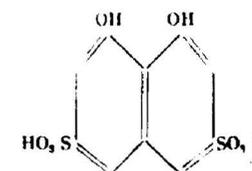


Acido cromotrópico y derivados.-Aplicación del cromotrope 2 B (M) para la investigación del ácido bórico en diversas sustancias.

Por Luis Rossi

Académico Correspondiente en Buenos Aires

Como se sabe, el ácido cromotrópico es el ácido dioxi-1-8 naftalen-disulfónico-3-6.



Las materias colorantes preparadas con este ácido poseen la propiedad de ser modificadas por los mordientes metálicos.

Los colorantes azoicos derivados del ácido cromotrópico son igualmente interesantes. La sal de sodio del ácido cromotrópico da por combinación con las sales diazoicas los colorantes conocidos con el nombre de cromotropos. La posición *peri* de los grupos hidróxilos en el ácido cromotrópico permite que los colorantes azoicos que de él derivan formen lacas con las sales metálicas.

Los colorantes de este grupo a que nos referimos son los siguientes:

Cromotrope 2 R [M] Anilina + ácido cromotrópico.

Cromotrope 2 B [M] p. Nitranilina + ácido cromotrópico.

Violeta Victoria 4 B S [M] Reducción alcalina del cromotrope 2 B.

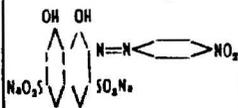
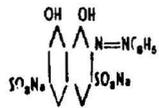
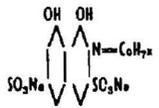
Cromotrope 6 B [M] p. Amido-acetanilida ácido cromotrópico.

Cromotrope 10 B [M] α naftilamina + ácido cromotrópico.

Cromotrope 8 B [M] ácido naftiónico + ácido cromotrópico.

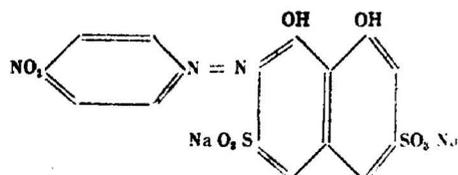
De los cromotropos citados hemos hecho un estudio comparativo de tres de ellos: *cromotrope 2 B*, *cromotrope 2 R* y *cromotrope 10 B*, utilizando para nuestra investigación solamente el primero, por ser el que mejor resultado nos ha dado.

Datos analíticos comparativos de los cromotropos 2 B, 2 R y 10 B:

Materias colorantes	Cromotrope 2 B [M]	Cromotrope 2 R [M]	Cromotrope 10 B [M]
Fórmula			
Descripción	Polvo rojo pardo	Polvo rojo pardo	Polvo rojo pardo
Solubilidad en (Alcohol Eter Benceno)	Solución roja soluble. Muy poco: prácticamente insoluble. Insoluble.	Solución roja. Insoluble. Insoluble.	Solución rojo fucsina. Insoluble. Insoluble.
Calentado sobre lámina de platino.	Quema y emite vapores. Deja cenizas blancas.	Quema sin emitir vapores. Deja cenizas blancas.	Quema emitiendo vapores. Funde parcialmente y deja cenizas parcialmente fundidas.

Reactivo	Cromotrope 2 B [M]	Cromotrope 2 R [M]	Cromotrope 10 B [M]
Acido sulfúrico conc.	Se disuelve con efervescencia; solución rojovioleta y por dilución roja. Calentando la sol. conc. rojo pardusco.	Se disuelve con efervescencia; solución rojofucsina y por dilución roja. Calentando la sol. conc. rojopardusco.	Se disuelve con efervescencia; solución azul y por dilución violeta. Calentando la sol. conc. rojo pardusco.
Acido sulfúrico dil.	Sin acción.	Sin acción.	Sin acción.
Na (OH)	Vira al violeta la solución acuosa.	Sin acción.	Sin acción.
NH ₃	Sin acción.	Sin acción.	Sin acción.
Tanino.	Se aclara la solución.	Sin acción.	Sin acción.
Alumbre.	Sin acción ni en frío ni en caliente.	Sin acción ni en frío ni en caliente.	En frío, precipitación completa de color violeta intenso. Por ebullición, descoloración.
K ₂ Cr ₂ O ₇	Variación hacia el pardo (en frío); azul-violeta (ebullición).	Variación hacia el pardo (en frío), azul-violeta (ebullición).	No hay variación en frío - violeta a azul (ebullición).
Sa Cl ₂	En frío, precipitado que se descolora por ebullición.	En frío, precipitación parcial que se descolora por ebullición.	No hay variación.
Polvo de cinc y amoníaco.	Por acción del calor: reducción. El filtrado es de color amarillo pálido.	Descoloración. El filtrado es de color amarillo.	Descoloración. El filtrado es de color amarillo rojizo.
Polvo de cinc y ácido acético.	Descoloración completa a la ebullición. El filtrado es incoloro.	Descoloración completa a la ebullición. El filtrado es incoloro.	Descoloración completa a la ebullición. El filtrado es incoloro.

Cromotropo 2 B [M], o sal de sodio del ácido nitrobenzenoazocromotrópico:



Además de las propiedades señaladas en el cuadro comparativo, agregaremos las siguientes: el cromotropo 2 B es soluble en ácido clorhídrico, sin cambio de coloración. Tiene propiedades tintóreas marcadas con respecto a la lana, pero muy atenuadas con la seda. La solución acuosa modifica su color por ebullición con ciertas sales metálicas, en particular las oxidantes. Así, con el bicromato potásico, el color vira al azul intenso; con el cloruro férrico, al violeta. Para verificar esta propiedad sobre la lana se procede, como mejor, en la forma siguiente: se prepara una solución acuosa al 1 por 1.000, a la que se agrega el 1 por 100 de bisulfato de sodio. Se hierve a baño maría el líquido, colocado en una cápsula de porcelana, y se le incorpora en plena ebullición la fibra de lana. Al cabo de breves instantes se retira la lana, se la lava con abundante agua y, para contralor, se divide en tres porciones: una de ellas servirá de contralor, conservando su color rojo granate; la segunda se la mantendrá en ebullición durante un cuarto de hora en solución de 0,03 gr. de bicromato potásico, disueltos en 100 c. c. de agua; al principio tomará color verde, que luego pasa al negro. La tercera porción será sometida a la acción del alumbre ordinario, procediendo de manera análoga al caso anterior, con lo que se obtendrá una coloración violeta.

Comportamiento del cromotropo 2 B con los boratos.

Este reactivo, disuelto en ácido sulfúrico, origina una coloración azul, que por acción de los boratos vira al azul verdoso (1). Los agentes oxidantes modifican la coloración, mientras que los fluoruros impiden la formación de reacción coloreada. El cromotropo 2 B permite reconocer hasta 0,002 mgr. de ácido bórico en una concentración de 1 en 500.000. Será, pues, necesario tener en cuenta, para la investigación de los boratos y ácido bórico, la acción de las sustancias que interfieren la reacción, para proceder en consecuencia.

(1) Komarowsky, A. S., y Polucktoff, N. S.: *Mikrochemie*, 14, 317 (1933-34), Boratis.

I. Reactivos empleados.

De conformidad con lo aconsejado por Komarowsky y Polucktoff y otros investigadores, y teniendo en cuenta nuestras experiencias, empleamos los siguientes reactivos:

- a) Cromotropo 2 B (sal sódica del ácido p. nitrobenzenoazocromotrópico), en solución al 0,005 por 100 en ácido sulfúrico concentrado.
- b) Solución de hidróxido sódico al 10 por 100.
- c) Acido sulfúrico conc., C. S.
- d) Sulfato de hidracina, C. S.
- e) Anhídrido silícico en polvo.
- f) Solución *standard* de ácido bórico (solución acuosa al 0,001 por 100).
- g) Hidróxido potásico. Sol. conc. (saturada).

II. Método de la piedra de toque.

Procedimiento a seguir:

Se coloca una gota del líquido a examinar o analizar en una piedra de toque de porcelana, se alcaliza con hidróxido de sodio (una gota), se evapora a sequedad y luego se añade una o dos gotas de solución de cromotropo 2 B. Se mezcla, calienta y se deja enfriar. La presencia de ácido bórico se manifiesta por un cambio de color del azul violáceo al azul verdoso. Es conveniente siempre comparar la reacción con un testigo en blanco.

III. Determinación del ácido bórico en presencia de sustancias oxidantes: método cualitativo.

Se coloca una gota del líquido a analizar en una pequeña cápsula de porcelana, se añade un gramo de sulfato de hidracina y se evapora por calentamiento hasta que se hayan desprendido vapores de ácido sulfúrico. Se deja enfriar y se agrega 2 a 3 gotas del reactivo cromotropo 2 B, y se calienta. Si hay ácido bórico, el color azul violáceo del reactivo vira al azul verdoso. Como en el caso anterior, conviene proceder por comparación con un testigo en blanco.

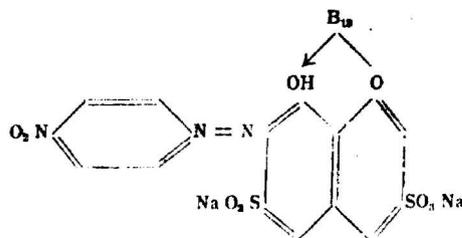
IV. Acido bórico en presencia de fluoruros: método cualitativo.

Se coloca una gota de la solución a examen en un microcrujible de porcelana, se agrega 0,4 gr. de anhídrido silícico y 0,1 c. c. de ácido sulfúrico conc. Se calienta hasta eliminar los vapores de tetra-

fluoruro de silicio. Se deja enfriar y se agrega dos gotas del reactivo cromotropo 2 B, y se calienta. El ácido bórico hace virar el color azul violáceo del reactivo al azul verdoso. Como en los casos anteriores, se comparan operando en blanco. Para el caso de investigar el boro en minerales, rocas o esmaltes, seguimos rigurosamente la técnica de Komarowsky A. S. y Polucktoff (loc. cit.). A tal efecto se funde 0,5 gr. del material reducido a un polvo fino con 0,5 gr. de KOH en un microcrisol de plata; se deja enfriar el material fundido, se le añade 0,3 c. c. de agua y se filtra por tubo capilar provisto de un papel de filtro. Para la investigación se empleará una o dos gotas del filtrado.

V. Interpretación del compuesto formado.

Se admite que la razón del cambio de color por acción del boro o ácido bórico es probablemente análoga a la de la reacción del ácido bórico con las oxiantraquinonas, en las cuales se forma un éster interno compuesto de ácido bórico y para cuya formación es especialmente adecuado el reactivo empleado, cromotropo 2 B, debido a sus dos grupos OH en posición *peri*:



Sensibilidad de la reacción, según nuestras experiencias.

Límite de identificación: 9γ (9×10^{-4}) de boro.
Límite de concentración: 1 : 500,000 (aproximadamente).

APLICACION DEL REACTIVO Y RESULTADOS ANALITICOS OBTENIDOS

Minerales (2).

Borato de calcio y magnesio.—Corresponde al tipo mineralógico denominado *hidroboracita*. (Se le ha hallado en Casa Siberia y Mascota en pequeñas cantidades.)

(2) Extraídos de la región Puna de Atacama. Territorios de los Andes (República Argentina).

ANALISIS CENTESIMAL

Sustancias insolubles en HCl	0,92 %
Anhidrido bórico en B_2O_3	50,24 %
Oxido de calcio en Ca O	13,75 %
Oxido de magnesio	9,59 %
Oxido de sodio y potasio (calc. en Na_2O)	0,10 %

Esta especie mineralógica se la ha hallado también en Diablillas y Pastos Grandes, siendo en este último Salar donde se la encuentra en enormes cantidades.

Borato de calcio:

ANALISIS:

B_2O_3	47,23 %
Ca O	20,34 %
Mg O	0,11 %
Na_2O y materias no dosificadas, por dif.	32,32 %

Este tipo de mineral se le ha hallado en el Salar de Pastos Grandes, en los estratos nuevos de las cuencas, desde Callejón Blanco hasta Agua Amarga.

Boronatro calcita (ulexita), tiza, Rayesina sódica.—El mineral más abundante y que predomina en el Salar de Cauchari; se le encuentra en todas las cuencas, especialmente en las zonas bajas, desde su orilla hasta muy adentro de la cuenca. Es más abundante en la margen del W., desde el S. hasta el N. Preséntase formando uno o varios horizontes en bancos compactos, o ya en nódulos de diversos tamaños, juntos o muy espaciados; separados, sea por arenas y arcillas con yeso, o por arena, o simplemente por arcilla.

Impregnan el material diversas sales ($ClNa$, SO_4Na_2 , SO_4Ca , SO_4Mag) y otras impurezas menores. Algunas veces son horizontes de cenizas y mezclas de cenizas y arenas arcillosas lo que separa sus intersticios de los diversos estratos. Según sea el lugar de donde se extrae, así son las impurezas que la acompañan. Se tienen los casos principales siguientes: costras salinas arcillosas y yesíferas arcillosas con un contenido en borato. Forman las rugosidades cavernosas que recubren el Salar en su mayor parte. La composición cuantitativa es variada, y de los numerosos análisis efectuados se tienen los siguientes máximos y mínimos:

$B(OH)_3$	desde	0,5	a	20 %
Cl Na	"	10	a	95 %
$SO_4 Na_2$	"	1	a	50 %
$SO_4 Ca$	"	1	a	20 %
$CO_2 Ca$	"	1	a	15 %
Materias insolubles en H_2O	"	1	a	15 %

Análisis de otro nódulo de ulexita del mismo lugar, tomando las partes limpias correspondientes a la zona alta y seca, ha dado el siguiente resultado analítico:

Humedad a 40 C. durante 3 horas	1,124 %
Peso específico del residuo seco a 40 C.	1,78 %
Humedad a 105' durante 3 horas	8,658 %
Peso específico de un trozo grande	1,36 %
Solubilidad en agua a 25 C. 30,602.	
En la solución acuosa a 25 C. se ha obtenido:	
B (OH) ₃	1,1767 %

Además se caracterizó una abundante cantidad de sulfatos, cloruros y calcio, que corresponde al análisis de la parte soluble. En cambio, los obtenidos en el residuo insoluble en agua fría y disuelto en HCl dieron los siguientes resultados:

Insoluble en HCl 1/N	0,36 %
B ₂ O ₃	23,29 %
SO ₂	0,81 %
Ca O	7,39 %
Mg O	0,07 %
Sodio y potasio en Na ₂ O	3,95 %

Borato de calcio.—Proveniente del Salar de Cauchari Puna, de Atacama. Territorio nacional de los Andes:

B ₂ O ₃	47,23 %
Ca O	20,34 %
Mg O	0,11 %
Na ₂ O y materias no dosificadas, por diferencia...	32,32 %

Este tipo de mineral se le ha hallado en el Salar de Pastos Grandes, en los estratos nuevos de las cuencas, desde Callejón Blanco hasta Agua Amarga (3).

Preparaciones farmacéuticas.

FORMULA a)

Gluconato cálcico	10 gr.
Acido bórico	0,50 gr.
Agua destilada CS.	100 c. c.

" b)

Alcohol a 60° sol. de ácido bórico.

" c)

Vaselina boricada al 10 %.

" d)

Borotartrol Loeher (específico para la epilepsia). Cada 10 c. c. contiene: 6,65 gr. de tartrato bórico potásico; 4 gramos ácido bórico; 0,01 gr. esencia de frutilla.

(Resultado francamente positivo por evaporación del residuo y ensayo directo.)

(3) Luciano R. Catalano: «Geología económica de los yacimientos de boratos y materiales de la cuenca».

Turmalina.—Como se sabe, la turmalina es considerada como un borosilicato complejo de aluminio, junto con cantidades variables y mutuamente reemplazables de óxido ferroso, magnesia y álcalis. La muestra que hemos analizado, extraída de las regiones precitadas: tiene 9,257 por 100 de ácido bórico, calculado bajo forma de B₂O₃ (media de tres determinaciones).

Vinos.

Hemos determinado el ácido bórico en diversas muestras de vinos naturales purísimos, previa determinación cualitativa y cuantitativa, aplicando el método de A. Hebebrand, con las modificaciones introducidas por Carlos A. Grau y Ricardo E. Gómez. Indicamos los resultados analíticos a continuación:

Tipo de vino	Año de preparación	Marca	Procedencia	Acido bórico. Grs. por litro
Tinto de Mendoza: uva francesa	1939	Particular	Provincia Mendoza	0,040
Tinto de Mendoza (mezcla uva francesa y criolla)	1940	"	Avellaneda (Provincia de Buenos Aires)...	0,030
Blanco (uva criolla) ..	1940	"	Río Negro	0,030
Moscatel	1941	"	Ramos Mejía (Provincia de B. Aires) ...	0,060
Tinto (moscatel negro)	1941	"	Morón	0,060
Moscatel (dulce)	1941	"	San Juan	0,115

BIBLIOGRAFIA (CONSULTADA)

- O. Hauser y A. Levite.—*Ber*, 45, 2.480 (1912).
 R. D. Hall y E. F. Smidth.—*Proc. Am. Phil. Soc.*, 44, 199 (1905).
 V. Zenher y W. G. Crawford.—*J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913).
 N. A. Tananaeff y G. A. Pantschenko.—*Zonorg. Allgen Chem.*, 150, 163 (1926).
 A. S. Komarowsky y N. S. Polucktof, 14, 317 (1934), C. B., 1934.
 N. S. Polucktof.—*Mikrochemie*, 18, 48 (1935), C. B. 1936.
 Luciano R. Catalano.—*Geología económica de los yacimientos de boratos y materiales de las cuencas Solar Cauchari (Puna de Atacama, territorio nacional de los Andes)*, 1926, *Geología química de los boratos*.
 Carlos A. Grau y Ricardo E. Gómez.—*El ácido bórico natural contenido en algunos vinos argentinos (Actas y trabajos de la Cuarta reunión de las Sesiones Químicas Argentinas, 1939, pág. 395 y siguientes)*.
 A. Hebebrand.—*Zeits. F. Unt. de Nahr.*, 1902, págs. 55-721.