

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

FACULTAD DE FARMACIA DE GRANADA

Director: Prof. Dr. D. RAFAEL GARCÍA-VILLANOVA

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Bi(III)
CON DIACETILDIISONICOTIN HIDRAZONA (dDIH)
EN SALES DE USO FARMACEUTICO

por

R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA

RESUMEN

Se propone un nuevo método espectrofotométrico de determinación de Bi(III) con diacetil diisonicotin hidrazona (dDIH) en las siguientes sales básicas de uso farmacéutico: Carbonato, galato, nitrato y silicato. Se describe el tratamiento previo de la muestra, rango de aplicación y precisión del método.

SUMMARY

A new spectrophotometric method for the Bi(III) determination is proposed in the following pharmaceuticals (basic salts): carbonate, galate, nitrate and silicate. Previous treatment, concentration range and precision are described.

INTRODUCCION

En un estudio anterior (1) se ha podido comprobar la posibilidad de determinación de Bi(III) por espectrofotometría gracias

a que este catión reacciona con dDIH, sintetizada por nosotros (2), para dar un quelato de color amarillo, soluble y estable en medio alcalino.

En el presente trabajo se hace una aplicación del método a la determinación de Bi(III) en sales de uso farmacéutico. ensayadas han sido:

- Carbonato básico de bismuto
- Galato básico de bismuto ("Dermatol")
- Nitrato básico de bismuto
- Silicato de bismuto

La riqueza en bismuto de las mismas fue conocida previamente por valoración con AEDT y tiourea como indicador. Los resultados encontrados fueron comparados con el método espectrofotométrico ensayado.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

- Espectrofotómetro Hitachi-Perkin Elmer, mod. 124.
- Potenciómetro Radiometer, mod. 26.

Reactivos

Nitrato básico, galato básico, carbonato básico y silicato de bismuto para uso farmacéutico.

Disolución de dDIH 10^{-2} M en medio clorhídrico preparada en el momento del uso.

Disolución reguladora: 48,68 g de ClNH_4 , 162,5 g de disolución de amoníaco (d:0,910) y agua desionizada hasta 1.000 ml.

El resto de los reactivos son todos de pureza analítica.

Caracteres generales de la reacción

La disolución de Bi(III) reacciona con disolución clorhídrica de dDIH en medio alcalino para dar un quelato soluble, estable de color amarillo.

Aun cuando el orden de adición no influye de modo considerable en la reacción (3), el seguido por nosotros es el siguiente: $d\text{DIH} + \text{ClNH}_4\text{-NH}_3 + \text{Bi(III)}$. El espectro de absorción del complejo presenta un máximo a 430 nm, por lo que las medidas espectrofotométricas se realizan a esa longitud de onda.

El pH óptimo de formación del complejo está en 9,8, valor que se consigue con la disolución reguladora de $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ ya descrita.

La estequiometría del complejo ha sido determinada por los métodos de las variaciones continuas y de la razón molar (4) y ambos confirman una relación de complejación quelato $d\text{DIH-Bi(III)}$.

La estabilidad del complejo permanece constante entre 5 y 45 minutos después de practicada la reacción. A las cuatro horas se produce un aumento sensible del valor de la absorbancia.

Características espectrofotométricas

La Ley de Lambert-Beer se cumple que el rango de concentraciones de Bi(III) comprendido entre $1,0 \cdot 10^{-5}$ M (5,2-31,3 μg de bismuto) siempre en exceso de ligando (10^{-3} M de $d\text{DIH}$). La absorbancia molar es 13.017 y el error fotométrico mínimo de acuerdo con la representación de Ringbom se alcanza en el ámbito de concentraciones de Bi(III) indicado anteriormente.

Técnica recomendada para la valoración de Bi(III)

En un matraz de 50 ml se ponen 5 ml de disolución clorhídrica de $d\text{DIH}$ 10^{-2} M, 6 ml de disolución reguladora $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ y de 2 a 6 ml de disolución 10^{-2} M de las sales de bismuto estudiadas y cuyas disoluciones se preparan en la forma que se indica a continuación:

Nitrato básico de bismuto.—Considerada la fórmula como $\text{NO}_3\text{OBiH}_2\text{O}$ el peso molecular sería $305,00 \cdot 3,05$ g de la sal se disuelven en ácido nítrico y agua desionizada hasta 1 litro. La disolución nítrica de la sal bismútica debe ser de pH 1 aproximadamente.

Carbonato básico de bismuto.—Se considera la fórmula $\text{CO}_3\text{Bi}_2\text{O}_2$ y el peso molecular $509,97 \cdot 5,01$ g se disuelven en la forma indicada anteriormente.

Galato básico de bismuto ("Dermatol").—De fórmula aproximada $C_7H_5O_5Bi(OH)_2$; p. m. $412,11 \cdot 4,12$ g de la sal se colocan en una cápsula de porcelana y se incinera hasta conseguir iniciar la combustión en los bordes (5). Después de dejar unos minutos fuera de la llama para conseguir que el producto se incinere espontáneamente, una vez frías las cenizas se disuelven en nítrico y agua como en los casos anteriores pero filtrando por papel para eliminar los residuos carbonosos y conseguir una disolución transparente.

Silicato de bismuto.—La fórmula indicada en la bibliografía corresponde $3SiO_2 \cdot 2Bi_2O_3$ de peso molecular $1112,00 \cdot 2,78$ g de la sal se colocan en un vaso de precipitados y se añade ácido clorhídrico concentrado con la finalidad de eliminar la sílice. Para ello, se calienta casi a ebullición estando protegida la boca del vaso con un vidrio de reloj. Una vez llevado a sequedad se añade nuevamente HCl concentrado y se continúa calentando hasta sequedad, repitiendo la operación varias veces. El residuo, tratado con HCl 1 M, se filtra y lava con la disolución de ácido clorhídrico y finalmente se completa con agua hasta 1 litro. Esta disolución es de una concentración aproximada a 10^{-2} M en Bi(III) al haber partido de $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de silicato de bismuto.

Después de añadir la disolución problema de sal bismútica se espera 5 minutos antes de hacer la lectura espectrofotométrica a 430 nm de longitud de onda y frente a un blanco que contiene cantidades iguales de dDIH y disolución reguladora a las ya indicadas.

Reproducibilidad del método

Ha sido comprobada partiendo de 3 ml de cada una de las disoluciones de las sales de bismuto y repetida la experiencia 10 veces. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

PRECISION DEL METODO ESPECTROFOTOMETRICO APLICADO A LA DETERMINACION DE Bi(III) EN LOS COMPUESTOS QUE SE INDICAN. ABSORBANCIAS Y DESVIACIONES ($x-\bar{x}$) RESPECTO A LA MEDIA (\bar{x}) Y VALORES DE LA DESVIACION NORMAL (σ) Y DESVIACION NORMAL DE LA MEDIA (σ_m) EN CADA UNO

<i>Subgalato de Bi</i>		<i>Silicato de Bi</i>		<i>Subnitrate de Bi</i>		<i>Subcarbonato de Bi</i>	
<i>A</i>	$x-\bar{x}$	<i>A</i>	$x-\bar{x}$	<i>A</i>	$x-\bar{x}$	<i>A</i>	$x-\bar{x}$
0,540	0,007	0,500	0,007	0,440	0,003	0,423	0,001
0,535	0,002	0,500	0,007	0,435	0,002	0,425	0,003
0,530	0,003	0,497	0,004	0,435	0,002	0,423	0,001
0,533	0,000	0,495	0,002	0,437	0,000	0,423	0,001
0,530	0,003	0,495	0,002	0,437	0,000	0,420	0,002
0,530	0,003	0,487	0,006	0,437	0,000	0,423	0,001
0,531	0,002	0,490	0,003	0,435	0,002	0,420	0,002
0,530	0,003	0,490	0,003	0,438	0,001	0,420	0,002
0,537	0,004	0,488	0,005	0,437	0,000	0,425	0,003
0,533	0,000	0,490	0,003	0,437	0,000	0,423	0,001
$\bar{x} = 0,533$		$\bar{x} = 0,493$		$\bar{x} = 0,437$		$\bar{x} = 0,422$	
$\sigma = 3,30.10^{-3}$		$\sigma = 4,58.10^{-3}$		$\sigma = 1,47.10^{-3}$		$\sigma = 1,80.10^{-3}$	
$\sigma_m = 1,04.10^{-3}$		$\sigma_m = 1,45.10^{-3}$		$\sigma_m = 4,65.10^{-4}$		$\sigma_m = 5,70.10^{-4}$	

En la Tabla II se expresan con una probabilidad del 95 por 100 el intervalo de confianza o media estimada y el error relativo sobre éste.

T A B L A II

INTERVALO DE CONFIANZA ($\bar{x} \pm \sigma \cdot t$) Y ERROR RELATIVO SOBRE ESTE ($\sigma_m \cdot t / \bar{x} \times 100$) CON UN 95 % DE SEGURIDAD EN LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Bi(III) EN LOS COMPUESTOS QUE SE INDICAN

<i>Compuesto</i>	$\bar{x} \pm \sigma \cdot t$	$\sigma_m \cdot t / \bar{x} \times 100$
Subnitrato de Bi	0,533 \pm 0,007	0,44 %
Subcarbonato de Bi	0,493 \pm 0,010	0,66 %
Subgalato de Bi	0,437 \pm 0,003	0,24 %
Silicato de Bi	0,422 \pm 0,004	0,31 %

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

El producto de condensación del diacetilo con isoniacida dDIH obtenido por nosotros, forma con Bi(III) un complejo amarillo a pH 9,8, soluble, estable y de estequiometría 3:1. El complejo en disolución presenta una banda de absorción con máximo a 430 nm y la absortividad molar es de 13.017 l. mol⁻¹ cm⁻¹.

El complejo cumple la Ley de Lambert-Beer entre concentraciones 10⁻⁵ y 6.10⁻⁵ M en Bi(III) y el error fotométrico es mínimo en este intervalo de concentración.

La aplicación del método espectrofotométrico que se describe a la determinación de Bi(III) en sales de uso farmacéutico es posible con una gran precisión como se confirma en el estudio de la reproducibilidad (Tablas I y II).

BIBLIOGRAFIA

- 1.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA: *Acta Química Compostelana*, 4 (2), 23-31 (1981).
- 2.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA: *Acta Química Compostelana*, 4 (1), 14-22 (1981).
- 3.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA: Tesis Doctoral. Universidad de Granada, pág. 102 (1981).
- 4.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA: Tesis Doctoral. Universidad de Granada, pág. 114 (1981).
- 5.—R. GARCÍA-VILLANOVA y J. SÁENZ DE BURUAGA: *Ars Pharm.*, 10, 417 (1969).