

# TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE  
CIENCIAS Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C. S. I. C.,  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

## SEPARACIONES CROMATOGRAFICAS SOBRE PAPELES IMPREGNADOS EN ACIDO 5,5'-METILENDISALICILICO

por

F. CAPITAN, F. SALINAS y J. L. MARTINEZ

En los últimos años se han publicado numerosos trabajos relativos al empleo de papeles cromatográficos impregnados en compuestos muy poco solubles. Así, el fosfato de zirconio (1, 2, 3), el fosfato estannico (4,5), el wolframato de titanio (6) y de estaño (7), entre otros, han sido utilizados para impregnar papeles cromatográficos. Se han conseguido, de esta manera buenas separaciones analíticas de iones inorgánicos, ya que las separaciones así realizadas no dependen sólo de la partición, sino también, de la reaccionabilidad del reactivo que impregna el papel cromatográfico.

En el presente trabajo aprovechamos la escasa solubilidad del ácido 5,5'-metilendisalicílico en agua, cuya reaccionabilidad hemos establecido (8), y estudiamos el comportamiento de 30 cationes en papeles cromatográficos impregnados en reactivo y sin impregnar, en diferentes líquidos de desarrollo. Establecemos así separaciones que no fueron posibles cuando se utilizaron papeles sin impregnar.

### EXPERIMENTAL

#### *Aparatos y reactivos*

Vasos de vidrio de 20×10 cm. utilizados para el desarrollo de tiras de papel Whatman núm. 4 de 14×23 cm.

Disolución etanólica de ácido 5,5'-metilendisalicílico obtenido por nosotros.

Disoluciones de cloruros, nitratos o sulfatos de los cationes a ensayar de las casas Merck R. A. y Probus R. A. de concentración 1 gr/l.

### *Reveladores:*

Disolución de  $SNa_2$  para detectar Ag(I), Pb(II), Hg(I), Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), As(III), Sb(III), Sn(II), Ni(II) y Co(II).

Disolución de difenilcarbocida para detectar Mn(II), Zn(II) y Cr(III).

Disolución de ferrocianuro potásico para el revelado de Ti(IV), V(V), Fe(III) y  $UO_2(II)$ .

Disolución de rojo de alizarina S para el revelado de Zr(IV), In(III), Th(IV), Y(III), La(III), Ga(III), Ca(II) y Al(III). Previamente al uso de esta disolución, el papel era rociado con una disolución amoniacal.

Disolución de quinalizarina para la detección de Mg(II).

Disolución de pirogalol para la detección de Sr(II) y Ba(II). El papel era rociado previamente con disolución amoniacal.

Disolución de quinalizarina para la detección de Mg(II).

Disolución de pirogalol para la detección de Sr(II) y Ba(II). El papel era rociado previamente con disolución amoniacal.

### *Líquidos de desarrollo:*

1.—Butanol- $NO_3H$  al 50%. En la proporción 7:3.

2.—Dioxano- $NO_3H$  al 50%. En la proporción 1:1.

3.—Acetona- $NO_3H$  al 10%. En la proporción 7:3.

4.—Piridina-Acético. En la proporción 1:1.

### *Preparación de los papeles*

Fueron impregnados en la disolución etanólica de ácido 5,5'-metilendisalicílico y desecados después, al aire, a temperatura ambiente.

### *Procedimiento*

Con capilares de vidrio se depositan gotas de la disolución de cation a ensayar. Una vez secas estas gotas, mediante un secador, se sitúa el papel en el recipiente donde se va a proceder el desarro-

llo, por técnica ascendente, previamente acondicionado durante 15 minutos. Se permite el avance del frente hasta que ascienda unos 10 cm. sobre el papel.

Se efectuaron medidas de Rf para papeles sin impregnar —con tiempos de desarrollo de 60, 45, 30 y 40 minutos correspondientes a los líquidos 1,2,3 y 4— y para papeles impregnados —empleando tiempos de desarrollo de 165, 120 45 y 60 minutos respectivamente, para los cuatro líquidos antes indicados—. Los resultados se reúnen en la tabla núm. 1.

TABLA NUM. 1

Rf DE DIFERENTES IONES EN PAPELES CROMATOGRÁFICOS SIN IMPREGNAR E IMPREGNADOS DE ACIDO 5,5'-METILENDISALICILICO

L. desarr.	1		2		3		4	
	P.S.I.	P.I.	P.S.I.	P.I.	P.S.I.	P.I.	P.S.I.	P.I.
Ag(I)	1.00	0.17	0.25	0.46	0.50	0.69	0.57	0.92
Pb(II)	0.16	0.16	0.21	0.60	0.44	0.79	0.90	0.81
Hg(I)	0.34	0.30	0.84	0.75	0.00	0.75	1.00	0.70
Hg(II)	0.38	0.39	0.91	0.71	0.95	0.81	1.00	0.68
Bi(III)	0.42	0.35	0.34	0.81	0.95	0.76	0.99	0.30
Cu(II)	1.00	0.10	0.23	0.74	0.76	1.00	0.84	0.75
Cd(II)	0.20	0.17	0.90	0.40	0.85	0.92	1.00	0.54
As(III)	0.73	0.49	0.76	0.52	0.69	0.92	0.78	0.74
Sb(III)	0.36	0.00	0.89	0.71	0.90	0.78	0.99	0.84
Sn(II)	0.89	0.47	0.94	0.66	0.94	0.91	0.57	0.70
Cr(III)	0.09	0.08	1.00	0.53	0.81	0.61	1.00	0.70
Ti(IV)	0.20	0.20	0.74	0.34	0.86	0.32	0.00	0.65
V(V)	0.23	0.20	0.73	0.44	0.77	0.26	0.93	1.00
Fe(III)	0.15	0.20	0.80	1.00	0.89	0.47	0.00	1.00
UO <sub>2</sub> (II)	0.32	0.61	0.92	0.56	0.98	0.32	1.00	0.73
Zr(IV)	0.11	0.20	0.78	0.44	0.06	0.70	0.01	0.63
In(III)	0.22	0.22	0.80	0.63	0.84	0.75	0.90	0.62
Th(IV)	0.12	0.20	0.75	0.70	0.83	0.66	0.78	0.20
Y(III)	0.11	0.04	1.00	0.55	0.86	0.75	0.87	0.69
La(III)	0.11	0.07	0.89	0.53	0.84	0.74	0.85	0.52
Ga(III)	0.13	0.10	1.00	0.65	0.90	0.72	0.88	0.59
Mn(II)	0.18	0.14	0.82	0.24	0.90	0.59	1.00	0.42
Zn(II)	0.16	0.11	0.73	0.05	0.84	0.65	1.00	0.35
Ce(II)	0.12	0.10	0.88	0.59	0.88	0.86	1.00	0.76
Ni(II)	0.08	0.10	0.02	0.70	0.71	0.78	1.00	0.61
Ca(II)	0.08	0.10	1.00	0.90	0.75	0.60	0.85	0.57
Sr(II)	0.14	0.00	0.13	0.82	0.2			
Ba(II)	0.13	0.00	0.12	1.00	0.60	0.56	0.87	0.60
Mg(II)	0.35	0.31	1.00	0.60	0.89	0.30	1.00	0.67
Al(III)	0.01	0.09	0.86	1.00	1.00	0.80	1.00	0.53

P.S.I.: Papeles sin impregnar

P. I.: Papeles impregnados.

El examen de los resultados encontrados induce a creer que teóricamente son posibles una serie de separaciones binarias y ternarias empleando papeles impregnados en ácido 5,5'-metilendisalicílico que no se conseguían utilizando papeles sin impregnar. Se hicieron, por ello una serie de experiencias encaminadas a comprobar la bondad de las mismas, operando en la forma antes indicada sobre mezclas binarias. Los resultados se reúnen en las tablas núms. 2, 3, 4 y 5, en las que se indican, además de los valores obtenidos para los Rf de los distintos iones, los valores correspondientes a los Rf de cabeza -RL- y de cola -RT-.

TABLA NUM. 2

SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS SOBRE PAPELES IMPREGNADOS EN ACIDO 5,5'-METILENDISALICILICO. LIQUIDO DE DESARROLLO BUTANOL-NO<sub>3</sub>H al 50% (7:3)

mezclas	catión citado en primer lugar			catión citado en 2.º lugar		
	R T	R L	R F	R T	R L	R F
Ag(I)-Sn(II)	0.00	0.00	0.00	0.21	0.41	0.44
Pb(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.00	0.35	0.22	0.21	0.41	0.44
Hg(I)-Sb(III)	0.48	0.70	0.85	0.00	0.00	0.00
Hg(II)-Sb(III)	0.48	0.70	0.83	0.00	0.00	0.00
Bi(III)-Sb(III)	0.22	0.48	0.47	0.00	0.00	0.00
Cu(II)-As(III)	0.03	0.13	0.11	0.30	0.42	0.51
Cu(II)-Sn(II)	0.04	0.12	0.11	0.42	0.56	0.67
Cr(III)-UO <sub>2</sub> (II)	0.01	0.05	0.05	0.33	0.48	0.55
Co(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.11	0.23	0.20	0.31	0.51	0.52
Ni(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.08	0.21	0.20	0.31	0.49	0.50
Mn(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.13	0.25	0.21	0.33	0.51	0.52
Zn(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.10	0.20	0.19	0.30	0.48	0.49
Ti(IV)-UO <sub>2</sub> (II)	0.12	0.17	0.20	0.26	0.39	0.42
V(V)-UO <sub>2</sub> (II)	0.07	0.17	0.17	0.39	0.44	0.55
Fe(III)-UO <sub>2</sub> (II)	0.05	0.25	0.21	0.38	0.50	0.59
Cd(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.04	0.19	0.15	0.51	0.61	0.73
Sr(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.00	0.08	0.02	0.32	0.40	0.42
Ba(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.00	0.00	0.00	0.46	0.59	0.60
Y(III)-UO <sub>2</sub> (II)	0.03	0.13	0.08	0.36	0.46	0.48
Zr(IV)-UO <sub>2</sub> (II)	0.07	0.17	0.14	0.34	0.39	0.43

TABLA NUM. 3

SEPARACIONES CROMATOGRAFICAS SOBRE PAPELES IMPREGNADOS  
EN ACIDO 5,5'-METILENDISALICILICO. LIQUIDO DE DESARROLLO  
DIOXANO-NO<sub>3</sub>H AL 50% (1:1)

mezclas	catión citado en primer lugar			catión citado en 2.º lugar		
	R T	R L	R F	R T	R L	R F
Hg(II)-Mn(II)	0.63	0.75	0.82	0.40	0.45	0.50
Hg(II)-Zn(II)	0.61	0.76	0.81	0.20	0.30	0.29
Tl(IV)-Zn(II)	0.40	0.59	0.62	0.11	0.28	0.23
As(III)-Zn(II)	0.36	0.54	0.61	0.20	0.34	0.36
Sb(III)-Mn(II)	0.53	0.68	0.77	0.13	0.26	0.19
Sb(III)-Zn(II)	0.37	0.52	0.59	0.20	0.30	0.20
Sb(III)-Ca(II)	0.40	0.60	0.62	0.66	0.79	0.90
Sn(II)-Zn(II)	0.40	0.55	0.58	0.20	0.27	0.22
V(V)-Th(IV)	0.34	0.52	0.53	0.55	0.76	0.80
V(V)-Ca(II)	0.39	0.53	0.56	0.64	0.81	0.90
V(V)-Al(III)	0.26	0.39	0.41	0.64	0.81	0.90
Mg(II)-Mn(II)	0.79	0.90	0.93	0.19	0.41	0.33

TABLA NUM 4

SEPARACIONES CROMATOGRAFICAS SOBRE PAPELES IMPREGNADOS  
EN ACIDO 5,5'-METILENDISALICILICO. LIQUIDO DE DESARROLLO  
ACETONA-NO<sub>3</sub>H AL 10% (7:3)

mezclas	catión citado en primer lugar			catión citado en 2.º lugar		
	R T	R L	R F	R T	R L	R F
Hg(II)-V(V)	0.63	0.83	0.70	0.50	0.59	0.55
Cd(II)-V(V)	0.55	0.69	0.62	0.40	0.51	0.45
Cd(II)-In(III)	0.32	0.51	0.46	0.62	0.82	0.77
Cd(IV)-Th(IV)	0.36	0.46	0.46	0.58	0.78	0.55
Sn(II)-Co(II)	0.68	0.76	0.81	0.41	0.57	0.95
Mg(II)-Th(IV)	0.34	0.48	0.43	0.68	0.78	0.76

TABLA NUM. 5

SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS SOBRE PAPELES IMPREGNADOS  
EN ÁCIDO 5,5'-METILENDISALICÍLICO. LÍQUIDO DE DESARROLLO  
PIRIDINA-ACÉTICO 1N (1:1)

mezclas	catión citado en primer lugar			catión citado en 2.º lugar		
	R T	R L	R F	R T	R L	R F
Cd(II)-Al(III)	0.15	0.30	0.29	0.73	0.85	0.93
Mn(II)-UO <sub>2</sub> (II)	0.20	0.31	0.30	0.40	0.55	0.58
Cd(II)-V(V)	0.16	0.30	0.30	0.46	0.66	0.70
Mn(II)-V(V)	0.11	0.23	0.21	0.56	0.68	0.75
Ni(II)-V(V)	0.06	0.26	0.20	0.38	0.58	0.60
Ga(III)-V(V)	0.28	0.44	0.45	0.58	0.71	0.81

Los resultados obtenidos muestran que los papeles cromatográficos impregnados en ácido 5,5'-metilendisalicílico presentan utilidad en las separaciones de numerosos iones, entre las que caben destacar Ag(I) - Sn(II), Hg(I) - Sb(III), Hg(II) - Sb(III), Bi(III) - Sb(III), Cu(II) - As(III), Cu(II) - Sn(II), Cr(III) UO<sub>2</sub>(II), Fe(III)-UO<sub>2</sub>(II), Cd(II)-UO<sub>2</sub>(II), Sr(II)-UO<sub>2</sub>(II), Ba(II)-UO<sub>2</sub>(II), Y(III) UO<sub>2</sub>(II), usando como líquido de desarrollo Butanol-NO<sub>2</sub>H al 50% (7:3). Hg(II)-Zn(II), Ti(IV)-Zn(II), Ti(IV)-Sn(II), Sb(III) - Mn(II), Sb(III)-Zn(II), V(V)-Al(III), Mg(II)-Mn(II) utilizando como líquido de desarrollo Dioxano-NO<sub>2</sub>H al 50% (1:1) y Cd(II)-Al(III), Cd(II)-V(V), Ni(II)-V(V), Ga(III)-V(V), cuando el líquido de desarrollo es piridina-acético 1N (1:1).

## RESUMEN

Se estudia el comportamiento cromatográfico de 30 cationes sobre papeles Whatman núm. 4 impregnados en ácido 5,5'-metilendisalicílico en cuatro diferentes líquidos de desarrollo. Se establecen numerosas separaciones analíticas sobre papeles impregnados que no eran posibles en papeles sin impregnar

## SUMMARY

The chromatographic behaviour of 30 cations has been studied by using Whatman núm. 4 paper impregnated with 5,5'-metylendisalicilic acid and four different developing liquids. Numerous analytical separations have been found to be possible on impregnated papers but impossible on paper without the impregnating reagent.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. ALBERTI; G. GRASSINI.—*J. Chromatogr.*, 4, 83-5 (1960).
- (2) G. ALBERTI; F. DOBICI; G. GRASSINI.—*J. Chromatogr.*, 8, 103-7 (1962).
- (3) D. COUSSIO; G. B. MARINI-BETTOLO; V. MOSCATELLI.—*J. Chromatogr.*, 11, 328-40 (1963).
- (4) M. QURESHI; I. AKHTAR; K. N. MATHUR.—*Anal. Chem.* 39 (40), 1766-70 (1967).
- (5) M. QURESHI; S. Z. QURESHI.—*J. Chromatogr.*, 22, 200-3 (1963).
- (6) M. QURESHI; W. HUSAIN; F. KHAN.—*Experientia*, 27, 607 (1971).
- (7) M. QURESHI; D. N. MATHUR.—*Anal. Chim. Acta.*, 41, 560-63 (1968).
- (8) F. CAPITAN, F. SALINAS, J. L. MARTINEZ.—*Afinidad XXXII* (327) 455 (1975)

Se estudian las formas sólidas a las se someten las formas farmacéuticas de administración oral y se describe un método para la liberación de la sustancia activa "in vivo".

Aunque la revisión de las diversas técnicas y mecanismos se realizó con cierto detalle, se presta especial atención a la descripción de un método original para el estudio de la disgregación-disolución de las formas sólidas aludidas, con un sistema de medida continuo y automático utilizado en el ensayo de formas sólidas de disolución convencional y aplicado posteriormente en trabajos experimentales a preparados de acción prolongada.

Se realizaron además los ensayos "in vivo" y después de haberse ofrecido una visión de conjunto sobre el estado de las investigaciones actuales de acción prolongada, facilitando el acceso a los trabajos experimentales que aún se deben realizar.

## RESUMÉ

On étudie les formes galéniques des formes pharmaceutiques d'administration orale et d'action prolongée et spécialement pour cela la libération de la substance active "in vivo".

On a porté spécialement attention à la description d'une méthode originale pour l'étude de la désintégration-dissolution des formes solides avec un système de mesure continu et direct ainsi employé pour l'étude des formes solides de dissolution conventionnelle et appliqué à des travaux expérimentaux avec les formes d'action prolongée, bien que le relevé des différentes techniques et appareils a été aussi réalisé en détail.

On n'a pas omis les essais "in vivo" et d'ailleurs dans le but d'offrir une vue d'ensemble sur le contenu des formes solides d'action prolongée qui permettra l'accès des travaux expérimentaux sur le sujet.

## SUMMARY

With the present technique we have studied to study the solid forms assays to which are subjected the oral administration and their action pharmaceutical forms, specially those of "in vivo" release of the active substance.

Though the revision of the various techniques and mechanisms have been called up with certain detail, we have paid special attention to the description of an original method for the study of the disintegration-