

O METODA COMPLEXONOMETRICA PENTRU DOZAREA RAPIDA A METILARSINATULUI DE SODIU

I. Formanek, L. Fülöp, Claudia Szánthó

Pentru dozarea metilarsinatului de sodiu, se cunosc în literatura de specialitate mai multe metode volumetrice.

Intr-una dintre metodele cunoscute (Farmacopeea Franceză 1937 și 1949; Farmacopeea Română ed. VII.) se aplică oxidarea substanței cu persulfatul de sodiu sau cu ajutorul acidului sulfuric și perhidrol (Farmacopeea Ungară ed. V), determinînd arsenul iodometric, respectiv bromatometric sub formă de acid arsenios sau arsenic.

Efectul extractelor fluide de urzică (frunze și tulpini) asupra dezvoltării tulpinii de *Staphylococcus aureus* haemolyticus

Denumirea speciei	Extract fluid		
	frunză	tulpină	martor
	Numărul germeilor după 20 ore de incubare (diluție 1 : 1.000.000)		
<i>U. urens</i>	steril	15.000	
<i>U. pilulifera</i>	steril	6.010	900.000
<i>U. dodarthi</i>	steril	8.200	

Tabelul nr. 2.

Efectul extractelor fluide de urzică (frunze și tulpini) asupra dezvoltării tulpinii de *Streptococcus haemolyticus*

Denumirea speciei	Extract fluid		
	frunză	tulpină	martor
	Numărul germeilor după 20 ore de incubare (diluție 1 : 100.000)		
<i>U. urens</i>	steril	80.275	
<i>U. pilulifera</i>	steril	100.750	1 225.375
<i>U. dodarthi</i>	steril	112.625	

Tabelul nr. 3.

Efectul extractelor fluide de urzică (frunze și tulpini) asupra dezvoltării tulpinii de *Shigella flexneri*

Denumirea speciei	Extract fluid		
	frunză	tulpină	martor
	Numărul germeilor după 20 ore de incubare (diluție 1 : 100)		
<i>U. urens</i>	steril	6.375	
<i>U. pilulifera</i>	steril	7.775	1.000.425
<i>U. dodarthi</i>	steril	8.850	

Tabelul nr. 4.

Efectul extractelor fluide de urzică (frunze și tulpini) asupra dezvoltării tulpinii de *Ebertella typhosa*

Denumirea speciei	Extract fluid		
	frunză	tulpină	martor
	Numărul germeilor după 20 ore de incubare (diluție 1 : 1.000.000)		
<i>U. urens</i>	1.100	4.425	
<i>U. pilulifera</i>	5.750	6.450	1.000.200
<i>U. dodarthi</i>	2.025	strat continuu	

După metoda lui *D. Darrasse* (1) și colab., metilarsinatul de sodiu se calcinează în prezența magneziului metalic și a azotatului de magneziu ca piroarseniat de magneziu, care se reduce cu ajutorul iodurii de potasiu sub formă de acid arsenios, titrându-se iodometric.

Monforte (2) efectuează o dezagregare alcalină cu hidroxid de sodiu, transformând metilarsinatul de sodiu în arseniat alcalin, care se reduce cu reactiv Bougault, precipitându-se ca arsen metalic și care se titrează apoi iodometric.

După o altă metodă a lui *D. Darrasse* (3) arsinatul se determină argentometric, prin precipitarea produsului sub formă de metilarsinat de argint și prin titrarea excesului de azotat de argint cu tiocianat de amoniu, în prezența indicatorului alaun feri-amoniacal. După autor, la calcularea rezultatelor — având în vedere dizolvarea precipitatului de metilarsinat de argint — se ia în considerare un factor de corecție.

În literatură se găsesc date referitoare și la dozarea complexometrică indirectă a compușilor organoarsenici; după o prealabilă oxidare se titrează ionii arseniați prin diferite metode complexonometrice.

Astfel *R. Vasilev* (4) după oxidarea compușilor organoarsenici dozează indirect arseniații prin precipitare sub formă de arseniat de bismut, în mediu de acid azotic diluat și dozează excesul de Bi^{III} cu complexon III, la indicator violet de pirocatechină sau xilenol oranj.

Z. Stefanac (5), pentru dozarea compușilor organoarsenici, recomandă în prealabil metoda de calcinare a lui *W. Schöniger* (6), după care arseniații se precipită cu azotat de argint dintr-o soluție tamponată cu acetat de sodiu, apoi precipitatul spălat se dizolvă în soluția amoniacală a tetracianatului de nichel și de potasiu ($\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$), iar ionul Ni^{++} eliberat se titrează cu complexon III la indicator murexid.

În cursul experiențelor noastre, am studiat proprietățile sărurilor metalice ale acidului metilarsinic, în scopul de a putea fi aplicate pentru determinarea complexometrică indirectă a produsului citat mai sus.

Astfel ne-am ocupat cu combinațiile metalice ale acidului metilarsinic și anume cu sărurile de cupru, mercur, bismut și cadmiu. Am constatat, în cursul cercetărilor preliminare, că sarea de cupru a acidului metilarsinic nu se precipită cantitativ (aprox 10 mg substanță rămâne în 25 ml soluție). Sarea de mercur a acidului metilarsinic de asemenea se dizolvă în apă și de aceea nu este corespunzătoare scopului. Metilarsinatul de bismut este o combinație insolubilă în apă, însă în mediu apos hidrolizează, neavând o compoziție bine determinată.

În cursul cercetărilor noastre, am obținut rezultatele cele mai bune prin precipitarea acidului metilarsinic sub formă de sare de cadmiu. Am constatat că reacția este sensibilă și sarea de cadmiu se precipită practic cantitativ, obținând un precipitat cu compoziție bine determinată (1 Cd=acid metilarsinic).

Principiul metodei

Principiul metodei constă în faptul că metilarsinatul de sodiu se tratează cu un exces de soluție titrată de acetat de cadmiu; precipitatul format se filtrează și dintr-o parte alicotă a filtratului se determină complexometric excesul ionilor de Cd.

Reactivi necesari:

- Soluție de acetat de cadmiu 0,05 M.
- Soluție de complexon III 0,05 M.
- Soluție de tampon Schwarzenbach ($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$).
- Indicator eriocrom T (1 : 100 cu NaCl).

Descrierea metodei

Se cîntărește la balanța analitică aproximativ 0,30 g substanță, se pune într-un balon cotelat de 50 ml și se dizolvă în 10 ml apă distilată. Se adaugă apoi, dintr-o biuretă, 30 ml soluție de acetat de cadmiu 0,05 M, se completează cu apă distilată la semn și se agită, apoi se filtrează soluția din balonul cotelat, aruncînd primii 10 ml; următorii 25 ml se trec într-un flacon de titrare de 200 ml, se adaugă 75 ml apă distilată, 5 ml soluție tampon Schwarzenbach, indicator «ricrom T. și se titrează cu soluție complexon III 0,05 M dintr-o biuretă cu gradație de 0,02 ml, de la culoarea roză la albastru.

1 ml acetat de cadmiu 0,05 M corespunde la 0,0146 g metilarsinat de sodiu.

Rezultatele obținute sînt arătate în tabelul următor:

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru (g)	Sol. acetat de cadmiu 0,05 M (ml)	Cant. găsită		Media în As găsită la contr. după metod. Schulek-Villecz	Erori față de contr. (%)	Arenal în %	Contr. Arenal în (%)
			în arenal (g)	în As (g)				
1	0,3248	22,10	0,3226	25,47		-0,07	99,32	
2	0,2953	20,16	0,2943	25,56		+0,02	99,86	
3	0,2805	19,13	0,2796	25,57		+0,03	99,71	
4	0,2657	18,11	0,2642	25,50	25,54	-0,04	99,43	99,60
5	0,2374	16,31	0,2381	25,72		+0,18	100,30	
6	0,2360	16,04	0,2341	25,44		-0,10	99,20	
7	0,1780	12,17	0,1776	25,59		+0,05	99,77	
Media arenalului exprimat în As:				25,55	Media arenalului în %:		99,62	

Dozarea complexonometrică a metilarsinatului de sodiu am controlat-o cu metoda bromatometrică a lui Schulek-Villecz. Rezultatul unei serii de determinări și media valorică se pot vedea în tabel, din care reiese că rezultatele dozării bromatometrice și complexonometrice sînt concordante.

Avantajul metodei complexonometrice se manifestă prin simplitate și rapiditate, timpul executării unei determinări fiind de maximum 20 de minute, față de metoda lui Schulek-Villecz și cea din Farmacopeea Romînă ed. VII-a, care necesită 4—6 ore.

Menționăm că metoda este interferată în prezența ionilor de PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , OH^- (sub pH 4); prezența cacodilaților nu interferează determinarea. Efectul cationilor alcalino-terosi se poate evita prin aplicarea indicatorului PAN, respectiv xilenol oranji, efectuînd titrarea în soluție slab acidă pH 5—6).

Sosit la redacție: 9 iunie 1964.

Bibliografie

1. D. DARRASSE-FLEURY — I.P.C. (7), (1920), 21, 385; 2. F. MONFORTE. Ind. Chim. (1934), 9, 903 și 1045; 3. D. DARRASSE: Ind. Chim. (1934), 21, 691;
4. R. VASILIEV, GR. ANASTASESCU: Farmacia (1961), 2, 83; 5. Z. STEFANAC: Microchimica Acta (1962), 6, 1115; 6. W. SCHÖNIGER: Microchimica Acta (1961), 4, 545; 7. R. JACQUEMAIN, H. MISTROFF: B.S.P., (1936), 43, 115; 8. POURSAIN: U.P. (1926), 67, 259; 9. Farmacopeea Romînă ed. VII; 10. Farmacopeea U.R.S.S. ed VIII; 11. Farmacopeea Ungară ed. V; 12. P. LEBEAU: Traité de Pharmacie Chimique. (1946), 3082; 13. L. ERDEY: Bevezetés a kémiai analízisbe. (1955), II. 155.