

NOTAS SOBRE LA PREPARACION DEL TIOSULFATO DE ORO Y SODIO

POR

ARTURO MOSQUEIRA TORIBIO

Por ser el tiosulfato de oro y sódio, base de numerosos e importantes preparados utilizados en la quimiolerapia de la tuberculosis, he considerado interesante exponer lo que actualmente hay sobre su preparación y mis resultados al comprobar algunos de los métodos propuestos por diversos autores.

El Tiosulfato de oro y sódio es una sal blanca cristalina, de sabor dulce, que pierde agua sin descomponerse a 150° , recuperándola a aire húmedo; es soluble en el agua e insoluble en alcohol; el oro se encuentra al estado de ion auroso Au^+ , en combinación compleja, como lo demuestra el que con los reductores no precipite oro de sus disoluciones, ni con los ácidos se produzca desprendimiento de SO_2 ni precipitación de azufre. El ion S^{2-} (Sul-

hídrico y sulfuros solubles) precipitan sulfuro áurico y el yodo produce yoduro de oro y tetrionato y yoduro sódicos. Con todo esto está de acuerdo su fórmula $[S_2O_3]_2 AuN_{23} \cdot 2H_2O$ ya establecida desde mediados del siglo pasado.

Los primeros trabajos sobre el Tiosulfato de oro y sódio han sido debidos a Fordos y Gelis (1) que es los que consignan los libros clásicos (Schmidt, Lebeau, etc.) Posteriormente aparecieron los de Cluśkey y Eichelberger (2) y los de Herman Bronw (3), con ocasión de su introducción en la terapéutica por Møllgaard (4).

El método de Fordos y Gelis, parte de oro puro o previamente purificado que disuelve en agua regia, elimina nítrico por sucesivas concentraciones y adiciones de ácido clorhídrico, del ácido cloroáurico $Cl_4 Au H$ obtenido, por neutralización con carbonato sódico, forman el cloroáurato sódico, que añaden poco a poco sobre una disolución de Tiosulfato sódico hidratado; por precipitación con alcohol obtiene el Tiosulfato de oro y sódio que purifican por reprecipitaciones sucesivas al objeto de separarlo del tetrionato y cloruro sódicos, formados conjuntamente.

Cluskey y Eichelberger presentan en su trabajo, ya citado, dos métodos; en uno de ellos parten de 21,25 grs. de oro puro que disuelven en agua regia; por adición de nitrato de Cesio forman el cloroáurato de Cesio que enfriando precipita a 0° , y es lavado con alcohol y éter; se adicionan 51,5 gramos de este cloroáurato césico a una disolución de 119,5 grs. (4 moles más un 10 por ciento de exceso) de Tiosulfato sódico en 380 c. c. de agua la adición dura unos 45 minutos, filtran y precipitan con 3 volúmenes de alcohol de 95 por ciento, por adición al filtrado de 2 volúmenes más del mismo alcohol se obtiene una nueva cantidad de Tiosulfato de oro y sódio. Se logra según los autores un rendimiento del 96 por ciento respecto al oro. Purifica el producto por recrystalizaciones.

En el otro método propuesto por los mismos autores parten del ácido cloroáurico, obtenido de oro y agua regia, disuelto en agua por adición de cloruro sódico, en disolución 4 normal, forman el cloroáurato sódico que por adición gota a gota de una diso-

lución de SO_2 que contenga 0,001125 grs. de SO_2 por c. c., se reduce a cloruro aurosódico, al mismo tiempo que se forma ácidos clorhídrico y sulfúrico. La disolución obtenida se trata por otra de Tiosulfato sódico hidratado 0,780 molar que lleva suspendidos 0,5 de carbonato bórico para neutralizar los ácidos ya citados con formación de cloruro bórico que queda en disolución y sulfato bórico que precipita. Por filtración y adición de 5 ó 6 volúmenes de alcohol y enfriamiento a 0° precipita el Tiosulfato de oro y sódio, que se purifica y deseca.

La recuperación del Cesio en el primero de los métodos, la efectúan, según Archibald y Hallet (5), al estado de cloroplatinato, procedimiento ya estudiado anteriormente por Bunsen (6).

La reducción del auricloruro de sódio a aurocloruro por el SO_2 , ha sido estudiada anteriormente por Lehrer (7) y completada por Diemer (8). Si se utiliza una disolución de cloruro áurico, por la reducción precipita oro metálico, precipitación que se evita adicionando cloruro sódico para formar el aurocloruro más estable.

Posteriormente a los trabajos de Cluskey y Eillian Eicherberger ya dijimos que aparecieron los de Herman Bronw, parte asimismo del ácido cloroáurico, 41,2 gr. (0,1 mol) que disuelve en agua y por adición de sosa al 40 % hasta disolución alcalina, precipita el hidróxido áurico, adiciona al conjunto 102 grs. (10,4 moles más el 100 % de exceso) de tiosulfato sódico disuelto en 200 c. c. de agua, agita el conjunto unos cinco minutos, para poner el hidróxido en suspensión, añade luego 4 moles de ácido nítrico gota a gota, lentamente, procurando que el color producido por una de ellas haya desaparecido antes de añadir la siguiente. De esta forma se neutraliza la disolución alcalina y el hidróxido de oro se disuelve, se necesitan unos 45 c. c. sirve de indicación para el final de la reacción la no producción de color rojo al caer una gota en el líquido; agita cinco minutos, filtra y añade cuatro volúmenes de alcohol, al líquido filtrado, se recoge el Tiosulfato de oro y sodio que se purifica por sucesivas reprecipitaciones.

Finalmente, existe algún procedimiento (9) que utiliza el cloruro

áurico neutro Cl_3Au , siendo en líneas generales análogo al de Fordos y Gelis por la subsiguiente manipulación, pero la dificultad de preparación de este cloruro neutro es grave inconveniente de este procedimiento, esta preparación del cloruro áurico neutro se puede efectuar por el método de A. Winkler (10) con Cloro y oro a 140° , por el de Thomson a 220° (11), o bien con cloro líquido como F. Meyer (12); recomendándose el de Leuchs a partir del cloruro auroso que hidroliza para formar el cloruro áurico totalmente neutro.

PARTE EXPERIMENTAL: En nuestros trabajos sobre la preparación del Tiosulfato de oro y sódico, hemos elegido el clásico método de Fordos y Gelis, operando según las indicaciones de Schmidr, (13) y el método propuesto por Cluskey y Eichelberger en el trabajo ya citado, a partir del cloroáurato sódico.

Partimos de una moneda de oro que se disolvió en agua regia, diluimos en agua después de sucesivas concentraciones, al objeto de eliminar el cloruro de plata, y la disolución se redujo con otra de cloruro ferroso preparado con arreglo a las prescripciones del mismo Schimdt (op. citada pg. 1000, T 1.º), el precipitado esponjoso de oro se disolvió nuevamente en agua regia, se eliminó nítrico por concentraciones y adiciones sucesivas de ácido clorhídrico, el ácido cloroáurico, amarillo, obtenido, se disolvió en agua y se neutralizó al tornasol con carbonato sódico, la disolución de cloroáurato sódico obtenida, tenía color francamente amarillo, al añadir la sobre el tiosulfato sódico cristalizado y disuelto en agua, se observaron minuciosamente las precauciones recomendadas, no consiguiendo en ninguna de las veces que repetimos esta operación, eliminar el color amarillo que más o menos pronunciado tomaba el líquido, quedando en todos los casos coloreado y con un tenue precipitado en suspensión, conseguimos eliminar esta coloración filtrando después de añadir el alcohol en la proporción recomendada, la filtración antes de añadir este alcohol, separaba el precipitado pero no evitaba el color, después de esta adición no pre-

precipitó nada de tiosulfato auroso, siendo necesario añadir al líquido ya incoloro un volumen igual al suyo de alcohol absoluto obteniéndose un precipitado que se redisolvió enseguida y para que persistiera, fueron necesarios otros dos volúmenes más, en total unos cuatro volúmenes de alcohol. Se filtró y el precipitado totalmente blanco, pero no formado solamente por Tiosulfato de oro y sodio, sino mezclado con cloruro y tetratiónato sódico, se disolvió en 24 c. c. de agua y se precipitó de la manera siguiente:

- a) disolución acuosa del precipitado más 30 c. c. de alcohol absoluto.
- b) filtrado del anterior más 26 c. c. de alcohol.
- c) filtrado del anterior más 22 c. c. de alcohol.
- d) filtrado del anterior más 160 c. c. de alcohol.
- e) el líquido filtrado del anterior ya no precipita con alcohol.

Se obtuvo por este método 2 gramos con 1 decígramo de sal pura totalmente blanca, se partió de 1 gramo con 2 decigramos de oro siendo por tanto el rendimiento de 62 %_{or}, si las cantidades de oro de que se partieron hubiesen sido mayores, posiblemente se podría haber recuperado más sal pura por nuevos fraccionamientos de los líquidos filtrados aumentándose el rendimiento.

Con el método propuesto por Cluskey y Eichelberger, obtuvimos los siguientes resultados: se partió de 2 decigramos de oro en forma de ácido cloroáurico en solución acuosa al 1 por 50, se añadieron a esta disolución 10,5 c. c. de otra 4 normal de cloruro sódico, el líquido se neutralizó con carbonato sódico y gota a gota, se añadió una disolución de SO₂ diluida hasta decoloración; desde una bureta se adicionó una disolución de tiosulfato sódico 0,780 molar gota a gota, pudiendo comprobar que el líquido no se coloreaba en amarillo, la disolución de tiosulfato citada lleva en suspensión 0,5 gr. aproximadamente de carbonato bórico, se añadió la cantidad teórica más un 5 %_o exceso aproximadamente—unos 3,6 c. c.—se filtró, quedando el sulfato bórico formado junto con carbonato bórico en el filtro y filtrando un líquido completamente incoloro que mezclado con 160 c. c. de alcohol absoluto produjo

un enturbamiento blanco que se resolvió después de una noche de reposo en una cristalización en agujas blancas, el líquido filtrado mezclado con un exceso de alcohol separó después de reposado, nuevos cristales en los que algunos medían cerca de 20 milímetros de longitud, filtrados por filtro de alundun se recogieron, lavaron con alcohol y éter, se dejaron secar en desecador de sulfúrico, el líquido filtrado por edición de un exceso de alcohol separó un precipitado que no tenía aspecto acicular y en que se comprobó la presencia de cloruro bórico y cloruro sódico.

Se efectuó el análisis de la sal obtenida por el procedimiento que dan Cluskey y Eichelberger en trabajo ya citado: Disolución en agua, adición de sosa al 30 % y de perhidrol al 30 %, calentar y filtrar el oro coagulado, se pudo comprobar la pureza del producto obtenido que dió el 37,19 % de oro y el 24,40 de azufre contra 37,40 % y 24,36 % teóricos.

CONCLUSIONES: Creemos más adecuado el método de Cluskey y Eichelberger, del cloroáurato sódico, que el recomendado por Schimidt, por resultar la sal pura directamente evitándose con eso precipitaciones posteriores que indudablemente disminuyen el rendimiento.

El color amarillo de la solución y por tanto la precipitación de sales coloreadas, se evitó con el procedimiento de Schimidt por adición de alcohol y reposo de la disolución durante unas horas seguido de filtración del conjunto, con el método de Cluskey y Eichelberger no fué necesario por resultar directamente una solución incolora.

Los restantes métodos no han sido comprobados por falta de tiempo pero nos parece que el del cloroáurato de cesio de Cluskey y Eichelberger, presenta la desventaja de la necesaria recuperación de cesio que complica innecesariamente el procedimiento, pues con el ya indicado, se obtienen resultados perfectamente aceptables.

Este trabajo fué iniciado en los Laboratorios de la Academia de

Farmacia Militar y terminado en los de la Fábrica Nacional de Trubia, debo dar las más expresivas gracias al Coronel y Teniente Coronel Farmacéuticos Sres. Maiz y Casas y al Sr. Coronel Director de la Fábrica Nacional D. Aurelio Ayuela y Comandante Director de los Laboratorios de la misma Sr. Roig por la ayuda en este trabajo y los medios que han puesto a mi alcance para efectuarlo.

BIBLIOGRAFIA

1. Fordos et Gelis (*Ann Chem et Phys*, 313,394. 145).
2. Cluskey and Lillian Eichel-
berger (*J. Am. Chem. Soc.*-48. 136. 1926).
3. Herman Bronw (*J. Am. Chem. Soc.*-49. 958.. 1927).
4. Möllgaard (*Chemoterapy of Tuberculosis*. 1924).
5. Archibald and Hallet..... (*J. Am. Chem. Soc.*-47,1314.. 1925).
6. Bunsen (*Poggendof Annalen*-113,337.. 1861).
7. Lehner. (*J. Am. Chem. Soc.*-35,546.. 1913).
8. Diemer (*J. Am. Chm. Soc.*-35,83,552.. 1913).
9. Musspratt..... (*Enciclopedia de química industrial*).
10. Winkler (*Berichtes*-22,890.. 1888).
11. Thomson. (*J. Prakt. Chem*-2. 13.. 1869 y 37. 105... 1888').
12. Meyer..... (*Comp Rend*-133.. 815.. 1901).
13. Schimdt..... (*Química farmacéutica T. 1.º pag. 1017*).