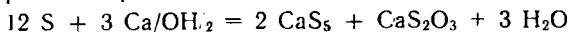


METODĂ NOUA PENTRU DOZAREA SOLUȚIEI DE POLISULFURA DE CALCIU ȘI A TIOSULFATULUI DE SODIU

Mártonfi László, Sarudi Lili, Giacomuzzi János

1. Dozarea soluției de polisulfură de calciu.

Soluția de polisulfură de calciu este oficial în Farmacopeea Română ed. VII. sub denumirea de „Soluție calcii sulfurati”. Pentru prepararea produsului se fierbe încet 6 g oxid de calciu și 133 g sulf, cu 1000 ml de apă timp de 1 oră; după răcire se filtrează și se completează la 1000 ml cu apă. În timpul fierberii sulful se dizolvă după următoarea reacție:

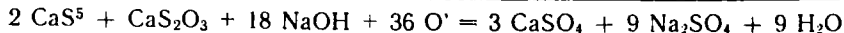
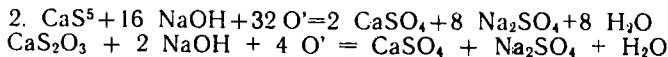


Deci soluția de polisulfură de calciu, din punct de vedere chimic nu este omogenă, ci conține pentasulfură de calciu și tiosulfat de calciu în raport molecular de 2 : 1. Valoarea terapeutică a preparatului se datorește conținutului de sulf polisulfuric care se leagă în mod labil în pentasulfura de calciu. Sub acțiunea acizilor, dintr-o moleculă de pentasulfură de calciu se pun în libertate 4 atomi de sulf (sulf polisulfuric). O asemenea descompunere este provocată și de bioxidul de carbon din aer:



Conținutul teoretic de sulf polisulfuric în preparat proaspăt este 8,86%, în realitate de obicei este însă mai puțin și cu timpul — din cauza descompunerii amintite — scade mereu. F. R. VII. prescrie un conținut minim de 6% sulf polisulfuric. Dozarea sulfului conform F. R. VIII. se execută în felul următor (1): preparatul se fierbe cu cianură de potasiu în prezența acidului boric, iar sulfocianura de potasiu rezultată se tratează cu apă de brom, după o prealabilă acidulare cu acid clorhidric; excesul de brom se leagă cu apă fenicată sub forma de tribromfenol și se adaugă soluției iodură de potasiu; cianura de brom rezultată prin acțiunea bromului din iodura de potasiu pune în libertate iod, care se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n. Metoda este bună și dă rezultate satisfăcătoare. Are însă inconveniente: necesită multe feluri de reactivi, durează cam mult și degajarea gazului otrăvitor de acid cianhidric la fierbere, precum și prezența vaporilor de brom fac ca metoda să fie greu aplicabilă, mai ales în laboratoarele farmaciilor care nu dispun de nișe.

Conținutul de sulf polisulfuric al soluției de polisulfură de calciu se poate determina printr-o metodă mai simplă — propusă de noi și la dozarea polisulfurii de potasiu (2) — conform căreia preparatul se oxidează cu apă oxigenată în prezența unei cantități cunoscute de hidroxid de sodiu, iar hidroxidul rămas în exces se titrează cu acid clorhidric. Luând în considerare compoziția soluției de polisulfură de calciu, reacția este următoarea:



Din ecuații reiese că două molecule de pentasulfură de calciu, prin oxidarea celor 8 atomi de sulf polisulfuric în acid sulfuric, neutralizează 16 molecule de hidroxid de sodiu, iar o moleculă de tiosulfat de calciu prin oxidarea sulfului tiosulfatic, neutralizează 2 molecule de hidroxid de sodiu. Echivalentul sulfului este deci egal cu jumătatea greutateii sale atomice. Valoarea calculată pe baza consumului de hidroxid exprimă conținutul total de sulf polisulfuric-tiosulfatic, din care 88,89% sulf polisulfuric, iar 11,11% sulf tiosulfatic. Pentru a ajunge deci la valoarea corespunzătoare conținutului de sulf polisulfuric, rezultatul calculat pe baza consumului de hidroxid se micșorează cu 11,11%, sau calculul se face cu un echivalent al sulfului micșorat în acest raport.

Hidroxidul de calciu eventual prezent în preparat, poate diminua valoarea calculată în baza consumului de hidroxid, însă — cum au dovedit și rezultatele experimentale — numai în mică măsură, care poate fi neglijată.

Descrierea metodei. Se pipetează 5 ml soluție de polisulfură de calciu într-un balon cotat de 100 ml și se completează cu apă distilată pînă la semn. Din soluția diluată se măsoară 5 ml într-un balon Erlenmeyer de 250 ml, se adaugă 40 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,1 n și 0,7 ml apa oxigenată concentrată (30%) în prealabil neutralizată (metilorange): în gîtul balonului se pune o pîlnie mică și se fierbe lent pînă la încetarea degajării oxigenului (cam 10 minute); pîlnia se spală cu puțină apă în balon, se adaugă 2 pic. soluție de metilorange, se răcește și se titrează cu acid clorhidric 0,1 n pînă la colorație portocalie, apoi se fierbe și dacă e cazul, după răcire se titrează din nou pînă la colorație portocalie.

1 ml NaOH 0,1 n corespunde la 0,001603 g sulf polisulfuric și 0,001425 g sulf tiosulfatic.

Noua metodă a fost încercată experimental paralel cu metoda adaptată de F. R. ed. VII. Tabelul Nr. 1 cuprinde rezultatele dozărilor, obținute în cazul a trei feluri de soluții de polisulfură de calciu, proaspăt preparate.

Tabelul Nr. 1.

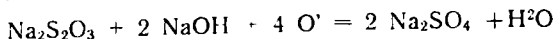
| Nr. dozărilor | Preparatul nr. 1 | | Preparatul nr. 2 | | Preparatul nr. 3 | |
|---------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | Nouă metodă | Conform F. R. VII. | Nouă metodă | Conform F. R. VII. | Nouă metodă | Conform F. R. VII. |
| 1. | 8,12% | 8,12% | 7,80% | 7,78% | 8,25% | 8,17% |
| 2 | 7,96% | 8,08% | 7,74% | 7,44% | 8,30% | 8,32% |
| 3 | 7,92% | 8,04% | 7,74% | 7,32% | 8,41% | 8,53% |
| 4. | 7,92% | 8,10% | 7,70% | 7,20% | 8,47% | 8,32% |
| medii | 7,98% | 8,08% | 7,74% | 7,44% | 8,35% | 8,33% |

Diferențele între valorile obținute după noua metodă și cele obținute după F. R. VII. nu depășesc limitele admise: între valorile medii a 4—4 dozări am constatat o diferență de la -0,16 pînă la +0,30. Rezultatele dozărilor făcute în serie sînt mai apropiate după noua metodă și diferen-

țele între valorile obținute în general sînt sub 0,1%. Metoda elaborată de noi nu numai că este mai simplă, dar duce la rezultate mai precise decît dacă se lucrează după procedeul descris în F. R. VII.

II. Dozarea tiosulfatului de sodiu.

În metoda anterioară am arătat, că o moleculă de tiosulfat, la oxidare în mediu alcalin, neutralizează două molecule de hidroxid de sodiu, conform reacției următoare :



Pe baza acestei reacții metoda se poate întrebuița și pentru dozarea tiosulfatului de sodiu și cu toate că este mai lungă și mai complicată decît cea iodometrică, totuși are numite avantaje, care pot să motiveze aplicarea ei. Unul dintre avantaje este că, echivalentul tiosulfatului este egal cu jumătatea greutății sale moleculare, deci consumul de soluție titrată este de două ori mai mare decît la metoda iodometrică ; alt avantaj este, că prezența impurităților de sulfid de sodiu nu influențează rezultatul titrării.

Descrierea metodei. Cca 0,25 g tiosulfat de sodiu precis cîntărit, se dizolvă în 10 ml apă, într-un balon Erlenmeyer, se adaugă 30 ml soluție de hidroxid de sodiu 0,1 n și 2 ml apă oxigenată concentrată neutralizată (metilorange); în gîtul balonului se pune o pilnie mică și se fierbe lent pînă la încetarea degajării oxigenului (cca. 10 minute) ; pilnia se spală cu puțină apă în balon, iar după răcire se adaugă 2 pic. soluție de melilorange și se titrează cu acid clorhidric 0,1 n.

1 ml hidroxid de sodiu 0,1 n corespunde la 0,01241 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sau la 0,007905 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Pentru a controla metoda am întrebuițat două feluri de tiosulfat de sodiu „pro analysi”. Am dizolvat în apă cca. 5 g preparat, într-un balon cotat de 200 ml și am completat pînă la semn. Am titrat cîte 10 ml din soluție, simultan iodometric și prin metoda noastră. Tabelul Nr. 2 cuprinde rezultatele medii alor cîte 4 titrări.

Tabelul Nr. II.

| Nr. | Cant. cîntărită g | Iodometrie cantitatea găsită | | Noua metodă cantitatea găsită | | Cant. in % găs. în prezența Na_2SO_3 |
|---|-------------------|------------------------------|--------|-------------------------------|--------|--|
| | | g | % | g | % | |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ I.C.E.C.H.I.M. | | | | | | |
| 1. | 0,2584 | 0,2595 g | 100,4% | 0,2579 g | 99,80% | 100,20 |
| 2. | 0,2575 | 0,2593 g | 100,8% | 0,2531 g | 98,40% | 98,40 |
| 3. | 0,2544 | 0,2586 g | 101,4% | 0,2525 g | 99,76% | 99,76 |
| 4. | 0,2726 | 0,2736 g | 100,3% | 0,2705 g | 99,27% | 99,27 |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Merck | | | | | | |
| 1. | 0,2576 | 0,2619 g | 101,5% | 0,2557 g | 99,20% | 99,86 |
| 2. | 0,2528 | 0,2547 g | 100,5% | 0,2502 g | 98,95% | 99,42 |
| 3. | 0,2576 | 0,2644 g | 102,0% | 0,2576 g | 99,30% | 99,44 |

Valorile obținute prin noua metodă erau mai mici decât cele iodometrice. Aceasta se poate explica prin faptul, că preparatele folosite de noi — după cum a confirmat și controlul lor — erau impurificate cu sulfat de sodiu. Prezența sulfatului mărește consumul de iod, în schimb asupra metodei propuse de noi n-are influență, întrucît perhidrolul îl oxidează la sulfat neutru. Pentru dovedirea acestui lucru am procedat în felul următor: am adăugat la cîte 10 ml de soluție de tiosulfat de sodiu cîte 10 ml dintr-o soluție de sulfat de sodiu 1% și am titrat după metodă descrisă. Paralel am executat și proba martor, fără tiosulfat, pentru a controla consumul eventual de soluție titrată a sulfatului de sodiu. Am constatat, că sulfatul de sodiu — cu toate că am folosit un preparat „pro analysi” — și după oxidarea lui în sulfat a rămas slab alcalin. Consumul în plus de cca. 0,3 ml (1,5%) de acid clorhidric 0,1 n, datorită acestuia l-am luat în considerare și la calculul rezultatelor. Valorile obținute la dozările efectuate în prezența sulfatului de sodiu au fost concordante cu cele găsite la titrarea tiosulfatului pur, fiind diferențe numai între limitele admisibile. Metoda deci poate să ne servească pentru dozarea tiosulfatului impurificat cu sulfat, iar în prezența bisulfizilor și bazelor nu se poate aplica.

Rezumat

Am elaborat o metodă nouă pentru dozarea sulfului polisulfuric din „Solutio calcii sulfurati”. Principiul metodei: preparatul se oxidează cu apă oxigenată neutralizată, în prezența unei cantități cunoscute de NaOH 0,1 n în exces și prin titrarea excesului cu HCl 0,1 n se determină cantitatea de bază consumată de sulful polisulfuric, oxidat în acid sulfuric. Metoda este precisă și mai simplă decât cea prescrisă de F. R. VII. După aceleași principii am elaborat și dozarea tiosulfatului de sodiu pe baza consumului de hidroxid al sulfului tiosulfatic. Avantajul metodei este că prezența sulfizilor nu influențează mersul determinărilor.

Sosită la redacție la 15 iunie 1957.

Bibliografie

1. Farmacopeea Romină. Ed. VII. pag. 568.
2. Mărtonfi și colab.: Értésitő p. 8. 2. 1947.

НОВЫЙ МЕТОД ДОЗИРОВАНИЯ РАСТВОРА ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ И ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Л. Мартонфи, Л. Шаруди, Н. Джакомузи

Авторы разработали новый метод определения полисульфидной серы в растворе „Solutio calcii sulfurati”. Принцип метода: препарат окисляется нейтрализованной перекисью водорода в присутствии определенного избыточного количества 0,1 N NaOH, причем титрованием избытка посредством 0,1 N HCl определяется основное вещество, израсходованное полисульфидной серой, окисленной в серную кислоту. Метод более точен и мене сложен, чем рекомендуемый V.I Румынской Фармакопеей. По тем же принципам разработано определение тiosульфата натрия на основе расхода гидроокиси тiosульфидной серы. Преимуществом метода является отсутствие влияния сульфитов на ход определения.

UNE NOUVELLE METHODE POUR DOSER LA SOLUTION DE POLYSULFURE DE CALCIUM ET DE THIOSULFATE DE SODIUM

L. Mártonfi, L. Sarudi, F. Giacomuzzi

Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode pour doser le soufre polysulfurique de la „Solutio calcii sulfurati“. Le principe de la méthode: la préparation oxydée avec de l'eau oxygénée neutralisée, en présence d'une quantité connue de NaOH, 0,1 n en titrant l'excès de HCl 0,1 n on détermine la quantité de base consommée du soufre polysulfurique, oxydé dans l'acide sulfurique. La méthode est précise et plus simple que celle prescrite par F. R. VII. Selon les mêmes principes a été élaboré le dosage du thiosulfate de soude, sur la base de la consommation d'hydroxyde du soufre thiosulfatique. L'avantage de la méthode consiste dans le fait, que la présence des sulfites n'influence pas le cours des déterminations.
