

DOZAREA DITIONIȚILOR PRINTR-O METODĂ COMPLEXOMETRICĂ

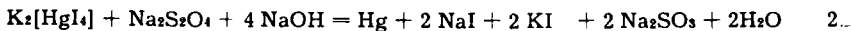
L. Fülöp, Ágnes Blazsek

Ditioniții sînt substanțe instabile, fiindcă atomii de sulf ai moleculei se disproporționează ușor. Dozarea ditioniților se bazează pe proprietățile lor puternic reducătoare, care se datoresc sulfurii (S^{2+}) din moleculă (1, 3).

Metodele oxidimetrice folosite în scopul dozării ditioniților pot fi metode directe, folosind soluții titrate, de Fe^{III} , $K_3[Fe(CN)_6](4)$, soluție de iod și formaldehidă + iod, precum și metode indirecte, folosind ca oxidanți săruri de mercur sau argint. Procesul de oxido-reducere se poate reda prin ecuația următoare:

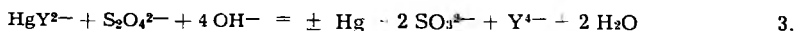


Una dintre primele metode de dozare a ditioniților folosește $K_2[HgI_4]$ în mediu alcalin (2,5). Reacția are loc conform ecuației:



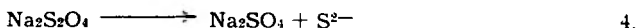
Mercurul astfel format se dozează iodometric.

În lucrări anterioare s-a stabilit (6—10) o analogie între proprietățile oxidante ale Hg^{2+} și a HgY^{2-} față de substanțe reducătoare, constatându-se efectul oxidant al mercurului și în complexul HgY^{2-} . Ditioniții avind un potențial redox suficient de negativ ($E^\circ = 1,12 \text{ V}$) (11), iar sistemul $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$ un potențial redox suficient de pozitiv la un pH potrivit ($\text{pH} \approx 7-8$; $E^\circ \approx +0,752 \text{ V}$) (10), am presupus că reacția dintre aceste două substanțe va decurge cantitativ. Astfel reacția redox care are loc poate fi reprezentată prin schema următoare:

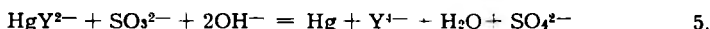


Pe baza acestei ecuații se poate realiza dozarea complexometrică a ditioniților.

Studiind comportarea substanței la diferite valori de pH, am constatat, că în mediu acid au loc și reacții secundare în urma disproporționării ditioniților și a formării ionului de S^{2-} :

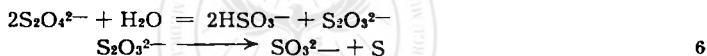


Astfel, în cazul reacției cu HgY^{2-} am constatat descompunerea complexonatului de mercur și formarea HgS . La un pH puternic alcalin complexonatul de mercur a oxidat și sulfiții prezenți:



La un $\text{pH} \approx 7-8$ reacția dintre HgY^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ este specifică, chiar și în prezența unui exces mare de sulfid, fapt verificat și experimental.

Ditioniții se descompun și prin hidroliză:



Pentru împiedicarea acestei reacții este de dorit evitarea preparării soluțiilor de bază și realizarea dozării prin cântărirea directă a substanței solide.

Pe baza acestor studii preliminare am elaborat o metodă simplă și sensibilă, semimicro pentru dozarea ditioniților.

Reactivii utilizați

- HgY^{2-} 0,1 M neutralizat cu NaOH la $\text{pH} = 7-8$
- sol. de CuSO_4 0,05 M
- CH_3COOH 10%
- Indicator PAN, sol. alcoolică 0,1%
- Ditionit de sodiu p. a. („Union chimique Belge“)

Se cântăresc cantități între 2,0—10,0 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, se dizolvă în 10 ml apă distilată proaspăt fiartă și răcită și se adaugă 10 ml reactiv de HgY^{2-} . Reacția redox se petrece instantaneu. Titrarea H_2Y^{2-} eliberat se retitrează cu o soluție titrată de CuSO_4 0,05 M în prezența indicatorului PAN, la un $\text{pH} \approx 5-6$ obținut prin tratarea probei cu CH_3COOH . Se indică folosirea microbiuretei.

1 ml CuSO_4 0,05% M = 0,0087 g ditionit de Na.

Este indicat ca reactivul să nu conțină exces de H_2Y^{2-} liber. În caz contrar se va efectua și titrarea unei probe martor, care se va lua în considerare la calcularea rezultatelor.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul următor:

Dozarea $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ cu ajutorul reactivului HgY^*

Cant. luată în lucru mg	Cant. regăsită mg	Diferența mg	Conținut %	Diferența de la medie %
7.23	7.22	-0.01	99.86	+0.02
7.30	7.40	+0.10	101.30	+1.46
2.90	2.87	-0.03	98.97	-0.87
9.60	9.57	-0.03	99.69	-0.15
3.86	3.90	+0.04	101.04	+1.20
1.90	1.91	+0.01	100.53	+0.69
8.80	8.70	-0.10	98.86	-0.98
3.50	3.48	-0.02	99.40	-0.44
4.02	3.99	-0.03	99.30	-0.54
5.06	5.08	+0.02	100.50	+0.66
6.20	6.15	-0.05	99.54	-0.39
2.74	2.71	-0.03	99.15	-0.69

X	= 99,84	k	= 11
S	= 0,9183		
S ²	= 0,6863		= 0,95
S _x	= 0,2389	t _{0,95}	= 2,20
S _x %	= 0,2393%		

$X = 99,84 \pm 2,20 \times 0,24 = (99,84 \pm 0,528) \%$

Datele tabelului oglindesc faptul că cantități de mg de ditionit pot fi determinate cu o precizie satisfăcătoare. Metoda elaborată se realizează rapid avînd, și avantajul că nu necesită mai multe soluții titrate, nefiind jenată nici de prezența impurităților de SO_3^{2-} .

Sosit la redacția: 16 decembrie 1968.

Bibliografie

- SCHULEK E., MAROS L.: Magyar kémiai folyóirat (1957), 63, 61; 2. ORLOFF E.: J. russ. phys. chem. Ges. (1904), 36, 1311; Chem. Zbl. 1905, I, 692; 3. SCHULEK E., KÖRÖS E.: Magyar kémiai folyóirat, (1955), 61, 321; 4. WAWRZYCHEK W., RYCHCIK W.: Zeitsch. f. anal. chem. (1964), 202, 21; 5. LITEANU C.: Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. did. și ped. București 1964, 399; 6. BUDESINSKY B.: Coll. che. chem. com. (1961), 3, 781; 7. FÜLÖP L., BLAZSEK A.: Farmacia (1962), 9, 525; 8. BLAZSEK A., FÜLÖP L., VERÉPH J.: Farmacia (1965), 6, 349; 9. BLAZSEK A., BÍRÓ Z.: Revista Medicală (1968), 14, 67; 10. BLAZSEK A., FÜLÖP L., BÍRÓ Z.: Lucrare prezentată la Congresul național de farmacie, București 1968; 11. MEITES L.: Handbook of analytical chemistry, McGraw Hill. Book comp. New York 1963.