

The picric acid: an ancient ally of analytical chemistry that is still relevant today

EL ÁCIDO PÍCRICO: UN ANTIGUO ALIADO DE LA QUÍMICA ANALÍTICA QUE HOY SIGUE VIGENTE

Juan José Vargas Mamani*

El ácido pícrico es una molécula que nació como colorante y luego hizo su incursión como explosivo secundario en la primera y segunda guerras mundiales. Este ácido se usa hoy en día en técnicas de identificación fitoquímica y bioquímica. En este artículo se busca resaltar su utilidad en el pasado y el presente, desligándola de su importante pasado bélico con el fin de resaltar su utilidad en tiempos de paz.

Palabras clave: Ácido pícrico, cocrisales, melinita, TNF.

El ácido pícrico es un compuesto que se conoce desde el siglo XVIII aunque no está muy claro quién es el descubridor del mismo. La bibliografía química más antigua al respecto atribuye su descubrimiento al químico parisino Jean Michel Haussmann de Colmar en 1788.^{1,2} No obstante, bibliografía posterior menciona que este compuesto pudo haber sido obtenido por el alquimista alemán Johann Rudolf Glauber en 1746, pero también se le atribuye como descubridor en Inglaterra a Peter Woulfe en 1771.^{3,4,5} Esta diferente atribución probablemente provenga del hecho de que el ácido pícrico, y algunos picratos, se pueden obtener por la reacción del ácido nítrico con varios tintes vegetales como el índigo, con aloes, con la resina acaroide, la goma benjuí, el bálsamo de Perú (*Myroxylon balsamum*) y muchos otros productos vegetales. Es posible que investigaciones posteriores hayan reconocido que, aunque no estuviera bien documentado, esos autores ciertamente habían preparado el ácido pícrico usando algunas de las reacciones mencionadas.

*MSc. Química de Productos Naturales.
Docente del Departamento de Farmacia
en la Universidad Nacional Jorge Basadre
Grohmann (UNJBG).  <https://orcid.org/0000-0003-1323-4597>



Picric acid is a molecule that was born as a dye, made its foray as a secondary explosive and was used during World War I and II. Today, it is employed in phytochemical and biochemical identification techniques. In this article I try to highlight its usefulness in the past and present, detaching it from its crucial warlike past to highlight its use in times of peace.

Keywords: Picric acid, cocrystals, melinite, TNF.

Por último, se debe mencionar al químico francés del siglo XIX, Jean Baptiste-André Dumas, pues parece que se debe a él la denominación de "pícrico". Esta palabra proviene del griego pikros, "amargo", y le fue dada debido al sabor amargo de sus soluciones, que eran de un color amarillo intenso.³ Curiosamente, estas dos propiedades (sabor amargo y color amarillo) fueron usadas ocasionalmente durante el siglo XIX para adulterar la cerveza en sustitución del lúpulo, con los consecuentes peligros para la salud.⁶

1. Sprengel H. *"The Discovery of Picric Acid (Melinite, Lyddite) As a Powerful Explosive"*, 2° ed. Ed London Eyre & Spottiswoode. Inglaterra. 1903.
2. Watts, H. *"A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of Other Sciences"*. Longmans, Green and Co., Londres, 1883. Páginas 400-405.
3. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. *"Picric acid"*. Encyclopedia Britannica, acceso marzo 2021.
4. Akhavan J. *"The chemistry of explosives"*, 2a ed. Royal Society of Chemistry. Reino Unido. 2011.
5. Munroe, C. E. Howell, S. P. *"Picric Acid as a blasting agent"*. Reports of investigations, N° 2243. Bureau of Mines, Department of Interior, USA. 1921.
6. Lassaigne, J.L. "On the means of detecting picric acid in beer", *Am. J. Pharm.*, **1853**, 25, 524-526.

DE COLORANTE PARA LA SEDA A LAS GUERRAS MUNDIALES: LOS USOS DEL ÁCIDO PÍCRICO

El ácido pícrico se empezó a usar como colorante amarillo de tejidos a mediados del siglo XIX y se atribuye su primer uso al químico inglés Frederick Crace-Calvert en 1849, un experto en colorantes.⁷ Se usó extensamente para teñir de color amarillo la seda y, ocasionalmente, la lana. Su poder colorante era muy considerable y parece que resistía muy bien la acción de la luz, pero se veía algo afectado por el lavado, especialmente con jabón. Su estabilidad se incrementaba usando mordientes basados en aluminio.²

El uso del ácido pícrico como colorante, sin embargo, fue pronto opacado por su uso como explosivo. El origen de este nuevo uso, tuvo una accidentada historia incluyendo una larga lista de reclamos entre sus potenciales descubridores por las regalías asociadas a su “explotación” comercial.¹ Uno de los primeros en demostrar su utilidad como explosivo fue el químico británico Hermann Sprengel, quien patentó esta sustancia en 1871 y publicó sus características en 1873. Su descubrimiento, sin embargo, fue ignorado por los responsables de la oficina de guerra del Reino Unido, especialmente por el químico responsable Frederick Abel, un experto en explosivos, quien en 1871 había propuesto al picrato de amonio como nuevo explosivo. Sprengel afirmaba que el gobierno le prometió regalías y reconocimiento formal si esta molécula fuese usada como explosivo, pero esto no ocurrió cuando el ejército británico empezó a usar este compuesto hacia 1889. La institución armada asoció el descubrimiento de sus propiedades explosivas a una investigación propia de un caso fortuito de explosión de ácido pícrico ocurrido en 1887, y nunca reconoció las aportaciones de Sprengel, lo que generó una larga disputa por derechos.

Lo curioso es que este “redescubrimiento” de las propiedades explosivas tuvo lugar por la inesperada explosión de un almacén de colorantes de Manchester que contenía grandes cantidades de ácido pícrico. La explosión causó mucha sorpresa (¿un colorante que explota?), pero el inspector general de artillería del ejército británico verificó que el causante era el ácido pícrico. Pronto se vio su potencial como explosivo (su capacidad explosiva era mayor o igual que la de la dinamita) y, como tal, adoptó el nombre de Lidita en el Reino Unido. Fue adoptado por el ejército británico, el ejército francés, el estadounidense y el ruso, y usado en la primera y segundas guerras mundiales.⁴ Dada la importancia estratégica de este explosivo su exportación fue prohibida por la Reina de Inglaterra en 1900.

Durante las dos últimas décadas del siglo XIX e ini-

cios del siglo XX Sprengel mantuvo una disputa con el parlamento británico con el fin de obtener derechos por el uso y fabricación de este explosivo. Y es que Sprengel no solo había sido ignorado por el ejército de su país, sino que hasta su uso en Francia y en el mundo entero había sido asociado a los descubrimientos del químico francés Eugene Turpin, quien lo había patentado como tal en 1884 en Francia y en 1885 en el Reino Unido. La ira de Sprengel, al menos tal como él lo cuenta es su libro, se basaba en que la patente de Turpin se produjo después de que él le enviara su propia patente y artículo científico a Turpin, quien nunca le reconoció su aporte. Debe indicarse que, en Francia, se llamó melinita al explosivo basado en ácido pícrico por el parecido de este ácido a la melaza cuando está fundido.

Actualmente, el ácido pícrico está considerado como un explosivo secundario, es decir tiene poca sensibilidad (su sensibilidad al impacto es de 7,5 N·m) por lo que es muy estable en condiciones normales, pero puede ser activado por una onda de choque, un golpe fuerte o un disparo de fusil.⁸ Se recomienda almacenarlo en recipientes de plástico los cuales atenúan las ondas de choque, a diferencia de los recipientes de vidrio o metal. Aunque no es muy sensible a la detonación por rozamiento (su sensibilidad al roce es superior a 353 N) se recomienda disolver con agua o una solución ácida los bordes de las tapas de los recipientes que lo contienen a fin de aflojar y humedecer los cristales allí formados, especialmente si el recipiente es de vidrio o metal. Cuando el ácido pícrico tiene un contenido de agua superior al 30% sus propiedades de sensibilidad a la detonación disminuyen apreciablemente.⁸

En la actualidad, este ácido ha sido desplazado por el trinitotolueno (TNT) como explosivo principal ya que es más estable que el ácido pícrico. Un resumen de las aplicaciones pasadas y presentes del ácido pícrico se muestran en la **Figura 1**. Más adelante se mencionan algunas de ellas, no relacionadas con su pasado en tiempos de guerra.

CARACTERÍSTICAS DEL ÁCIDO PÍCRICO

El ácido pícrico cristaliza en agujas o laminillas incoloras o amarillentas del sistema ortorómbico – bipiramidal. El punto de fusión del ácido pícrico es 122,5 ° C y su punto de ajuste 121,3 ° C. Cuando se calienta a una temperatura superior a su punto de fusión este comienza a sublimarse. La solubilidad en agua a temperatura ambiente está entre 1,1 – 1,38 g/100 g de solvente. La solubilidad del ácido pícrico en ácido sulfúrico varía con la concentración del último y es más alto para ácido concentrado y más bajo en 18-20% de ácido. Una característica destacada del ácido pícrico es su carácter ácido. Por ello forma fácilmente picratos, con derivados fenóli-

7. Nicklas, C. “*Splendid hues: colour, dyes, everyday science and women's fashion, 1840-1875*”. Thesis. University of Brighton, 2009.

8. Orbovic N. “*Explosivos, propelentes y pirotecnia*”. Academia Politécnica Militar. ACAPOMIL. Chile. 2011, páginas 84 – 89.

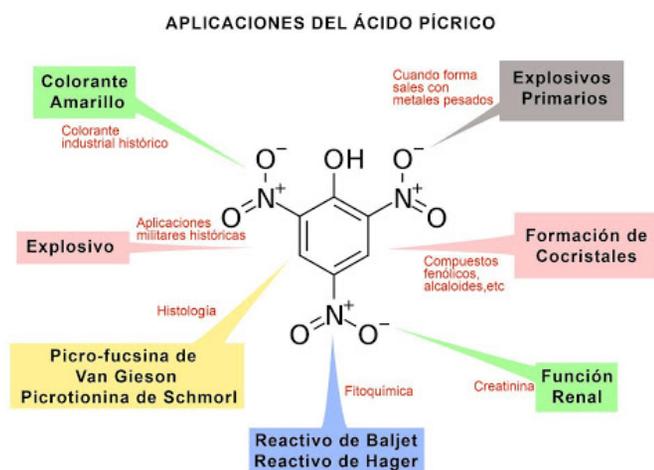


Figura 1. Resumen de las aplicaciones del ácido pícrico. Imagen elaborada en base a los datos de la tabla 1 y el texto principal.

cos, como el trinitroanisolo o estructuras similares. Al igual que otros compuestos polinitroaromáticos, el ácido pícrico forma fácilmente productos de adición con hidrocarburos aromáticos como fenoles, cetonas aromáticas, ácidos y compuestos nitrogenados.⁹

COCRISTALES DEL ÁCIDO PÍCRICO Y SU UTILIDAD EN LA IDENTIFICACIÓN DE SUSTANCIAS

El ácido pícrico tiene la propiedad de formar cocristales con diversas sustancias en especial las que contienen estructuras aromáticas, cíclicas o heterocíclicas. Es por esta razón que el ácido pícrico es muy utilizado en química analítica y otras ramas de la química. Estos cocristales también han servido para ayudar en la purificación de alcaloides u otras sustancias. Algunos cocristales de picratos de interés son el picrato de aconitina, picrato de atropina, picrato de cocaína, picrato de morfina, picrato de estricnina y picrato de tomaína. Generalmente los cristales son amorfos al inicio y poco a poco toman forma cristalina simétrica.⁶ En la **Tabla 1** se listan algunos cocristales de interés aplicado.

El ácido pícrico también forma picratos cristalinos de varias moléculas orgánicas a través de enlaces iónicos o por puentes de hidrógeno e interacciones π-π y la presencia del grupo OH fenólico en el ácido pícrico favorece la formación de las sales con diversas bases orgánicas.

Los reactivos de Baljet y el de Hager, que son soluciones de ácido pícrico (con etanol o agua, respectivamente) aprovechan la formación de picratos con diversas sustancias y es por eso que se usan hoy en día para la identificación

Tabla 1: Compuestos formadores de cocristales con el ácido pícrico y campos de utilidad presentes y/o pasados. Las referencias individuales se muestran al final.

SUSTANCIAS	CAMPO DE UTILIDAD
Adenosina ^a	Cristaloquímica
Alanina (Reacción de Knor) ^b	Análisis bioquímicos
Alcaloides diversos ^c	Fitoquímica y farmacognosia
Cianidinas (amigdalina, linamarina, prunasina y beta - glucosidas) ^d	Fitoquímica
Con metales (Picratos metálicos) ^e	Química de explosivos
Creatinina (Reacción de Jaffé o método de Owen) ^f	Análisis clínicos
Zidovudina ^g	Química farmacéutica
Glucosa (Reacción de Jaffé) ^h	Bioquímica
Glucosa u otros monosacáridos (Método benedict - lewis) ⁱ	Bioquímica
Trimetilamina ^j	Química de alimentos
Acenafteno ^k	Óptica No lineal

^a Goto, M., Kanno, H., Sugaya, E., Osa, Y. y Takayanagi, H. *Crystal structure of adenosinium picrate*. *Anal. Sci.: X-Ray Struct. Anal. Online*, **2004**, *20*(2), 39–40.

^b Anitha, K., Sridhar, B. & Rajaram, R. K. [beta]-Alanine [beta]-aluminium picrate. *Acta Crystallogr.* **2004**. *E60*, o1630-o1632.

^c Fulton, C. C. y Dalton, J. B. *Micro-Crystal Identification Tests for Morphine, Heroin, Dilaudid, and Cocaine*. *J. Crim. L. & Criminology* **1942**, *32*(3), 358-65.

^d Nwokoro, O., Ogbonna, J. C., Ubani, C. S., Okpala, G. N., & Ofodile, O. E. *Determination of Cyanide in Amanita muscaria Samples Using Alkaline Picrate Method*. *Pakistan Journal of Nutrition*, **2010**, *9*(2), 134–136.

^e Matsukawa, M., & Matsunaga, T. *Synthesis and properties of lead picrates*. *Sci. Technol. Energetic Mater.* **2004**. *65*(1), 7–13.

^f Vasillades, J. *Reaction of Alkaline Sodium Picrate with Creatinine: I. Kinetics and Mechanism of Formation of the Mono-Creatinine Picric Acid Complex*. *Clinical Chemistry*, **1976**. *22*(10), 1664–1671.

^g U. Likhitha, Narayana, B. Sarojini, B.K. Madan Kumar, S.; Anupam S.; Lobo, G.; Karthick, T.: *A study on interwoven hydrogen bonding interactions in new zidovudine-picric acid (1:1) cocrystal through single crystal XRD, spectral and computational methods*. *J. Molec. Struct.*, **2020**, 128052.

^h Viraraghavan, B. S. y Blass, K. G. *Effect of Glucose upon Alkaline Picrate: A Jaffe Interference*. *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* **1990**. *28*(2), 95–105.

ⁱ William, J.J. y Davison, F. R. *Some modifications of the picric acid method*. *J. Agr. Res. (Washington)* **1924**, *XXVIII* (5), 487–488.

^j Dyer, W. J. *Amines in Fish Muscle: I. Colorimetric Determination of Trimethylamine as the Picrate Salt*. *J. Fish Res Board Can.*, **1945**. *6*: 351-358.

^k Chandramohan A, Bharathikannan R, Kandhaswamy M, Chandrasekaran J, and Kandavelu V: *Synthesis, crystal growth, spectral, thermal and optical properties of acenaphthene picrate*. *Cryst. Res. Technol.* **2008**, *43*(1), 93 – 98.

9. Urbanski T. *“Chemistry and Technology of Explosives”*. Vol 1. Pergamon Press. Varsovia, 1964. Capítulos 13 a 16.

10. Montuenga, L.; Esteban, F. y Calvo A. *“Técnicas en histología y biología celular”*. Elsevier, Barcelona, 2009. Página 70.

de esteroides y alcaloides¹⁰. Por último, el ácido pícrico está presente en algunos reactivos como la picro-fucssina de Van Gleson y la picrotionina de Schmorl usados como fijadores en tejido conectivo y óseo para métodos histología patológica.

El ácido pícrico fue utilizado también en farmacia y medicina de manera externa, como queratoplástico, analgésico y antiséptico, pero hoy está en desuso ya que existen sustancias con mejor efecto.¹¹

CONCLUSION

El ácido pícrico es una molécula que ha dejado huella en la química analítica, fitoquímica, bioquímica y otras ramas de la química. Tuvo su momento de gloria como colorante amarillo y explosivo entre los siglos XIX y XX, pero hoy es más conocido por su uso en el análisis de los niveles de creatinina y la función glomerular, esto gracias a la su propiedad de formación de cocrystalos con muchos compuestos orgánicas. No obstante, siempre estuvo y estará presente en los laboratorios de Química.

Recibido: 16 de marzo de 2021

Aceptado en forma final: 27 de mayo de 2021

BIBLIOGRAFÍA Y ENLACES DE INTERÉS

Urbanski T. "Chemistry and Technology of Explosives". Vol 1. Pergamon Press. Varsovia, 1964. Capítulos 13 a 16.

CÓMO CITAR ESTE ARTÍCULO

Vargas Mamani, J. J. El ácido pícrico: un antiguo aliado de la química analítica que hoy sigue vigente. *Revista de Química*, 2021, 35(1), 2-5.

<http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/2347>

11. Del Pozo, A. y Gastón de Iriarte, E. "Métodos Analíticos de identificación y valoración", Enciclopedia Farmacéutica, Tomo III., Ed Científico Médica. España. 1963. Página 723.