

DETERMINAREA COMPLEXOMETRICA A HEXAFOSFATULUI

I. Veréph, L. Fülöp

Hexafosfatul utilizat în terapie nu este o substanță omogenă, ci un amestec cu compoziție variabilă de săruri de calciu și magneziu ale acizilor inozit-fosforici. Valoarea lui este exprimată cel mai des în fosfor sau în P_2O_5 .

În literatura de specialitate sînt descrise mai multe procedee pentru determinarea acestei substanțe. Dintre procedeele titrimetrice cuprimetria a dat cele mai bune rezultate.

Acest procedeu se efectuează în modul următor: cu ajutorul unei soluții de titrare, acidul inozit-fosforic se precipită din hexafosfat într-un mediu ușor acid, iar excesul de cupru se determină prin iodometrie.

Metoda cuprimetrică este recomandată pentru determinarea hexafosfatului, atît de Farmacopeea Romîină VII, cît și de Farmacopeea Sovietică IX (1, 2).

Titraarea se poate efectua și într-o soluție de acid clorhidric utilizînd clorura ferică în prezența indicatorului tiocianat de amoniu (3).

La noi R. Vasiliev și colab. au elaborat o metodă de determinare complexometrică a hexafosfatului, care constă în următoarele: în mediu de acid azotic se face reacția cu exces de soluție de titrare a unei cantități de 0,05 M. azotat de bismut, bismutul degajat separat din acidul inozit-fosforic se filtrează, iar excesul soluției de titrare se determină cu 0,05 M. complexon III în prezența indicatorului violet de pirocatechină (4).

Potrivit datelor existente în literatură, determinarea hexafosfatului s-a făcut pînă acum numai prin determinarea conținutului în fosfor.

Scopul studiului nostru este de a completa determinarea hexafosfatului în așa fel încît aceasta să fie aplicabilă nu numai la determinarea conținutului în fosfor ci și la determinarea conținutului în metale alcalino-pămîntoase (calciu, magneziu), cu atît mai mult, cu cît de obicei conținutul în calciu al hexafosfatului este sporit. Dat fiind că acest medicament are rol și în calcio-terapie, conținutul lui în calciu și magneziu nu poate fi indiferent (5).

Utilizarea indicatorului PAN (1-/2-piridilazo/2-naftol), s-a dovedit a fi corespunzătoare scopului urmărit de noi. Unul din avantajele acestui indicator constă

În faptul că prin modificarea pH-ului, se pot determina în aceeași soluție mai mulți ioni metalici (6).

Partea experimentală

Procedeu nostru a fost elaborat pe baza principiului că este nevoie ca din soluția ușor acidă a hexafosfatului să precipităm acidul inozit-fosforic prin exces de soluție de titrare de sulfat de cupru. Excesul de cupru filtrat a fost titrat în mediu ușor acid cu complexon III, în prezența indicatorului PAN, (din consumul soluției de titrare a sulfatului de cupru se calculează conținutul în fosfor).

După alcalinizarea cu amoniac a soluției titrate, determinăm conținutul în metale alcalino-pămîntoase, astfel încît soluția recolorată se titrează din nou pînă la culoarea de viraj a indicatorului. După aceea, dintr-o anumită parte a filtratului, îndepărtăm ionii de calciu sub formă de oxalat, determinînd conținutul în magneziu al acestei cantități; soluției i se adaugă complexon III pînă la culoarea de viraj a indicatorului, se alcalinizează cu amoniac și ionii de cupru înlăturați de magneziu se titrează. La determinare utilizăm incatorul PAN.

Judiciozitatea acestui procedeu a fost controlată prin efectuarea unor experiențe model, în felul următor: potrivit procedurii de mai sus am titrat ioni de calciu și magneziu într-o cantitate cunoscută în prezența ionilor de cupru. În cursul acestor experiențe, ionii de calciu au putut fi determinați cu o precizie de 1% iar cei de magneziu cu o precizie de 2%. Efectuînd determinări în serie cantitatea de magneziu și de calciu a fost recuperată în proporție de 97,76% respectiv 99,42%.

Experiențele noastre preliminare referitoare la determinarea comparativă a ionilor de calciu și magneziu în prezența ionilor de cupru, au dat rezultate încurajatoare și de aceea am considerat că este posibil să elaborăm o metodă de determinare complexometrică cu ajutorul căreia să se poată stabili nu numai conținutul în fosfor ci și conținutul în magneziu și calciu.

Reactivi necesari

1. 0,1 n. HCL în soluție
2. 0,1 n. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ în soluție
3. Soluție 10% de $\text{CH}_3\text{—COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
4. Soluție tampon cu un $\text{pH} = 5$ (dizolvăm în apă 27,3 g de $\text{CH}_3\text{—COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, adăugăm 60 ml acid clorhidric n. și completăm cu apă pînă la 1000 ml).
5. Soluție tampon de clorură de amoniu și amoniac (dizolvăm în apă 54 g clorură de amoniu, adăugăm 350 ml de hidroxid de amoniu 25% și completăm cu apă pînă la 1000 ml).
6. Soluție complexon III 0,05 M.
7. Soluție 4% de oxalat de amoniu
8. Alcool 95°
9. Indicator PAN în soluție alcoolică de 0,1%.

Efectuarea determinării

Pe o balanță analitică se măsoară într-un balon cotelat de 100 ml aprox. 0,20 g preparat care se dizolvă în 20 ml acid clorhidric 0,1 n. 25 ml soluție de sulfat de cupru 0,1 n. și se adaugă 10 ml acetat de sodiu; agităm bine conținutul balonului și după 5 minute completăm cu apă pînă la semn. Filtrăm soluția printr-un filtru uscat (primii 20 ml din filtrat îi îndepărtăm) și pipetăm 25 ml de filtrat într-un balon Erlenmeyer de 300 ml. Diluăm cu 50 ml apă, adăugînd 10 ml de soluție tampon cu $\text{pH} = 5$, 25 ml alcool și 10 picături de indicator PAN. Excesul de sulfat de cupru se titrează pînă la apariția unei culori de verde crud cu o soluție 0,05 M. complexon III (V_2). Paralel cu efectuarea determinării, facem și o probă martor (V_1).

La soluția titrată adăugăm o soluție tampon de clorură de amoniu și amoniac și apoi titrăm din nou cu complexon III, pînă la apariția unei culori de verde crud (V_3).

Din filtrat luăm alți 25 ml și îi introducem într-un balon cotate de 50 ml, adăugând 10 ml de soluție de oxalat de amoniu și apoi completăm cu apă pînă la semn. Îndepărtăm prin filtrare oxalatul de calciu precipitat (primii 15 ml din filtrat îi îndepărtăm). La cei 25 ml de filtrat, adăugăm 25 ml apă, 5 ml soluție tampon la un pH=5, 12 ml alcool și 5 picături de indicator PAN; titrăm soluția cu complexon 0,05 M, respectiv cu soluție de sulfat de cupru, pînă la culoarea de viraj a indicatorului; adăugăm 10 ml soluție tampon de clorură de amoniu și amoniac, și soluția colorată în violet o titrăm cu complexon III, pînă la apariția unei culori de verde crud (V₄).

$$\text{Fosfor g\% : } \frac{V_1 - V_2 \cdot 0.001705 \cdot 4 \cdot 100}{G}$$

V₁ = cantitatea de complexon 0,05 M în ml, consumată în cursul probei martor;

V₂ = cantitatea de complexon 0,05 M în ml, consumată în cursul determinării;

G = cantitatea luată în lucru în g.

$$\text{Calciu în g\% : } \frac{(V_3/2 - V_4) \cdot 0,02004 \cdot 4 \cdot 100}{G}$$

$$\text{Magneziu în g\% : } \frac{V_4 \cdot 0,001216 \cdot 8 \cdot 100}{G}$$

V₃ = cantitatea de complexon 0,05 M în ml, consumată pentru titrarea Ca și Mg.

V₄ = cantitatea de complexon 0,05 M în ml, consumată pentru titrarea Mg.

G = cantitatea luată în lucru în g.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul de mai jos.

Tabel
Hexafluorofosfat chimic pur

Cantitatea luată în lucru în g.	Fosfor legat organic în g %	Deviere față de valoarea medie	Calciu în g %	Deviere de la valoarea medie	Magneziu în g %	Deviere de la valoarea medie
0,2079	18,88	+0,20	9,65	+0,58	6,14	-0,13
0,2144	18,76	+0,08	8,68	-0,39	6,10	-0,17
0,2074	18,82	+0,11	8,31	-0,76	6,53	+0,26
0,2186	18,49	-0,19	8,37	-0,70	6,10	-0,17
0,2038	18,75	+0,07	8,93	-0,14	6,71	+0,44
0,2028	18,46	-0,22	8,90	-0,17	6,78	+0,51
0,2036	18,39	-0,29	9,54	+0,47	6,02	-0,25
0,2079	18,88	+0,20	9,65	+0,58	6,14	-0,13
0,2044	18,48	-0,20	9,70	+0,63	6,24	-0,03
0,2058	18,91	+0,23	9,04	-0,03	5,96	-0,31
Media	18,68		9,07		6,27	

Din tabel reiese că rezultatele obținute arată la conținutul în fosfor un spor de +0,23—0,29 g% față de valoarea medie, la conținutul în calciu un spor de +0,63 și 0,76 g% și la conținutul în magneziu un spor de +0,51 și -0,31 g%.

În vederea unei aprecieri cât mai judicioase a rezultatelor noastre, am executat examinări comparative între metodele preconizate de Farmacopeea Română VII., Farmacopeea Sovietică IX și cele propuse de noi. Cercetările noastre arată că prin determinarea recomandată de Farmacopeea Română VII. conținutul în fosfor legat organic a fost de 18,94—19,66 g%, prin determinarea din Farmacopeea Sovietică IX, acest conținut a fost de 18,28—18,31 g%, iar în urma aplicării metodei recomandate de noi, același conținut a prezentat o valoare de 18,39—18,91 g%.

Concluzii

Am elaborat o metodă de determinare complexometrică a hexafosfatului, prezentând un grad de precizie care corespunde, atât exigențelor de laborator, cât și celor din practica industrială. Această metodă constă în următoarele: conținutul în fosfor organic legat din hexafosfat, după ce este precipitat indirect cu o soluție de sulfat de cupru, se determină complexometric în prezența indicatorului PAN. După alcalinizarea aceleiași soluții titrate, se procedează la determinarea conținutului în metale alcalino-pămîntoase.

Conținutul în fosfor organic legat se poate titra cu aceeași precizie și prin metoda iodometrică. Conținutul în calciu și în magneziu poate fi determinat cu o precizie de 1—2%.

Avantajul pe care îl prezintă metoda noastră în comparație cu cea iodometrică constă în faptul că factorii consumului de iod nu influențează precizia determinării. Determinarea efectuată oferă în același timp indicații în legătură cu conținutul în metale alcalino-pămîntoase.

Sosit la redacție: 9 aprilie 1962.

Bibliografie

1. Farmacopeea Română VII, 292; 2. Farmacopeea Sovietică IX, 373; 3. P. LEBEAU și G. COURTOIS: Traite de Pharmacie Chimique tom. IV. 4121; 4. R. VALISIEV și colab.: Comunicare prezentată la Congresul farmaceutic (1958): 160; 5. Tehnologia medicamentelor elemente (1954), 159—160; 6. R. PRIBIL: Complexonii în chimia analitică•297.