	10,81	$0,15 \cdot 10^{-10}$	$0,108 \cdot 10^{-2}$	1,680	9,842	0,970	—	0,09

(x) $\times 10^3$

TABLA V

Sustancia: Clorhidrato de 2-etil-amino-1 (3-hidroxi-fenil)-etanol
 90 ml de disolución 0,01 M de (IV) + 10 ml de disolución de
 NO_3K 1 M (fuerza iónica resultante: $\mu = 0,1$)

Titrate: KOH 1 M $f=1,175$

ml KOH	pH	H ⁺	OH ⁻	<u>a</u>	C _a (x)	AH ⁻ (x)	AH ₂ (x)	\bar{n}
0	4,85	0,141.10 ⁻⁴	0,118.10 ⁻⁸	0	10,0	0	10,0	2,0
0,1	8,12	0,758.10 ⁻⁸	0,221.10 ⁻⁵	0,117	9,990	1,173	8,817	1,88
0,2	8,50	0,316.10 ⁻⁸	0,205.10 ⁻⁵	0,235	9,980	2,345	7,635	1,76
0,3	8,76	0,171.10 ⁻⁸	0,977.10 ⁻⁵	0,352	9,970	3,514	6,456	1,64
0,4	8,99	0,112.10 ⁻⁸	0,149.10 ⁻⁵	0,470	9,960	4,681	5,279	1,53
0,5	9,15	0,704.10 ⁻⁹	0,238.10 ⁻⁴	0,587	9,950	5,840	4,110	1,41
0,6	9,30	0,492.10 ⁻⁹	0,341.10 ⁻⁴	0,705	9,940	7,007	2,933	1,29
0,7	9,46	0,346.10 ⁻⁹	0,484.10 ⁻⁴	0,822	9,930	8,172	1,758	1,07
0,8	9,58	0,258.10 ⁻⁹	0,650.10 ⁻⁴	0,940	9,920	9,324	0,596	1,06
0,9	9,68	0,208.10 ⁻⁹	0,804.10 ⁻⁴	1,057	9,910	9,264	—	0,93
1,0	9,83	0,146.10 ⁻⁹	0,114.10 ⁻³	1,175	9,900	8,052	—	0,81
1,1	9,99	0,102.10 ⁻⁹	0,164.10 ⁻³	1,292	9,891	6,837	—	0,69
1,2	10,12	0,94.10 ⁻¹⁰	0,177.10 ⁻³	1,410	9,881	5,651	—	0,57
1,3	10,28	0,52.10 ⁻¹⁰	0,320.10 ⁻³	1,527	9,871	4,348	—	0,44
1,4	10,41	0,38.10 ⁻¹⁰	0,436.10 ⁻³	1,645	9,861	2,619	—	0,26
1,5	10,60	0,24.10 ⁻¹⁰	0,681.10 ⁻³	1,762	9,852	1,663	—	0,16

(x) $\times 10^3$

TABLA VI

Sustancia: Clorhidrato de 2-etil-amino-1 (3-hidroxi-fenil)-etanol
 90 ml de disolución 0,01 M de (IV) + 10 ml de disolución de
 NO_3K 1 M (fuerza iónica resultante: $\mu = 0,1$)

Titrate: KOH 1 M $f=1,277$

ml KOH	pH	$ \text{H}^+ $	$ \text{OH}^- $	\underline{a}	C_a (x)	$ \text{AH}^- $ (x)	$ \text{AH}_2^+ $ (x)	\bar{n}
0	5,00	$0,988 \cdot 10^{-5}$	$0,169 \cdot 10^{-8}$	9,00	0	0	9,0	2,0
0,1	8,04	$0,912 \cdot 10^{-8}$	$0,184 \cdot 10^{-5}$	8,991	0,141	1,267	7,744	1,86
0,2	8,55	$0,281 \cdot 10^{-8}$	$0,596 \cdot 10^{-5}$	8,982	0,283	2,541	6,441	1,71
0,4	9,03	$0,916 \cdot 10^{-9}$	$0,183 \cdot 10^{-4}$	8,964	0,567	5,082	3,882	1,57
0,5	9,22	$0,602 \cdot 10^{-9}$	$0,278 \cdot 10^{-4}$	8,955	0,709	6,349	2,606	1,43
0,6	9,38	$0,416 \cdot 10^{-9}$	$0,402 \cdot 10^{-4}$	8,946	0,851	7,613	1,333	1,29
0,7	9,53	$0,295 \cdot 10^{-9}$	$0,569 \cdot 10^{-4}$	8,934	0,993	8,871	0,630	1,14
0,8	9,68	$0,208 \cdot 10^{-9}$	$0,804 \cdot 10^{-4}$	8,928	1,135	7,641	—	1,13
0,9	9,83	$0,147 \cdot 10^{-9}$	$0,113 \cdot 10^{-3}$	8,919	1,277	6,334	—	0,85
1,0	9,97	$0,105 \cdot 10^{-9}$	$0,151 \cdot 10^{-3}$	8,910	1,418	5,026	—	0,71
1,1	10,11	$0,76 \cdot 10^{-10}$	$0,219 \cdot 10^{-3}$	8,902	1,560	—	—	0,56
1,2	10,30	$0,50 \cdot 10^{-10}$	$0,335 \cdot 10^{-3}$	8,893	1,702	—	—	0,41
1,3	10,45	$0,35 \cdot 10^{-10}$	$0,473 \cdot 10^{-3}$	8,884	1,844	—	—	0,24
1,4	10,64	$0,17 \cdot 10^{-10}$	$0,473 \cdot 10^{-3}$	8,875	1,986	—	—	0,14

(x) $\times 10^3$

TABLA VII

Valores de pK_1 y pK_2

		pK_1	pK_2
Clorhidrato de	Tabla I 9,02		10,20
1-(3-oxifenil)-	" II 9,05	9,04	10,25
1-oximetil-amino-	" III 9,05		10,15
etanol			
Clorhidrato de	" IV 8,85		10,20
2-etil-amino-	" V 9,05	9,00	10,15
1 (3-hidroxi-	" VI 9,10		10,15
fenil)-etanol			

Los resultados de las tablas I, II, III, IV, V y VI se han representado gráficamente (fig. 1 y 2) tomando en abcisas los valores de \bar{n} y en ordenadas los de pH. Las ordenadas correspondientes a \bar{n} 1,5 y 0,5 son respectivamente los de pK_1 y pK_2 . En la tabla VII se han recogido éstos para las dos sustancias investigadas.

RESUMEN

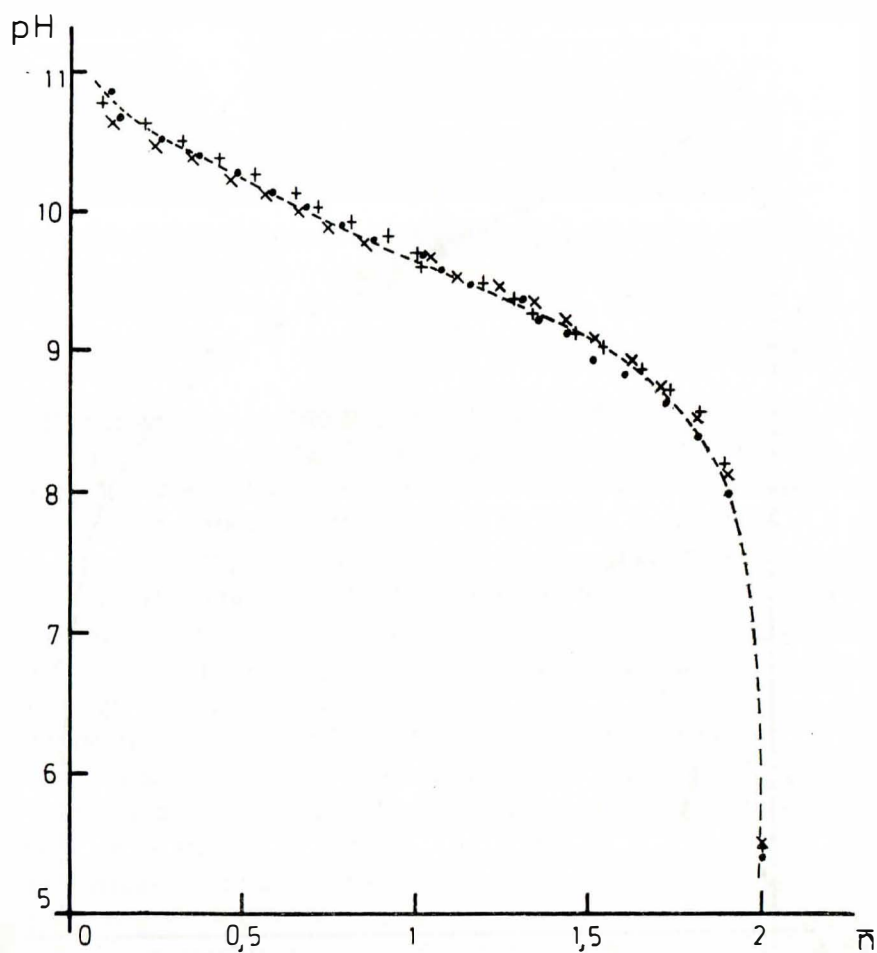
Se han determinado experimentalmente, por dos primeras constantes de disociación ácida de los clorhidratos de dos derivados de 2-amino-feniletanol. Los pK_1 y pK_2 se han hallado a partir de los pH para valores de \bar{n} iguales a 1,5 y 0,5 respectivamente.

SUMMARY

The first two acid constants of two clorhydrates derivatives of 2-amino-1-phenyletanol have been experimentally determined by Bjerrum's method. The pK_1 and pK_2 values are the agreeable with \bar{n} 1,5 and 0,5 respectively.

BIBLIOGRAFIA

- (1) THOMAS GOMEZ, J., GUTIERREZ NAVARRO, P., y FERNANDEZ GARCIA, M. A., *Rev. Cien. Ind. Farm.*, 5, 304 (1973)
- (2) BJERRUM, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution". *P. Maase and Son Copenhagen*, 1941.



- Tabla I
- + Tabla II
- X Tabla III

