

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA  
FACULTAD DE FARMACIA  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESTUDIO OSCILOPOLAROGRAFICO DEL ACIDO PICROLONICO

Jara, V.; Crovetto, L.; González, R. M. y Martínez, I.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento electroquímico del ácido picrolónico en el electrodo de gotas de mercurio utilizando voltametría lineal de monobarrido. Se pone en evidencia la existencia de tres procesos de reducción de carácter difusivo e irreversible.

SUMMARY

It has been studied the electrochemical behaviour of picrolonic acid at the dropping mercury electrode by linear monosweep voltammetry. The existence of three diffusive and irreversible reduction steps has been evidenced.

INTRODUCCION

El ácido picrolónico es un compuesto pirazolónico que ha sido utilizado como reactivo de identificación de alcaloides por su capacidad de formar compuestos microcristalinos con este grupo de sustancias (1-8).

En el presente trabajo se aplica la técnica de barrido lineal para completar el estudio electroquímico del ácido iniciado por nosotros en un trabajo anterior (9).

En 1943 G. Cöhn e I.M. Kolthoff (10) desarrollan un método de valoración indirecta de iones  $\text{Ca}^{2+}$  por precipitación con exceso de ácido picrolónico y valoración de éste por polarografía D.C. siendo ésta la única referencia bibliográfica existente sobre la reducción polarográfica de esta sustancia, por lo que los prece-

dentes del tema han de buscarse entre los trabajos electroquímicos de nitrocompuestos.

## MATERIAL E INSTRUMENTACION

Reactivos: El ácido picrolónico (2,4-dihidro-5-metil-4-nitro-2,4-nitrofenil-3H-pirazolona) fue suministrado por Sigma. El resto de los reactivos utilizados,  $H_3PO_4$ ,  $H_3BO_3$ , Na OH,  $CH_3-CH_2 OH$  eran de grado analítico.

Instrumentación: Se ha utilizado un equipo Chemtrix-SSP-3 provisto de oscilógrafo Tektrónix con un barrido de voltaje de 0,5, 1 ó 2 voltios que se puede realizar en ambos sentidos.

— Termostato Selecta, con regulación de  $0-100^\circ C \pm 0,05$ .

— Electrodo de gotas de mercurio y electrodo de calomelanos saturado Radiometer K 100.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Se ha realizado el estudio de disoluciones de ácido picrolónico a diferentes valores de pH del medio, concentración de sustancia y velocidades de barrido.

Los oscilopolarogramas obtenidos de disoluciones  $10^{-5}M$  en medio B-R para valores de pH comprendidos entre 1,86 y 10,78 evidencia la existencia de tres picos bien definidos. En la fig. 1 se muestran estas ondas a los valores de pH indicados.

La intensidad del primer pico disminuye en el intervalo de  $pH = 1,86-7,00$  y permanece constante a partir de este valor.

El segundo pico presenta una disminución de intensidad al aumentar el pH que se corresponde con el incremento en la intensidad del tercer pico que aparece a  $pH 8,3$ .

Esto está en buen acuerdo con lo ya expresado en un trabajo anterior (9) sobre la existencia de un equilibrio ácido base de esta sustancia en disolución.

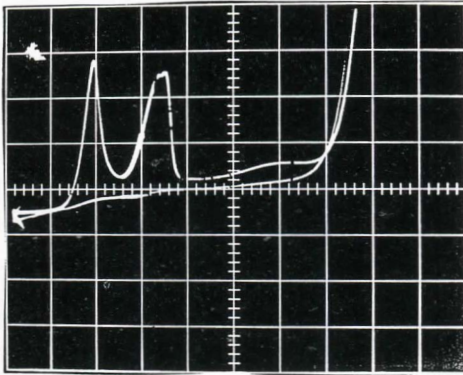
Los potenciales de pico correspondientes a los procesos (I) y (II) presentan un desplazamiento en sentido negativo al aumentar el pH de la disolución, siendo las ecuaciones correspondientes:

$$-E_{p_1} (V) = 12,02 \times 10^{-2} + 67,30 \times 10^{-3} pH \quad (r^2 = 0,9947)$$

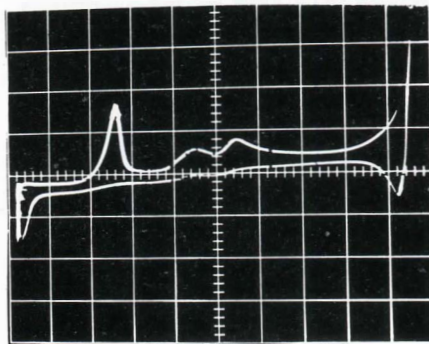
$$-E_{p_2} (V) = 42,95 \times 10^{-2} + 74,56 \times 10^{-3} pH \quad (r^2 = 0,9969)$$

Los coeficientes de determinación obtenidos son próximos a la unidad, lo que indica una buena linealidad.

Sin embargo, el tercer pico presenta una potencial prácticamente constante en el intervalo de  $pH 8,3-9$ , lo que está de acuerdo con el  $pK'$  polarográfico de esta sustancia que es de 8,68 (9).



pH= 2,12; 0= 0 V

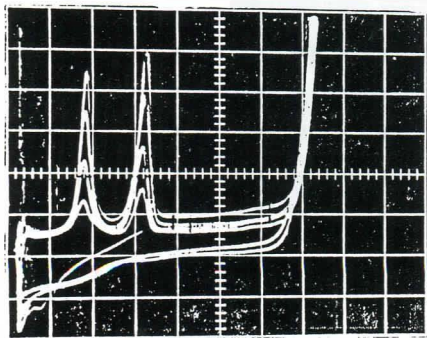


PH= 8,30; 0= -0,2 V

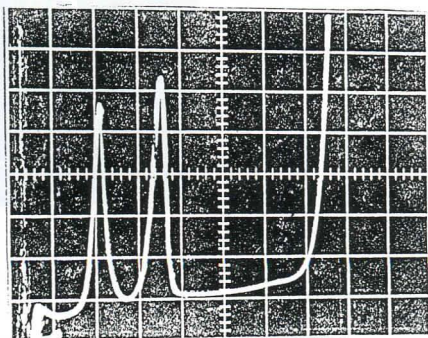
Fig. 1.- Oscilopolarogramas de ácido picronológico  $10^{-5}$  M en amortiguador B-R  $s= 5\mu\text{A}/\text{div}$ .

La ausencia de picos anódicos en todos los oscilopolarogramas al polarizar en sentido inverso evidencia el carácter irreversible de estos procesos.

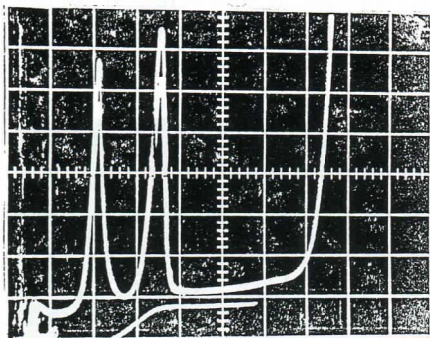
El estudio de la dependencia intensidad-concentración se ha realizado para los valores de pH 1,98; 4,52; y 9,72, ya que así se registran los tres picos catódicos. Para ello los oscilopolarogramas de disoluciones de ácido picrolónico en medio Britton-Robinson de concentraciones 5; 9,95; 14,85; 19,7; 24,51; 29,27.10<sup>-6</sup>M, utilizando el método de adición. En la fig. 2 se muestra como ejemplo los oscilopolarogramas correspondientes a un valor de pH = 1,98.



c= 5; 9,95; 14,85; 19,7.10<sup>-6</sup>M



c= 21; 51.10<sup>-6</sup>M



c= 29,27.10<sup>-6</sup>M

Fig. 2.- Oscilopolarogramas de disoluciones de diferentes concentraciones de ácido picrolónico en B-R. pH= 1,98; 0= 0 V; s= 1μA/div.

Las dependencias entre las intensidades de pico y la concentración han sido lineales en todos los casos, lo que es indicativo del carácter difusivo de estos procesos y facilita la posibilidad de poder valorar esta sustancia por aplicación de este criterio tan sencillo.

Las experiencias realizadas a diferentes velocidades de barrido de voltaje ponen de manifiesto un desplazamiento de los potenciales de pico en sentido creciente negativo al aumentar las velocidades de barrido para los tres procesos de reducción que se presentan en el intervalo de pH analizado, 1,86-10,78 y asimismo no se observa pico anódico al polarizar en sentido inverso, todo lo cual coincide con el comportamiento propio de procesos irreversibles.

Las relaciones intensidad de pico-raíz cuadrada de la velocidad de barrido son lineales en todos los casos, con coeficientes de determinación próximos a la unidad, lo que confirma el carácter difusivo de estos procesos.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) L. KNORR, Ber. Deut. Chem., 238, 212 (1987).
- (2) CLARKE, E.G.C.; «Isolation and Identification of Drugs». The Pharmaceutical Press, London (1969).
- (3) FULTON, C.C.; «Modern Microcrystal Tests for Drugs». Wiley-Interscience, New York (1969).
- (4) HIGUCHI, T., & BROCHMANN-HANSEN, E.; «Pharmaceutical Analysis». Interscience, New York (1961).
- (5) CLARKE, E.G.C. & WILLIAMS, M., J. Pharm. Pharmacol., 7, 255 (1955).
- (6) AMELINK, F., Pharm. Weekbl., 83, 417 (1948).
- (7) AMELINK, F., Pharm. Weekbl., 93, 821 (1958).
- (8) SHRINER, R.L., FUSON, R.C. & CURTIN, D.Y.; «The Systematic Identification of Organic Compound», 5ª ed. (1964).
- (9) JARA, V.; CROVETTO, L. y GONZALEZ, R.M. «Descripción de las Ondas de Reducción de Disoluciones de Acido Picrolónico». Anales Farmacia. Pte. de Publicar.
- (10) GUNTHER COHN, I.M., KOLTHOFF; «Determination of Calcium by precipitation with picrolonic acid and polarographic measurement of the residual picrolonic acid». School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis (1942).