

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XXI - Núm. 3

1980

Director:

Prof. Dr. D. Jesús Cabo Torres

Director Ejecutivo:

Prof. Dr. D. José Luis Valverde

Secretarios de Redacción:

Prof. Dr. D. José Jiménez
Martín

Prof. Dr. D. Luis Bravo Díaz

Redacción y Administración:

Facultad de Farmacia.
Granada - España.

Dep. Legal, GR: núm. 17-1960

ISSN 0004 - 2927

Imprime:

Gráficas del Sur, S. A.
Boquerón, 6
Granada 1981.

Sumario

PAG.

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Estudio comparativo de diversos colorantes azoicos como posibles reactivos espectrofotométricos del magnesio, por A. Perán González y F. Boch Serrat 245
- «Estudio de la relación entre las concentraciones de plomo en conservas alimenticias y sus envases. II. Conservas de origen animal», por M.ª I. Moreno Garzón, M.ª C. López Martínez y R. García-Villanova 253
- «Estudio espectrofotométrico de la reacción de acetoina con tiosemicarbacida», por M.ª L. Sánchez, M.ª R. Fátima Olea y R. García-Villanova 259
- «Viscosidad y sedimentación de suspensiones orales de ampicilina», por J. A. Moreno, J. Sánchez-Morcillo y E. Sellés 267
- Secreción biliar en el pollo anestesiado y no anestesiado: Nueva técnica experimental, por F. Lisbona, F. Hidalgo, A. Esteller y M. A. López 279
- La evolución de las formas farmacéuticas a través de textos españoles. II. Ungüentos, por J. L. Valverde y Teresa Bautista Méndez 291
- Ibn Al-Ḥaššā. Glosario sobre el Manṣūrī de Rāzī, por José Luis Valverde y Carmen Peña Muñoz 317

TRABAJOS DE REVISION

- Los macronutrientes catiónicos en la fisiología de las plantas, por I. Agüi Martín y M. C. Álvarez Tinaut 333
- Acción farmacológica de la carbenoxolona, por J. M. Fernández-Fernández, J. Sancho, J. R. Toquero, J. A. Gómez-Capilla 343

TRABAJOS DE COLABORACION

- Aplicaciones analíticas de la quinizarin-coplexona. Determinación espectrofotométrica de Be(II), por F. Capitán, A. Guiraúm y J. L. Vilchez 349
- Crítica de Libros 361

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE ANALISIS QUIMICO, BROMATOLOGIA Y
TOXICOLOGIA. FACULTAD DE FARMACIA.
UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESTUDIO COMPARATIVO DE DIVERSOS COLORANTES AZOICOS COMO POSIBLES REACTIVOS ESPECTROFOTOMETRICOS DEL MAGNESIO

A. PERAN GONZALEZ (*) y F. BOCH SERRAT (**)

RESUMEN

Se estudia el comportamiento del Mg(II) frente a ocho colorantes azoicos de análoga constitución química con objeto de seleccionar los que ofrezcan mayores posibilidades para la determinación espectrofotométrica del magnesio. De todos ellos Azorrubina o Acid Red 14, resulta ser el de mayor posibilidades.

SUMMARY

The behaviour of Mg(II) against eight azo dyes of similar chemical formulation are studied in order to select the reagents that offer some possibilities for the spectrophotometric determination of magnesium. Among all they, Azorrubine (Acid Red 14) is the one that offers the best results.

INTRODUCCION

La determinación del contenido de magnesio en un problema se puede efectuar por procedimientos distintos, gravimétricos, complexométricos, o en el supuesto de muestras de las que se dispone poca cantidad o el magnesio se encuentra a baja con-

(*) Esta publicación es un resumen de una parte de la Tesis Doctoral leída el día 19 de Diciembre de 1977.

(**) Actualmente en el Departamento de Análisis Químico, Bromatología y Toxicología, Universidad de Valencia.

centración, son más exactos los métodos colorimétricos y la espectrometría de absorción atómica.

Actualmente la dosificación gravimétrica de magnesio como fosfato de magnesio y amonio, ha sido desplazada casi totalmente por el procedimiento volumétrico con diversas complejones, especialmente la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético o complejona III, utilizando negro de eriocromo T u otros indicadores metalocrómicos. Este procedimiento titrimétrico es bastante exacto para concentraciones de magnesio superiores a 10^{-3} M pero para valoraciones inferiores pierde exactitud sobre todo en presencia del calcio, elemento que le acompaña habitualmente, porque la determinación de magnesio se verifica entonces por diferencia entre dos valoraciones. Otro inconveniente de la valoración complexométrica de este elemento es su carencia absoluta de selectividad.

Los métodos colorimétricos o espectrofotométricos si bien no carecen de interferencias son sin duda, generalmente, de una superior sensibilidad y por ello de preferible aplicación en un gran número de ocasiones.

Los reactivos y métodos propuestos para la determinación colorimétrica del magnesio son muy numerosos, algunos tienen un fundamento indirecto, como es el método de Tischer, basado en la precipitación del magnesio como fosfato doble de magnesio y amonio, disolución del precipitado una vez lavado, y determinación del ión fosfato con ácido molibdico e hidroquinona (1).

Mucho más frecuentes, sin embargo, son los reactivos propuestos para la determinación directa colorimétrica de magnesio. Así, por ejemplo ciertos derivados de la antraquinona como la quinalizarina (2) (3) y la antrapurpurina (4), y algunos derivados de la triazina entre muchos más (5) (6).

Pero sin lugar a dudas el grupo de compuestos orgánicos que comprende la mayor parte de los reactivos propuestos para la determinación colorimétrica de magnesio es el de los derivados azoicos en el cual asimismo están incluidos los reactivos que han alcanzado mayor éxito para esta finalidad: Negro de Eriocromo T, Magnesón y Amarillo de Titán.

MEHLIG y JOHNSON ensayaron la posibilidad de investigación del magnesio con p-nitro-benceno-azo-resorcinol o magnesón y el efecto de diversos iones sobre la reacción (7). Posterior-

mente varios investigadores han propuesto la utilización de este reactivo para una valoración espectrofotométrica (8) (9) (10) (11) (12). ELIGIUSZ, ROSZYK y otros han estudiado comparativamente el método colorimétrico con magnesón frente a la espectrometría de absorción atómica, para la determinación de Mg en plantas, llegando a la conclusión de que no hay diferencia destacable entre ellos (13). La misma deducción logran E. KOWNACKI y B. DOBOSZINSKA, haciendo el estudio comparativo de ambos métodos en carne de pescado (14).

El negro de eriocromo T, excelente indicador metalocrómico, fue utilizado por WILHELM DIRSCHESL y HEINZ BRENER (15), para la determinación de magnesio tratando la disolución problema con tampón de cloruro amónico amoníaco y oxalato amónico. Después de centrifugar se debe separar el líquido sobrenadante, agregarle cianuro potásico y Negro de eriocromo T, midiendo finalmente la absorbancia frente a un blanco. Otras propuestas sin importantes modificaciones de esta técnica han sido hechas por otros investigadores (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) y (23).

El reactivo colorimétrico del magnesio que ha acaparado mayor número de publicaciones es sin duda el amarillo de titán o de tiazol. Cuando una disolución que contiene magnesio (II) y este colorante se la alcaliniza con hidróxido sódico se forma un gel de hidróxido magnésico que adsorbe el colorante adquiriendo la superficie del precipitado un intenso color rojo oscuro. El compuesto que se origina no corresponde a la formación de una laca definida y la intensidad de color no se incrementa ilimitadamente pero sí sigue las leyes de la absorción dentro de un intervalo de concentraciones según H. GINSBERG (24) y H. H. MULLERNEUGLUCK (25).

El mismo fundamento que el amarillo de titán, magnesón y otros colorantes posee la azorrubina.

Colorante que fue propuesto hace pocos años para la investigación y determinación de magnesio (26) (27). Con este trabajo, se completa ampliamente y perfecciona el anterior estudio incluyendo también otros colorantes azoicos de estructura química afín a la de la azorrubina como son Amaranto (C I 16.185), Anaranjado Kiton II (C I 15.510), Anaranjado de Kiton Sólido G (C I 16.255), Rojo de Bencilo Roc (C I 15.620) y Burdeos de Bencilo B (C I 14.910).

PARTE EXPERIMENTAL

1. ENSAYOS REALIZADOS CON LOS OCHO COLORANTES ELEGIDOS

1.1. *Reactivos*

Disolución de Azorrubina	10 ⁻² M
” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Amaranto	10 ⁻² M
” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Anaranjado de Kitón sólido G	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Anaranjado de Kitón II	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Anaranjado LZS	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Rojo de Cochinilla	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Rojo de Bencilo Roc	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Burdeos de Bencilo B	10 ⁻² M
” ” ” ” ” ”	5.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	2.10 ⁻³ M
” ” ” ” ” ”	10 ⁻³ M
” ” Alcohol polivinílico al 2%	
” ” sulfato magnésico de 100 ppm de Mg(II)	
” ” cloruro cálcico 0,1 M	
” ” hidróxido sódico 0,1 M	
” ” ” ” ” ”	1 M

2.1. *Técnica general*

Se colocan en sendos matraces aforados de 100 ml, 0 - 1 - 2 - 5 - 10 y 25 ml de la disolución patrón de magnesio, a continuación se completa aproximadamente a 50 ml con agua destilada, se agrega 0 - 1 ó 5 ml de la disolución de cloruro cálcico y después 25 ml de la disolución del colorante correspondiente. Se agregan 5 ml de la de alcohol polivinílico y posteriormente 1 - 2 ó 5 ml de la disolución de hidróxido sódico 0,1 M ó 1 M, se completa en todos los matraces a 100 ml con agua destilada y finalmente se efectúan las lecturas de las absorbancias entre 360 y 660 de 10 en 10 nm.

1.3. *Resultados*

Los ensayos llevados a cabo con los ocho colorantes azoicos, demostraron que sólo Azorrubina, Burdeos de Bencilo B y Rojo de Cochinilla ofrecían alguna posibilidad para la determinación espectrofotométrica de magnesio. La concentración de la disolución del colorante con la que se obtuvieron mejores resultados fue la 10^{-3} M, los reactivos de mayor concentración motivaban que la lectura de la absorbancia no pudiera realizarse en una amplia zona o en la totalidad del espectro visible debido al intenso color de las disoluciones. En todo caso la influencia del pH y de la concentración de calcio son bastante patentes. En la del Ca(II) se comprobó que un incremento de la concentración de este ión, hasta un límite aproximado de $5 \cdot 10^{-2}$ M originaba un aumento de la absorbancia. Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de hidróxido sódico ensayadas permitían deducir que concentraciones finales de hidróxido inferiores a $2 \cdot 10^{-3}$ M o excesivamente superiores a este valor daban absorbancias sensiblemente menores a las máximas obtenidas entre los límites $2 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M.

2. ENSAYOS REALIZADOS CON LOS TRES COLORANTES SELECCIONADOS A PARTIR DE LOS ENSAYOS DE LA PRIMERA FASE

2.1. *Reactivos*

Disolución de Azorrubina	1,2	.	10^{-3}	M
"	"	"	10^{-3}	M
"	"	"	8	10^{-4} M
"	"	Burdeos de Bencilo B	2,5	10^{-3} M
"	"	"	2	10^{-3} M
"	"	"	1,5	10^{-3} M
"	"	Rojo de Cochinilla	1,2	10^{-3} M
"	"	"	"	10^{-3} M
"	"	"	8	10^{-4} M
"	"	Alcohol polivinílico	al 2%	
"	"	sulfato magnésico	100 ppm	de Mg(II)
"	"	"	300 ppm	de Mg(II)
"	"	cloruro cálcico	0,1	M
"	"	hidróxido sódico	0,1	M
"	"	"	1	M

2.2. *Técnicas generales*

2.2.1. *Técnica I*

Se colocan en sendos matraces aforados de 100 ml 0 - 1 - 2 - 5 - 10 - 25 ml de la disolución patrón de magnesio de 100 ppm, se completa aproximadamente a 50 ml con agua destilada, se agregan 5 ml de la disolución de cloruro cálcico, después 25 ml de la disolución de Azorrubina correspondiente. Se adicionan 5 ml de la de alcohol polivinílico y seguidamente 1 ó 2 ml de hidróxido sódico 1 M se completan todos los matraces a 100 ml con agua destilada y finalmente se efectúan las lecturas de las absorbancias a 576 - 578 - 580 - 582 - 585 - 590 - 595 - 600 - 605 y 610 nm.

2.2.2. *Técnica II*

Se colocan en sendos matraces aforados de 100 ml 0 - 1 - 2 - 5 - 10 y 25 ml de la disolución patrón de magnesio de 300 ppm,

se completan aproximadamente a 50 ml con agua destilada, se agregan 5 ml de la disolución de cloruro cálcico, después 25 ml de la disolución de Burdeos de bencillo B correspondiente. Se adicionan 5 ml de la de alcohol polivinílico y seguidamente 5 ml de hidróxido sódico 0,1 M ó 1 ml 1 M, se completa en todos los matraces a 100 ml con agua destilada y finalmente se efectúan las lecturas de las absorbancias a 560 - 562 - 564 - 566 - 568 - 570 - 575 - 580 - 585 - 590 - 595 y 600 nm.

2.2.3. Técnica III

Se colocan en sendos matraces aforados de 100 ml 0 - 1 - 2 - 5 - 10 y 25 ml de la disolución patrón de magnesio de 300 ppm, se completan aproximadamente a 50 ml con agua destilada, se agregan 5 ml de la disolución de cloruro cálcico, después 25 ml de la disolución de Rojo de Cochinilla correspondiente. Se adicionan 5 ml de la de alcohol polivinílico y seguidamente 5 ml de hidróxido sódico 0,1 M ó 1 ml 1 M, se completa en todos los matraces a 100 ml con agua destilada y finalmente se afectan las lecturas de las absorbancias a 554 - 556 - 558 - 560 - 562 - 565 - 570 - 575 - 580 - 585 y 590 nm.

2.3. Resultados

Los ensayos realizados con los tres colorantes seleccionados en la etapa preliminar, teniendo como objetivos principales estudiar comparativa y aproximadamente la influencia, entre límites más estrechos, de las concentraciones de hidróxido sódico y del colorante, así como la sensibilidad y comportamiento frente a la ley de Beer, tuvieron como resultado poder calificar a la Azorrubina como el reactivo más sensible para la determinación de magnesio, con la ventaja, además, sobre los otros dos colorantes de que su absorbato con el gel de hidróxido magnésico se mantenía en suspensión homogénea durante más tiempo. Por este motivo se decidió verificar los ensayos posteriores exclusivamente con Azorrubina eligiendo como concentraciones óptimas de colorante y de hidróxido sódico $2,5 \cdot 10^{-4}$ M y 10^{-2} M, respectivamente, teniendo en cuenta en ambos casos que se trata de concentraciones formales después de haber efectuado la disolución hasta 100 ml.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—FRANCES VODRET: *Rend. Seminar. Facoltà Sci. Miv. Cagliari*, 20, 207-14 (1950).
- 2.—GIOVANNI VENTURELLO: *Ricerca Sci.*, 14, 256-60 (1943).
- 3.—MANUEL CARRANZA MARQUEZ y GUILLERMO ALLIOTTA: *Tec. y Econ.*, 1, 15-16 (1949).
- 4.—CAPITAN, F., ROMAN. M.: *Inform. Quim. Anal.*, 21 (6), 208-18 (1967).
- 5.—G. T. MIKHAL CHISHIN: *Ukrain Khim. Zhur.*, 19, 322-6 (1953)
- 6.—Kh. N. POCHINOK y V. Y. A. POCHINOK: *Zhur. Anal. Khim.*, 4, 244-7 (1949).
- 7.—J. P. MEHLIG y K. R. JOHNSON: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 30-1 (1940).
- 8.—Y. RUSCONI; D. MONNIER y P. E. WENGER: *Hel. Chim. Acta*, 31, 1549-42 (1948).
- 9.—CHRISTINA C. MILLER y ROBERT J. MAGEE: *J. Chem. Soc.*, 3188-90 (1951).
- 10.—A. M. LUKIN y G. B. ZAVARIKHINA: *Sb. Stateis. Uses Nauchn-Issled. Inst. Khim. Reactivov i Osobo Chistyykh Veshchestv.*, 24, 43-53 (1961).
- 11.—I. G. SHAFRAN y E. A. SOLOV EV: *Khim. Veschestv*, 28, 24-35 (1966).
- 12.—SMIRNOVA, K. A.; LUKING, A. M.; WYSOKOVA, N. N.: *Chist. Khim. Veschestertv*, 31, 14-25 (1969).
- 13.—ROSZYK, ELIGIUSZ; KOSZYK, STEFANIA; TUKYNA, ZBIGNIEW; ZIETECKA, MARIA: *Zess. Probl. Postapow Nauk Rolu*, 149, 95-100 (1973).
- 14.—KOWNACKI, EDWARD; DOBOSZYNSKA, BOLESLAWA: *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 9 (1), 13-20 (1976).
- 15.—WILHELM DIRSCHESL y HEINZ BREUER: *Mikrochemie ver. mikrochim. Acta*, 40, 322-31 (1953).
- 16.—I. H. POLLARD y Z. V. MARTIN: *Analyst.*, 81, 348-53 (1956).
- 17.—H. POHL: *Z. Anal. Chem.*, 155, 263-7 (1957).
- 18.—SUSUMU SUSUKI, KENICHI ISHIHARA, YUKIO TAHEUCHI, NOBOU TSUZI y NORIKO YAMAOKA: *J. Osaka Inst. Sci. Technol. Pt. 1*, 4, 31-9 (1958).
- 19.—V. P. MADAHABA MENON y M. SANKAR DAS: *Analyst.*, 83, 437-7 (1958).
- 20.—J. R. DUNSTONE y E. PAYNE: *Analyst.*, 84, 110-13 (1959).
- 21.—MASAKICHI, NISHIMURA y SYN NAKAYA: *Bunseki Kagaku*, 15 (5), 463-7 (1967).
- 22.—YU. A. ZOLOTO" y V. V. BAGREEV: *Zh. Anal. Khim.*, 22 (9), 1423-5 (1967).
- 23.—NOSTIGZIUS, ARPAD: *Magy. Kem. Foly*, 74 (12), 612-15 (1958).
- 24.—H. GINSBERG: *Z. Elektrochem.*, 45, 829-33 (1940).
- 25.—H. H. MULLER-NEUGLUCK: *Warme*, 63, 446-50, 458-7 (1940).
- 26.—BOSCH
- 27.—BOSCH SERRAT, F.; ARROYO LOPEZ, G.; SUAZO GALLEG0, E.: *Anal. Quim.* 68 (2), 155-8 (1972).