

NORMALIZACION Y UNIFICACION DE LOS METODOS

DE

EVALUACION DE LA ACIDEZ TITULABLE Y IONICA

DE LAS BEBIDAS FERMENTADAS

TESIS PRESENTADA EN LA FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA DE LA

UNIVERSIDAD DE LA PLATA PARA OPTAR AL GRADO DE

DOCTOR EN QUIMICA

ELENA RENATA PETRONI DE RHODIUS

LA PLATA

1943

A MI PADRINO DE TESIS

PROFESOR DOCTOR

ANTONIO CERIOTTI

à mi madre, a mi esposo

Señor Decano

Señores Consejeros

Señores Profesores

Compañeros:

Cumpliendo con las disposiciones reglamentarias vigentes, tengo el honor de presentar a vuestra consideración el trabajo final que exige el plan de estudios del Doctorado en Química. Este trabajo de investigación responde al plan aprobado por el Consejo Académico y realizado en el Laboratorio de Química Analítica "Enrique Herrero Ducloux" bajo la dirección de mi distinguido maestro Profesor Doctor Antonio Ceriotti en quién siempre he encontrado una constante y alentadora colaboración. Mi agradecimiento más profundo y sincero a quién con sus conocimientos, su experiencia y sus consejos ha obviado todos los inconvenientes que se me iban presentando, a quién tan eficazmente contribuyó a la finalización de mi carrera.

Mi agradecimiento al Profesor Doctor Pedro T. Vignau cuyas enseñanzas adquiridas en su cátedra he aplicado a diario.

Al Doctor Carlos A. Grau Director de la Oficina Química de la Dirección de Higiene de la Provincia de Buenos Aires, Al Doctor Ernesto Longobardi Subdirector de la Oficina Química Nacional de la Capital Federal, al Profesor Ingeniero Agrónomo José Testa al ingeniero Agrónomo Antonio Arena, al profesor Señor José Capelli quienes han puesto a mi disposición y conocimiento su bibliografía

fía, además de sus laboratorios y material necesario con suma benevolencia.

Hacía ellos y hacia todos los profesores de nuestra casa de estudio que han sabido impartirnos los conocimientos científicos y prácticos para la ejecución de problemas de orden químico mi agradecimiento más amplio y sincero.

No podría olvidar, en estos momentos para mi tan solemnes a mis apreciados compañeros de estudio por sus cordiales sentimientos de solidaridad y de vinculación universitaria.

La Plata, Agosto de 1940

*Olivero R. Petrovi de Alodiny*

## DESARROLLO TEORICO Y EXPERIMENTAL

- I.- Métodos analfticos, empíricos, convencionales y oficiales:  
reseña sobre técnica operatoria.
- II.- Ensayos y estudio crítico experimental sobre muestras de vi-  
nos, chichas de uvas, cervezas, sidras e hidromieles de pro-  
ducción argentina.
- III.- Evaluación directa del ácido acético y de la acidez volátil  
"no acética" en las bebidas alteradas y anormales.
- IV.- Legislación comparada: límites y tolerancias.
- V.- Conclusiones generales y proposición de métodos oficiales.
- VI.- Documentación química y bibliográfica argentina y extranjera.

I METODOS ANALITICOS EMPIRICOS, CONVENCIONALES Y OFICIALES

RESEÑA SOBRE SU TECNICA OPERATORIA

ACIDEZ TOTAL

Antes de entrar a la parte descriptiva de los métodos de determinación de la acidez total de las bebidas fermentadas, ocupándonos especialmente de los vinos que son los más que dificultades ofrecen en la evaluación de la acidez, iniciaremos un estudio sintético relativo a la composición general de los vinos, acordando preferencia en este caso a los ácidos y a las sustancias ácidas que normalmente contienen en cantidades bastantes variables.

La composición generalmente de los vinos, según tratadistas de mérito como Mensio y Forti (1) se puede resumir en la siguiente tabla, en la que se consignan los datos calculados a un litro o sea 1000 cm<sup>3</sup> de muestra.

1ª AGUA..... 950 - 940 menor cantidad no contienen los vinos dulces.

2ª <u>EXTRACTO</u>	{	Total.....	16 - 40	} En la fermentación con los orujos el extracto resulta más elevado
		Deducidos los azúcares..	16 - 40	
		Deducidos los ácidos....	10 - 36	

3ª HIDRATOS DE CARBONO

Azúcares {	glucosa	C - 1
	y levulosa	

Pectina, goma, mucílagos

Pentosas (arabinosa) 0 - trazas { Algunas bacterias pueden formar  
subs. mucilaginosas en el vino  
Inosita ..... 0,3-1,1 no fermentescibles.

4\* ALCOHOLES

Metílico (metanol)  
Etilico (etanol) 50-120 (145) { Vinos con más cantidad han  
sido alcoholizados.  
Fuselöl { Propílico normal { por 100 partes de al-  
(aceite de fusel) { Isobutílico {cohol absoluto  
{ Amílico de fermentación { 0,34-1,08 volúmenes.

ISOBUTILGLICOL ..... 0,1-0,5

Glicerina (glicerol) .. 4-12

Manita .. (manitol) 35..... (solamente en los vinos fermentados)

5\* ALDEHIDAS

Etilica (etanol) 0,001 - 0,216 { Se une con el alcohol para  
formar acetal.  
Furfural (piromúctica) ..... { Solamente en el destilado  
en el vino se forma pentosanas.

6\* ACIDOS ORGANICOS, SALES Y ESTERES COMPUESTOS

Acidez total calculada { 4 - 14 En los vinos rojos menos que  
como ácido tártrico { en los blancos.

Acido tártrico total

Acido málico ..... 0 - 8 Es transformado por las bacterias  
en ácido láctico.



Acido láctico .....	1 - 5	Proviene del ácido málico en los vinos sanos; del azúcar en los vinos enfermos.
Acido succínico ....	0,6-1,2	Aún en las uvas inmaduras con el ácido glicólico.
Acido acético .....	0,2-0,8	En la fermentación.
Eter etilacético ...	0,1-0,5	En discreta cantidad puede ser producido por algunas razas de fermentos.
Eter enántico .....	0,025	
Eteres no volátiles y éteres compuestos		
Grasas .....	0,05 - 0,1	
Acido salicílico ...	0,001	Mayor cantidad debe considerarse agregado.
Tanino (tanoides) ..	0,1-5	Vinos blancos 0,2-1,5; rojos: 1,5-3 hasta 6.

7<sup>a</sup> EXTRACTOS NO NITROGENADOS

Materias colorantes	{	Clorófila y derivados
		Enocianina
Materias aromáticas	{	Aromas de la uva
		" del fermento
		" de oxidación

8<sup>a</sup> NITROGENO AL ESTADO DE:

- Nitrógeno total
- Albuminoides
- Albumosas y peptonas
- Aminoácidos
- Amonio y bases nitrogenadas
- Enzimas {
  - invertasas
  - oxidasa

9º MATERIAS MINERALES

Cenizas .....	1,2 - 0,4	pueden llegar hasta el 10 % del extracto.
Potasio (K) .....	0,17 - 2,6	
Sodio (Na) .....	0,03 - 0,11	
Calcio (Ca) .....	0,02 - 0,36	
Magnesio (Mg) .....	0,018 - 0,18	
Hierro (Fe) .....	0,003 - 0,04	
Aluminio (Al) .....	0,001 - 0,04	
Anhidrido carbónico (CO <sub>2</sub> )	-	-
Acido fosfórico (PO <sub>4</sub> )	0,05 - 1,2	
Acido sulfúrico (SO <sub>4</sub> )	0,05 - 1,22	
Cloro (Cl) .....	0,003 - 0,09	
Silicio (Si) .....	0,014 - 0,028	

10º GASES

Anhidrido sulfuroso	{	Total .....	0,005 - 0,2
		Libre .....	0,001 - 0,1
		Combinado .....	0,004 - 0,1
Hidrógeno sulfurado .....		pequeñas cantidades	
Anhidrido carbónico	{	Cantidades variables	
		Grandes proporciones en vinos nuevos	
		Menores en vinos estacionados	
Oxígeno .....		-	-
Nitrógeno .....		-	-

Entre los componentes ácidos del vino (2), según lo precedentemente detallado, se encuentran los ácidos orgánicos en parte libre y en parte salificados. Ellos comprenden principalmente al ácido tártrico, que preexiste en la uva, en parte combinado con el potasio constituyendo el tartrato ácido de potasio o cremor tártaro y combinado también al calcio, magnesio y hierro.

Al lado del ácido tártrico se encuentra en la uva y en el mosto, el ácido málico que existe en todas las uvas, pero principalmente en aquellas que no han madurado suficientemente. Cuando la uva de que provienen es bien madura, la proporción del ácido málico disminuye sensiblemente.

Un tercer ácido muy importante y que se debe encontrar siempre en los vinos normales, es el ácido succínico. Este no preexiste en la uva, se forma como el alcohol, el anhídrido carbónico y la glicerina durante la fermentación alcohólica.

Por acción del tiempo y bajo la influencia del aire y de diversos microorganismos, los alcoholes y aún ciertos ácidos fijos del vino, originan ácidos grasos volátiles, entre estos el ácido acético y homólogos superiores cuya proporción es reducida en los vinos normales.

Otros componentes de reacción ácida marcada son: el ácido láctico, anteriormente considerado solamente de origen anormal y el ácido cítrico; ácidos minerales como el ácido sulfúrico, fosfórico y clorhídrico combinados al potasio, sodio y calcio. En los vinos naturales y no preparados por procedimiento especiales de vinificación,

las proporciones de estos tres últimos son limitadas, variando con la naturaleza y características de los suelos en que se desarrolla la vid y además por las modificaciones debidas a los abonos y correctivos que se agregan a las tierras de cultivo frecuentemente, por razones diversas, físicas y químicas.

El anhídrido sulfuroso en cambio, es adicionado y tolerado en la práctica de la vinificación, porque con él se busca evitar alteraciones del vino; este juntamente con el ácido fosfórico forma sales ácidas.

Grau y Gómez (3), en una monografía de mérito, expresan que han encontrado en algunos vinos argentinos cantidades variables de ácido bórico como elemento normal, cantidades que varían entre 0,020 - 0,110 g. por litro, variables según las regiones de las que proviene la uva con que se ha elaborado el vino, pues este elemento parece ser propio del suelo. Este ácido fué hallado anteriormente en otros casos y considerado su presencia natural por G. Baumert (4), Soltsien (5) Ripper (6), Rissing (7), S. Crampton (8), Joy y Dupasquier (9), Agarello (10), G. Bertrand y H Agulhon (11), A Allen y A. Tankard (12) y W Brown (13).

Debemos considerar también a los taninos entre las sustancias ácidas.

Respecto de los métodos acidimétricos preconizados para evaluar la acidez de los vinos, expresaremos que estos son numerosísimos, dado la dificultad de apreciar exactamente el final de la reacción, ya que se opera con líquidos ligero o fuertemente coloreados. Haremos luego, una reseña de los métodos más conocidos y propues-

tos con finalidades prácticas.

### M E T O D O P A S T E U R

El método propuesto por Pasteur (14) ha sido durante mucho tiempo casi el único usado. La técnica consiste en adicionar a una cantidad conocida de vino, una solución alcalina empleándose para ello, el agua de cal cuyo título es determinado previamente. Cuando todos los ácidos del vino, excluido el ácido tánico han sido saturados, el exceso de agua de cal reacciona sobre este ácido tánico de acción muy débil y de peso molecular muy elevado, para formar una combinación insoluble que se pone de manifiesto en forma de grumos muy finos. Es este punto que considera Pasteur como el final de la reacción. Al mismo tiempo, el agua de cal al saturar los ácidos más energicos, quita a los vinos su vivacidad, adquiriendo estos una coloración violeta que se vá haciendo cada vez más suave y pasa al violeta verdoso a medida que la saturación avanza. La acidez bibásica de los fosfatos no parece ser incluida.

Este método presenta en su aplicación corriente algunos inconvenientes, particularmente en lo referente a los vinos blancos muy pobres en taninos, porque la aparición de los grumos al final de la titulación, es bastante difícil de establecer con precisión. Otro inconveniente se presenta por el uso del agua de cal saturada, cuyo título acidimétrico es un poco débil y requiere verificaciones frecuentes, porque la saturación depende de la temperatura y de otras circunstancias, principalmente por la preparación de la disolución.

### M E T O D O   L A B O R D E

Para salvar las dificultades antes mencionadas, Laborde (15) ha introducido una modificación al referido procedimiento de Pasteur.

La solución alcalina adecuada en este caso es el NaOH 0.1N y para obtener la reacción de Pasteur es suficiente agregar al vino, una solución de cloruro de calcio al 10 % absolutamente neutra.

El modo operatorio es el siguiente: 10 cm<sup>3</sup> de vino son calentados suavemente para eliminar el anhídrido carbónico, se agrega enseguida 1 cm<sup>3</sup> de la solución de Cl<sub>2</sub> Ca al 10 % y con una bureta graduada se vierte poco a poco NaOH 0.1N.

El fundamento del método es análogo al del procedimiento anterior, puesto que una vez obtenido la saturación, el exceso de solución alcalina actúa sobre el cloruro de calcio, poniendo hidróxido de calcio en libertad el cual se combina con las materias tanoideas del vino, para producir el ligero precipitado que es el índice final de la reacción.

El inconveniente para los vinos blancos subsiste, pero se evita agregando 1 cm<sup>3</sup> de vino tinto, cuya acidez sea conocida.

Ciertos vinos tintos, especialmente los recientemente elaborados, presentan la particularidad de formar ligeros precipitados o flósculos antes de que se obtenga la saturación completa.

Esto se puede explicar por una sobresaturación del vino en materia colorante, debida a la saturación parcial de los ácidos que son los que las mantienen en disolución

En estos casos se procede como sigue: A los 10 cm<sup>3</sup> de vino

se agregan 5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 0,1 N y algunos décimos de cm<sup>3</sup> de alcohol concentrado, se calienta para eliminar el anhídrido carbónico, se agrega el cloruro de calcio y se procede como anteriormente. Al efectuar el cálculo, se debe restar 5 cm<sup>3</sup> de Na OH 0.1N que corresponden al So<sub>4</sub>H<sub>2</sub> O.1 N agregado. Estos métodos han sido modificados en cuanto a los líquidos alcalinos, a los indicadores empleados y a la forma de eliminar el anhídrido carbónico, que no debe ser incluido en la acidez por ser su proporción muy variable: por vacío, a ebullición o a temperatura vecina a ella.

Guerin en 1907 ha recomendado un método en el que hace uso de la fenolftaleína como indicador (16). Después de eliminar el CO<sub>2</sub> por agitación y a ebullición, se miden 10 cm<sup>3</sup> de vino que se tratan por 5 cm<sup>3</sup> de solución de acetato de mercurio al 10 %. La mezcla es agitada, y filtrada y el precipitado es lavado con agua fría hasta completar 300 cm<sup>3</sup> de líquido; se agregan enseguida 10 cm<sup>3</sup> de una solución de tartrato de sodio y potasio al 20 % y la solución es titulada con KOH N/4 usando fenolftaleína como indicador. La acidez es calculado en ácido sulfúrico. Repiton en un estudio vino acidométrico (17) después de tomar en consideración los datos erróneos que resultan empleando la fenolftaleína como indicador, preconiza la aplicación de indicadores conjugados: una solución de fenolftaleína y una de fluoresceína en proporción conveniente.

Esta misma técnica es también usada en el año 1913 por Marrés (18).

En 1920, Hartmann (19) recomienda a su vez, el uso de indicadores externos secos (50 gr. de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  más una gota de fenolftaleína).

En esta última década este problema ha tomado singular importancia y actualidad, dando lugar a numerosas investigaciones.

En 1930 Bruère (20), ateniéndose a trabajos de "Lubs, Gillespie, White, Agree y otros, que habían estudiado la absorción selectiva que se manifiesta en el espectro solar, cuando los indicadores ftaleínicos sufren una transformación tautomérica, como consecuencia de la variación en el medio de la concentración hidrogeniónica" ideó un dispositivo ftaleínoscópico para acidimetría en medios coloreados aplicándolos a los vinos.

Este método está fundado en que los indicadores del grupo de las ftaleínas, dan al espectro bandas de absorción observable a la izquierda del amarillo para el viraje al azul y a la derecha para los virajes al rosa y el rojo violado. El azul de bromotimol que vira del amarillo al azul, entre  $\text{pH} \leq 6$  -  $\text{pH} \geq 7,6$  y el rojo de fenol que vira del amarillo al rosa entre  $\text{pH} \leq 6,8$  y  $\text{pH} \geq 8,2$ ; es posible hacer aparecer en el espectro, para una débil alcalinidad inferior al viraje de la fenolftaleína, dos bandas oscuras; estas se acusan a la izquierda y a la derecha de una raya amarilla y son muy fácilmente observables. Realizando ensayos previos para saber en que concentración y medio hacen aparecer cada uno de estos indicadores las bandas correspondientes en el espectro, y colocando luego de este ensayo, las gotas convenientes de estos en una cuba destinada con este fin,



juntamente con 5. cm<sup>3</sup> de vino, esas bandas desaparecen, pero por adición de hidróxido de sodio 0.1N aparece primeramente la banda de la izquierda del azul de bromotinol que actúa como indicador de pre-viraje y luego el del rojo de fenol a la derecha, bandas que se equilibran a uno y otro lado de una raya luminosa amarilla y que indican el final de la reacción.

Ya en 1920 Macmillan y Tingle (21) dan la descripción de un método de titulación espectroscópica para vinos coloreados, usando fenolftaleína, cochinilla y rojo de metilo, que en el punto neutro muestran diferencias en el espectro de absorción con el dado por los indicadores solamente.

En 1931, Volmar y Clavera (22) proponen el uso de indicadores fluorescentes, la acridina y la umbeliferona, dando preferencia a esta última y usando como método de control las determinaciones del p H para variaciones de 0,5-1 cm<sup>3</sup> de Na OH 0.1 N. Con estas lecturas efectúa el trazado de curvas de neutralización, que por interpolación gráfica dan la cantidad exacta de solución valorada necesario para llevar al medio al p H = 7 que consideraba la neutralidad. Estas últimas consideraciones ha dado lugar a las controversias de Gallart (23).

Ferré (24) se adhiere a las opiniones de Semichon y Flanzky que consideran debe abandonarse como indicador a la fenolftaleína en las evaluaciones de la acidez total y de la acidez fija y por su parte atribuye las diferencias observadas con los distintos métodos, a las materias tanoideas ya que en los vinos privados de ellas y en los blancos que naturalmente contienen 0,010 - 0,030 g. de taninos,

se obtienen sensiblemente los mismos resultados con la fenolftaleína y el tonasol, como puede controlarse por curvas de neutralización tomando en base la concentración de iones  $H^+$ .

Gille en 1932 (25) aconseja al rojo de fenol como indicador externo, eligiendo como punto final de viraje, el rojo anaranjado que corresponde al pH 7.

Efectúa la determinación sobre  $10\text{ cm}^3$  de vino que titula con  $Na\ OH\ 0.1N$  y en el momento de viraje de la materia colorante del vino extrae mediante una varilla de vidrio una fracción muy pequeña de gota que hace actuar sobre el indicador, colocado en las cavidades de una placa de porcelana, hasta obtener la coloración deseada.

Ensayado su uso por Marcille (26) este aconseja tomar como límite el rosa claro.

Bruère (27) en una memoria publicada en 1932, aconseja el uso de indicadores conjugados por considerarlos más seguros y de manejo rápido; elige el azul de bromotimol para el previraje y el rojo de fenol para el viraje final.

Hossack en 1934 da el siguiente método de determinación de acidez total (28). En un balón aforado de  $250\text{ cm}^3$ , introduce  $50\text{ cm}^3$  de vino, al que agrega  $10\text{ cm}^3$  de una solución saturada de  $Cl_2\ Ba$  y  $50\text{ cm}^3$  de  $Na\ OH.1N$  (exenta de carbonatos y sulfatos), hasta completar el volumen de  $250\text{ cm}^3$ ; se agita y filtra.

Eliminadas las primeras porciones se separan  $100\text{ cm}^3$  del líquido filtrado, que se acidifica con  $25\text{ cm}^3$  de  $HCl\ 0.1N$ , titulándose el exceso con solución de  $Na\ OH\ 0.1N$  en presencia de fenolftaleína.

Sea  $n$  el número de  $\text{cm}^3$  empleados.

Será:  $50 (n - 5) = \text{cm}^3$  de NaOH 0.1N empleados para un litro Ghimicescu para un micrométodo (29) publicado en 1935 hace uso del rojo de métilo como indicador.

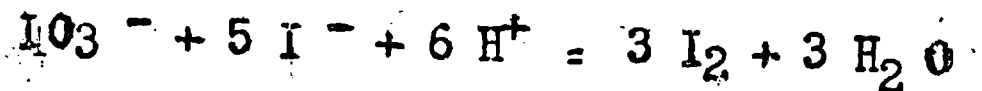
La Dra. Abeledo (30) en un trabajo presentado al 3º Congreso Sudamericano reunido en Río de Janeiro en 1937, llega a las conclusiones siguientes: que la fenolftaleína ha dado resultados satisfactorios con muestras de vinos blancos y elevados con los vinos tintos; que el rojo de fenol daría datos exactos y más si se elige como punto final la reacción el  $\text{pH} = 7$ . Que el final potenciométrico estaría comprendido entre  $\text{pH} 7, 5$  y  $8, 1$  y que si la determinación de más muestras confirmarían estos valores, aconseja usar el rojo de cresol.

Mac Charles y Pitman (31) para evaluar la acidez total de los vinos tintos, expresan que puede usarse como indicador interno la fenolftaleína, luego de diluir la muestra con agua destilada hervida hasta completar un volumen de  $150 - 200 \text{ cm}^3$ , o bien aplicar como indicador externo, sulfato de potasio pulverizado con 1% de fenolftaleína en polvo.

Holzbach indica un método para medios coloreados (32), en el que emplea papeles impregnados con una cantidad conocida de álcali, papeles que sumerge en una cantidad conocida del líquido a analizar. Este álcali se pone en libertad determinándose luego el final de la reacción del medio, por papeles reactivos al púrpura de bromoimol que viran al azul en el punto neutro.

En 1939 se ha publicado un trabajo de P. Vieles (33) en que menciona un método iodométrico de determinación de la acidez total

basado en la reacción:



A) SOLUCIONES USADAS:

I.-  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  0.1 N

II.-  $\text{IO}_3 \text{K}$  — 7,6 g.,  $\text{IK}$  — 50 g. y  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$ . 5  $\text{H}_2 \text{O}$  — 49,6 g.

son disueltos y llevados a un litro.

III.- Solución de  $\text{I}$  0,05 N.

B). NORMALIZACION

Titular 5  $\text{cm}^3$  de solución (II) con la solución de iodo en presencia de engrudo de almidón. V  $\text{cm}^3$  de la solución de iodo son necesarios. Mezclar 5  $\text{cm}^3$  de solución (II) con 5  $\text{cm}^3$  de solución 0,1 N de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  y titular con la solución de iodo en presencia de engrudo de almidón: v'  $\text{cm}^3$  de la solución de iodo se han requerido.

Siguiendo el método se introduce 5  $\text{cm}^3$  de vino ( sin  $\text{CO}_2$ ) y 5  $\text{cm}^3$  de solución (II) en un frasco cerrado al esmeril de 12 - 15  $\text{cm}^3$  de capacidad.

Agitar, llenar con agua destilada recientemente hervida y mantener a la temperatura ordinaria durante 24 horas.

Transferir después de este tiempo el contenido del frasco en un vaso de precipitación, lavarlo con 5  $\text{cm}^3$  de agua destilada y estos con 5  $\text{cm}^3$  de engrudo de almidón. Titular con la solución 0,05 N de Iodo hasta cambio de coloración. Si se requieren v  $\text{cm}^3$  de solución de Iodo, la acidez del vino en g. de ácido sulfúrico será:

$$a = 4,9 \frac{(V - v)}{(V - v')} \text{ y si hacemos } 4,9 \frac{V}{V - v'} = p \text{ y } \frac{4,9}{V - v'} = q$$

$$a = 4,9 p - qv$$

donde p y q son constantes oficiales de la solución (I). Los resultados obtenidos son algo elevados comparados con los métodos que usan el papel de tornasol como indicador.

Lachaux (34) ha propuesto para vinos coloreados intensamente, el empleo de un indicador constituido por ácido rosólico 3,1 g. disueltos en 150 cm<sup>3</sup> de alcohol al 90 % ; se neutraliza la solución y se agrega 0,5 g. de verde de Malaquita disueltos en 50 cm<sup>3</sup> de alcohol. Esta mezcla se colorea en rojo púrpura con los álcalis y en verde con los ácidos.

Para el ensayo acidimétrico recomienda la siguiente técnica: 10 cm<sup>3</sup> de vino se diluyen en 300 cm<sup>3</sup> de agua destilada; se calienta en un vaso de precipitación hasta principio de ebullición, se deja enfriar a 75° y se agregan 10 gotas del indicador; luego poco a poco se vierte solución 0,1 N de K O H hasta obtener coloración rojo púrpura neta, ó bien, se agrega un exceso que se evalúa por retorno con ácido titulado 0.1 N, hasta viraje del color rojo al verde que es muy apreciable a la luz incidente.

#### MÉTODOS OFICIALES

Los métodos oficiales de los distintos países también difieren entre sí como puede observarse a continuación.

MÉTODO OFICIAL ARGENTINO (35) DETERMINACION DE LA ACIDEZ TOTAL. Se miden 10 cm<sup>3</sup> de vino, con pipeta de doble aforo, que se vierten en un vaso Erlenmeyer de 150 - 200 cm<sup>3</sup> de capacidad, se añaden 30 cm<sup>3</sup> de agua destilada, se elimina el C O<sub>2</sub> por agitación del líquido y mediante una bureta se agrega luego gota a gota una solución de Ca. (OH)<sub>2</sub>

previamente titulada. El final de la operación se apreciaría en la forma siguiente.

VINOS BLANCOS.— Usando como indicador 5 gotas de fenoltaleína en solución alcohólica al 1 %; se termina la operación cuando el líquido adquiera una coloración rosada permanente.

VINOS TINTOS.— Se considera terminada la operación cuando se observa un enturbiamiento en el líquido o que el color de este pase al verde.

METODO OFICIAL ALEMAN.— (36) La determinación se efectúa como sigue: 25 cm<sup>3</sup> de vino se calientan hasta comienzo de ebullición; el líquido caliente se titula luego con una solución alcalina que no sea más débil que N/4. El punto de saturación se habrá alcanzado cuando una gota depositada sobre un papel de tornasol, preparado en la forma que indicamos, origina un anillo azul.

CALCULO: Si se ha usado para la saturación del vino  $a$  cm<sup>3</sup> de álcali N/4 entonces un litro de vino contiene:  $x = 0,75 \cdot a$  g. de ácidos titulables calculados como ácido tártrico.

Empleando solución alcalina N/3 vale la fórmula:

$x = a$  g. ácidos titulables calculados como ácido tártrico.

METODO ESPAÑOL (37). Se opera sobre 10 cm<sup>3</sup> de vino calentados hasta ebullición y sin diluir, con fenoltaleína y tornasol combinados: el 1º interno y el 2º externo que precisa el final de la reacción.

METODO OFICIAL FRANCES (38). Se emplean 5 cm<sup>3</sup> de vino en frío, y usando el Na OH N/20 como solución alcalina, pudiendo hacerse uso del tornasol o de la fenoltaleína dando el resultado calculado en ácido sulfúrico.

Por un Decreto del 27 de Marzo de 1932 se adoptó para la eva-

luación de la acidez total el siguiente método (39):

ACIDEZ TOTAL.- Se mide 10 cm<sup>3</sup> de vino por medio de una pipeta de doble aforo; se coloca en un vaso de vidrio de fondo plano; se lleva a 80° aproximadamente para eliminar el CO<sub>2</sub>, se deja enfriar. Con ayuda de una bureta graduada, se vierte en el vino la solución de Na OH N/20 o mejor agua de cal, colocando el vaso de vidrio arriba de una hoja de papel blanco a unos centímetros de distancia. Colocándose frente a la luz, se vé fácilmente las variaciones del color del líquido. Se vierte la solución alcalina gota a gota y agitando. Se observa el viraje del color del vino, antes que la saturación sea completa. A partir de este momento, se saca después de cada adición una gotita de solución con ayuda de una varilla de vidrio y se hace caer sobre un papel de tornasol sensible. La aparición de una aureola azul indica la saturación completa y el fin de la operación.

En ningún caso se debe emplear como indicador la fenolftaleína, que dá resultados erróneos por exceso.

$\frac{n \times 0,49}{2}$  dá la acidez total expresada en SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> g. por mil.

METODO OFICIAL (A.O.A.C.) (40). 20 cm<sup>3</sup> de vino, colocados en un beaker de 250 cm<sup>3</sup>, se calientan rápidamente hasta comienzo de ebullición, y titulan inmediatamente con Na OH 0,1N utilizando tornasol como indicador externo (solución neutra de azolitaina al 0,05 %).

Todas estas variantes han tenido por objeto tratar de solucionar los inconvenientes que se presentan en la determinación de la acidez de los vinos intensamente coloreados y siendo este un dato de con-

trol en los análisis corrientes de esta bebida, es de suma importancia ponerse en condiciones de obtener datos comparables. De otra manera serían rechazadas algunas muestras por no hallarse dentro de las disposiciones legales, ó por no responder al análisis de origen respectivo, cuando en realidad se trata de resultados contradictorios debido a la ejecución de procedimientos diferentes.-

Astruc y Aurbovy (41) por ello concluyen que es conveniente expresar los resultados con referencia al indicador empleado y al líquido alcalino valorado: acidez sulfúrica total a la fenolftaleína, al tornasol, a la cal.

Siendo por lo tanto, el valor de la acidez titulable un dato convencional, ya que dependerá del método adoptado, será necesario tener en cuenta lo que se entiende por acidez total y aceptada la definición más concordante con la realidad, unificar los métodos de determinación de la misma.

Se ha aceptado unánimemente en considerar la acidez titulable ó acidez total como la cantidad de  $\text{cm}^3$  de solución alcalina requerida para neutralizar el vino, expresada en gramos de ácido sulfúrico ó tártrico por litro de muestra ( $1000 \text{ cm}^3$ ) y mencionando el indicador empleado.

Teniendo en cuenta los errores a que induce la realización práctica de conformidad con esta definición, Semichon y Flanzky (42) definen la acidez total de un vino, como la cantidad de anhídrido carbónico que la unidad de volumen de este desplaza de un exceso de  $\text{CO}_2$  pudiéndose expresar en  $\text{cm}^3$  de solución normal ó por la cantidad de ácido sulfúrico ó tártrico, desplazando la misma cantidad de anhídrido



carbónico. Elige el carbonato de calcio porque en contacto con un exceso de un volumen dado de vino, da una solución cuyo p H está cerca de la neutralidad del agua: p H = 7,2 - 7,5.

Fundándose en esta definición han dado un método de evaluación. Este procedimiento fué preconizado por Bernard (43) en su método del calcímetro usando  $\text{CO}_3\text{H Na}$  al 9 % : 5  $\text{cm}^3$ ; 20  $\text{cm}^3$  de vino y mide luego el  $\text{CO}_2$  desprendido. Compara el  $\text{CO}_2$  puesto en libertad por una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.1 N con lo obtenido por el vino y de allí calcula la acidez.

Análogo fundamento tiene el método de Clarens (44) que del mismo modo que Bernard usa el  $\text{CO}_3\text{H Na}$ .

Ferré (24) a posteriori dá esta definición: la acidez total de un vino corresponde a la cantidad de ácido expresada en ácido sulfúrico ó en  $\text{cm}^3$  de solución normal por litro, que representa el álcali necesario para llevar a ese vino, privado de su  $\text{CO}_2$ , a una concentración hidrogeniónica igual al agua 10<sup>-7</sup>.

Ferré fundamenta su definición en que esta concuerda con las nociones actuales respecto a la acidez de los líquidos.

Dutoit y Duboué (45) consideran como acidez total, el número de  $\text{cm}^3$  de álcali N que se deben agregar a un litro de vino, para provocar una inflexión en la curva de neutralización con la soda y aún con la barita.

Químicamente comprende todos los ácidos fuertes y débiles aumentados de las sales de las bases débiles ( $\text{NH}_4$ , Mg O etc). Con este mismo criterio por acidez fuerte consideran al número de  $\text{cm}^3$  de álcali N que se debe adicionar a un litro de vino, para provocar el vira-

je al tornasol. Indica la concentración molecular de todos los ácidos libres fuertes del vino, y de una parte de los ácidos débiles (la porción que es neutralizada en las condiciones de la experiencia).

Del mismo modo, la acidez débil sería la diferencia entre ambas, representando la concentración molecular de los ácidos débiles que existen aún en el vino cuando es llevado al punto de viraje del tornasol. Comprende: 1.º los ácidos orgánicos débiles. 2.º los ácidos inorgánicos débiles; 3.º las bases inorgánicas débiles.-

Por lo que antecede, se deduce que los datos también obtenidos con una misma muestra de vino, ofrecerán diferencias según sea el concepto adoptado sobre la acidez total. Esta observación de carácter general, ha dado lugar a que en la Convención Internacional para la Unificación de Métodos de Análisis de Vinos en el comercio internacional, reunido en Roma (46) se tratase este problema y el 5 de Junio de 1930 se aceptare el siguiente decreto en lo referente a la técnica para la acidez total.-

a) " Colocar una cantidad exactamente medida de vino en un frasco de  
" fondo plano, llevar a 80º colocándolos algunos minutos al baño  
" maría, de manera a eliminar el anhídrido carbónico, dejar enfriar.  
" ar. Con ayuda de una bureta graduada, hacer caer en el vino una  
" solución titulada (N a OH ó KOH). Al fin de la operación, agregar el líquido gota a gota, hasta saturación completa. Comprobar  
" esto por toques sobre papel de tornasol sensible.  
" El empleo de la fenolftaleína queda proscrito".

c). " Expresión de los resultados: Los resultados de la evaluación de  
" acidez se expresan, conformes a la Convención de 1912 en cm<sup>3</sup> de

- "solución alcalina normal por litro de vino y conjuntamente en una
- " forma consagrada por el uso en el país donde han sido efectuados los
- " análisis.
- " Las diferencias admitidas entre dos determinaciones no deben exceder
- " de 1 cm<sup>3</sup> de solución alcalina N° para la acidez total".

ACIDEZ TOTAL Y ACIDEZ REAL; concepto y aplicaciones;

Se entiende por acidez total o acidez titulable al conjunto de ácidos existentes en el medio; se refiere por tanto al número total de hidrógenos sustituibles por un metal existentes en solución. Una solución normal de cualquier ácido, sea un ácido fuerte como el H Cl ó de un ácido débil como el ácido acético, tendrán la misma acidez total ó titulable.

La acidez real ó actual, está definida en cambio, por el número de iones hidrógeno que existen en solución. Tratándose de soluciones normales de distintos ácidos, que son las que contienen en 1000 cm<sup>3</sup> la cantidad de ácido correspondiente a un equivalente gramo referido al hidrógeno (1,008) estas no poseen la misma cantidad de iones en solución. Así el ácido clorhídrico que se halla muy disociado, pondrá mayor cantidad de iones en libertad que el ácido acético poco disociado y se dirá luego que la energía ácida del primero es mayor que la del segundo.

A Sørensen se debe la elección del símbolo p H para representar la acidez real y este representa el logaritmo de la inversa de la concentración ó sea el cologaritmo de la concentración hidrogeniónica.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{(\text{H}^+)} = \text{colog} (\text{H}^+)$$

Se ha comprobado que muchas propiedades de soluciones y líquidos biológicos, así como la realización de tal o cual reacción la posibilidad de existencia de determinados microorganismos en un me-

dio, la realización de procesos enzimáticos son debidas no a la acidez titulable sino a la acidez real que es la que da la reacción del medio considerada del punto de vista eléctrico ó sea de su p H.

Estas comprobaciones han inducido a aplicarlas al estudio de los vinos ya para compenetrarse del estado de normalidad ó anormalidad de los mismos en lo referente a alteraciones patológicas ó a adu~~l~~te~~r~~aciones.

En lo referente a los caracteres organolépticos y especialmente el sabor, se atribuyó más importancia a la concentración hidrogeniónica que a la acidez total, siendo numerosos los trabajos realizados en este sentido.

Paul (47), Quartaroli (48), Von der Heide (49), Herzner, Seifert y Stritar (50) atribuyen como causantes del sabor de los vinos a los iones libres en los mismos. Crisci (51) realizando investigaciones sobre este punto considera en cambio de más importancia a la acidez total, que al p H.

Dietzel (52), Morani (53) y posteriormente la Dra. Axenfeld (54) se proponen descubrir el agregado de ácido sulfúrico por la medida del poder tampon de los vinos es decir la resistencia que oponen a la variación de su concentración hidrogeniónica, dado por la fórmula:

$$= \frac{A_2 - A_1}{p H_2 - p H_1} \quad \text{donde } A_2 \text{ y } A_1, \text{ representan la cantidad de álcali agregado y } p H_2 \text{ y } p H_1, \text{ los pH para esos dos agregado de álcali.}$$

Magnanini y Venturi (55) lo aplican para llegar a descubrir si la formación del ácido sulfúrico en los vinos era debida al enyesado. Kling y M y Mme Lassieur (56) y Jorgensen (57) aplican esta de-

terminación para investigar al agregado de ácidos minerales en el vinagre, estableciéndose resultados que no dejan lugar a dudas respecto a las variaciones que experimentan por la adición de los mismos.

Taufel y Wagner (58) realizan un interesante estudio de las curvas de titulación y del poder regulador de los vinos o "capacidad buffer".

Genevois y Ribereau (59) caracterizan por medio de su poder "tampon" la riqueza en ácidos orgánicos libres y combinados, como también los cuerpos de función, fenólica el tenor en azúcares de los vinos blancos y aún la intensidad de coloración.

Ventre (60) efectúa un extenso estudio sobre la conservación de los vinos, el desarrollo de determinadas enfermedades, su constitución y aún sus caracteres organolépticos en relación a su pH.

Guerassimoff (61) por su parte es autor de una memoria sobre las variaciones del pH por el agregado de diversas sustancias usadas en la práctica enológica.

Guerorgui eff (62) asigna valor al pH como índice patodiagnóstico en la enfermedad de la "tourne".

Paul (63) propone expresar la acidez de un vino por medio de su concentración hidrogeniónica; Von der Heide y Baragiola (64) realizan un estudio comparativo entre la acidez total y la acidez real de los vinos.

Ruspini (65) ha efectuado determinaciones del pH en los vinos argentinos de alguna regiones del país.

En cuanto a la determinación del pH, los métodos a seguirse son varios, pero no todos aplicables a los vinos y con el mismo valor cuantitativo.

Haremos por ello una breve exposición sobre estos procedimientos.

1.<sup>a</sup>. MÉTODOS COLORIMÉTRICOS.- Tiene como fundamento las variaciones en su coloración que experimentan ciertos indicadores coloreados a determinada concentración hidrogeniónica. Por comparación de la colocación dada por soluciones tipos con una cantidad dada de indicador (cuyo pH se conoce), con la obtenida por la misma cantidad de muestra e indicador, se llega a conocer o determinar su pH.

Esta técnica simple y de orientación por sus resultados aproximados no es aplicable a los vinos tintos. Solamente puede aplicarse previa decoloración con carbón de huesos (carbón animal) o carbón vegetal natural o activado, pero estos tienen el inconveniente de que absorben parcialmente las sustancias ácidas del vino.

Ha sido empleado el método colorimétrico por Ventre (60) para vinos blancos y por Jorgensen (57) en los vinagres, usando este último el azul de bromotimol como indicador y comparando la coloración dada por este indicador y por el vino con soluciones de ftalato ácido de potasio y ácido clorhídrico y gotas del mismo indicador cuyo pH es conocido.

Taufel y Wagner (58) manifiestan que puede determinarse la concentración hidrogeniónica de los vinos blancos colorimétricamente, en el colorímetro bicónico de Bjerrum empleando amaranjado de metilo como indicador.-

2.<sup>a</sup>. MÉTODOS QUÍMICOS.- Están basados en ciertas reacciones que son aceleradas por la presencia de iones hidrógeno y cuya velocidad es proporcional a la concentración de los mismos. La constante de velocidad de hidrólisis  $K$ , responde a la siguiente fórmula  $K = \frac{\log. c_0 - \log. c_t}{0,4343. t}$

donde  $c_0$  y  $c_t$  representan las concentraciones del compuesto químico al

comienzo y luego de un tiempo  $t$  que ha entrado en reacción.

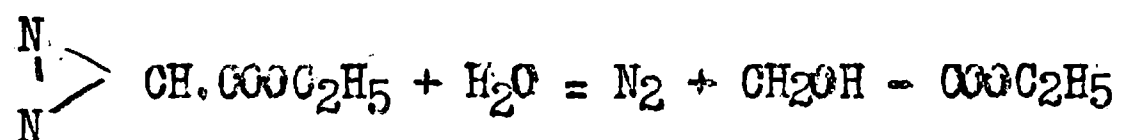
Siendo dicho constante proporcional a la concentración de iones hidrógeno y conociéndose los valores de ella para soluciones tipo de pH previamente determinados, se tiene una vez calculado K, indirectamente los valores del pH de la solución analizada.

Este método se ha seguido aplicando reacciones con distintos compuestos químicos.

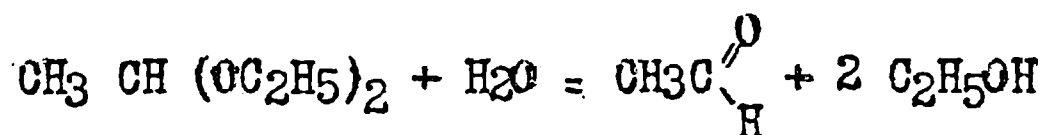
a) INVERSION DE LA SACAROSA.- Tiene como fundamento la reacción de descomposición de la sacarosa en una molécula de glucosa y una de levulosa. Fué aplicado por primera vez por Magnanini y Venturi (55) y luego por Paul (47) encontrándose resultados satisfactorios operando a 76° en termóstato y durante tres horas.

b) DESCOMPOSICION DEL ACETATO DE ETILO O DE METILO. Empleado por Paul y Gunther (66) y por Garino y Canina (67) en vinos argentinos.

c) DESCOMPOSICION DEL DIAZOACETATO DE ETILO. Usado por Bredig y Siebenmann (68) concordantes según ellos con el método potenciométrico y basados en esta reacción:



d) DESCOMPOSICION DEL ACETAL. En 1937 Peynaud (69) dá un método para la determinación de pH, basado en la descomposición del acetal en aldehído acético y alcohol.



Determina el aldehído formado por iodometría siguiendo la técnica de Jaulmes y Espezel (70).

En estos métodos químicos parece tener influencia la presencia



del alcohol (69) y (71).

3° POR CONDUCTIBILIDAD ELECTRICA.- Fué aplicado principalmente por Dutoit y Duboux (45) y tiene como fundamentos el hecho de que sólo son conductoras las soluciones ionizadas y hay una estrecha relación entre esta conductibilidad y la cantidad de iones en solución. Los autores mencionados determinan las variaciones que experimenta la conductibilidad por el agregado de barita N/4 y los valores obtenidos de aquella los representa sobre la ordenada de un sistema de coordenadas cartesianas y las cantidades de álcali es representada en la abscisa; se tendrá así una curva con varios puntos de inflexión correspondientes a la precipitación de los sulfatos, a la acidez fuerte y a la acidez débil como las califican Dutoit y Duboux.

4° METODOS ESPECIALES a) Por variación en el poder rotatorio.

Darmois (72) cita un método basado en las variaciones del poder rotatorio del molibdato de amonio, que dependen de la concentración hidrogeniónica.

b) Por variación de la tensión superficial.

Boutaric y Bouchard (73) fundamentan su método en el principio siguiente: si se determina la tensión superficial de la bencina adicionada de sapamina y una solución acuosa, se comprueba que aquella desciende rápidamente a medida que la acidez real de la solución aumenta. Por comparación del descenso que produce en el agua, se puede hallar el valor de dicha acidez.

5° METODOS ELECTROMETRICOS. Fundamenta esta determinación del pH en la medida de la fuerza electromotriz como puede deducirse de la fórmula de Nernst.

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_1}{c_2}$$

debiéndose considerar la temperatura del medio.

Los electrodos que pueden emplearse son diversos:

El electrodo de hidrógeno, no aconsejable porque reduce en presencia del negro de platino, a algunos componentes del vino. Dietzel y Rossembaum (74) mencionan la reducción del ácido sulfuroso contenidos en el vino.

El electrodo de antimonio que tienen el inconveniente según Kolthoff (75) de formar combinaciones entre el metal y el ácido tartárico del vino en su superficie pero que no afectan en grado sumo la valoración, por lo que hacen aconsejable su empleo. Es suficiente se limpien las superficies con papel esmeril muy fino o papel de oro.

Según Bremond (76) pequeños errores accidentales son inevitables pudiendo llegar a unos mili equivalentes.

Estas dificultades fueron observadas por la Dra. Abeledo (30) al expresar que en la región alcalina, después del viraje de la fenolftaleína las fuerzas electromotrices no toman un valor constante.

El electrodo de vidrio fué empleado por la Dra. Abeledo para la determinación de curvas de neutralización con resultados muy satisfactorios.

El electrodo de quinhidrona para la determinación directa del pH ha dado muy buenos resultados, pese a ser el vino un medio que contiene sistemas oxineductores. Es usado por Zilberman (77) pero no es posible su uso para el trazado de curvas de neutralización, debido a que a pH mayor que 8 la quinhidrona cambia de estructura.

En cuanto a los aparatos usados, estos son conocidos con el nombre de ionómetro, acidímetro, potenciómetro, electrómetro, etc.

El electrómetro de Roeder es usado por Mingo y Thaler (78).

Dado que estos métodos requieren aparatos especiales, aún muy costosos y de manejo delicado y que el método colorimétrico tiene limitaciones en los líquidos coloreados, Bremond (76) menciona un método intermedio, haciendo uso de un aparato sencillo y relativamente económico al que denomina "ionómetro diferencial".

II ENSAYOS Y ESTUDIOS CRITICO EXPERIMENTAL SOBRE MUESTRAS DE VINOS, CHICHAS DE UVA, CERVEZAS, SIDRAS E HIDROMIELES DE PRODUCTOS ARGENTINOS

Los primeros ensayos para la determinación de la acidez total se han realizado empleando la fenolftaleína, el papel de tornasol y el colorante del vino como indicadores.

En un frasco Erlenmeyer colocamos 10 cm<sup>3</sup> de vino, y como solución alcalina usamos el Na OH 0,1 N. La eliminación del anhídrido carbónico la efectuamos calentando la muestra en ensayo hasta comienzo de ebullición. Usamos la solución alcohólica de fenolftaleína al 1% como indicador interno y el papel de tornasol como indicador externo.

TABLA Nº 1

MUESTRA DE VINO	INDICADORES	cm <sup>3</sup> Na OH 0,1 N GASTADOS	ACIDEZ TOTAL EXPRESADA EN SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> g. por cm <sup>3</sup>
Moscató (blanco)	Fenolftaleína	7,525	3,789
	Tornasol	7,425	3,638
Clarete (tinto)	Fenolftaleína	7,45	4,450
	Tornasol	7,0	3,43
	Enoscianina	6,95	3,405
Abocado (tinto)	Fenolftaleína	8,55	4,189
	Tornasol	8,2	4,018
	Enoscianina	8,15	3,993
Moscató (incolore)	Fenolftaleína	8,05	3,994
	Tornasol	8,0	3,920
Barbera (tinto)	Fenolftaleína	3,45	1,6925
	Tornasol	3,25	1,5925
	Enoscianina	3,20	1,568

Observamos las diferencias notables entre los resultados obtenidos con la fenolftaleína y los obtenidos con el tornasol o el colorante del vino. Esta diferencia es mínima cuando se trata de vinos blancos sin caramelo. Los datos obtenidos empleando el papel de tornasol o el colorante del vino como indicador son muy aproximados.

Posteriormente practicamos ensayos diluyendo el vino con agua destilada sin ser llevada esta última previamente a ebullición.

La tabla 2 que se adjunta se refiere a los datos obtenidos en estas condiciones:

TABLA N<sup>o</sup> 2

MUESTRA DE VINO	cm <sup>3</sup> de agua destilada agregada	indicadores	Na OH 0.1 N cm <sup>3</sup> gastados	acidez total expresada en SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> g por mil
I. tinto	—	tornasol	3,2	1,568
"	200	"	3,85	1,8865
"	—	enoscianina	3,15	1,5435
"	200	"	3,75	1,8335
II. blanco	—	fenolftaleína	7,3	3,572
"	200	"	8,05	3,9445
"	—	tornasol	7,15	3,5035
"	200	"	7,95	3,8955
III. tinto	—	tornasol	7,3	3,577
"	200	"	8,2	4,018
"	—	enoscianina	7,25	3,5425
"	200	"	8,1	3,969
IV. tinto	—	tornasol	5,45	2,5905
"	50	"	5,8	2,842
"	150	"	6,6	3,234
"	200	"	7,0	3,430
"	—	fenolftaleína	5,65	2,7685
"	50	"	6,05	2,9645
"	150	"	6,45	3,1605
"	200	"	7,6	3,714

El examen de estos resultados demuestran los frecuentes errores que se cometen cuando las muestras se diluyen con agua destilada sin hervir, para facilitar la observación del viraje.

Queda demostrada luego, la necesidad de emplear agua hervida en todos los casos, con el fin de eliminar el anhídrido carbónico que lleva disuelto en mayor ó menor cantidad y que tiene notable influencia en las titulaciones.

Luego efectuamos diversos ensayos procurando usar indicadores que presentaran en su punto neutro una coloración que fuera posible percibir en un medio fuertemente coloreado y que virarán dentro de lo que podría considerarse neutralidad de tales bebidas fermentadas.

Elejimos el rojo de fenol ó fenolsulfoftaleína que vira del amarillo al rojo entre p H 7,2 - 8,8; el azul de bromotimol ó dibromotimol sulfon ftaleína que vira del amarillo al azul entre p H 6,0 - 7,6; rojo de cresol ó ortocresol sulfon ftaleína que vira del amarillo al rojo entre p H 6,8 - 8,4 indicadores de Clarck y Lubs y la fenolftaleína que vira del incoloro al rojo entre p H 8,5 - 9,5 indicador de Sørensen.

Estos indicadores fueron preparados como sigue:

- a) rojo de cresol al 0,02 % disueltos en alcohol de 95%
- b) rojo de fenol  
azul de bromotimol  $\left\{ \begin{array}{l} 0,1 \text{ g. de indicador} \\ 20 \text{ cm}^3 \text{ de alcohol de } 95\% \\ \text{a } 100 \text{ cm}^3 \text{ con agua bidestilada y hervida} \end{array} \right.$
- c) fenolftaleína al 1% disuelto en alcohol del 95%

El rojo de cresol, rojo de fenol y el azul de bromotimol deben ser disueltos al baño de maría herviente con agua destilada y ser conservado en frascos de vidrio neutro.

Se siguió el siguiente modo operatorio;

10 cm<sup>3</sup> de vino privados de anhídrido carbónico por agitación y al vacío, se colocaron en un vaso de precipitación y se le agregaron 90 cm<sup>3</sup> de agua destilada hervida y 5 gotas de solución de indicador.

Se tituló con Na OH N/20 colocando el vaso de precipitación sobre fondo blanco y observando las variaciones en la coloración, por reflexión.

En todos los casos la observación del viraje empleando indicador interno fué dificultoso.

Usando placas de porcelana para la aplicación del indicador externo el viraje es más fácilmente visible, pero presenta el inconveniente de requerir dos determinaciones ya que la primera es aproximativa.

Muestra de vino	enoscianina	cm <sup>3</sup>	Na OH	N/20 gastados en presencia de los indicadores					
				rojo de cresol interno	rojo de fenol interno	azúl de bromoti interno	azúl de bromoti externo		
I. vino tinto	7,3	7,4	8,5	7,7	7,45	7,8	7,6	7,6	7,5
II. "	11,5	11,55	12,3	11,7	—	11,8	—	11,6	—
III. "	9,85	—	10,2	10,0	—	10,1	—	9,9	—
IV. "	10,2	—	11,0	10,2	10,3	10,6	10,4	10,2	10,1
V. " blanco	—	9,6	9,8	—	9,45	—	9,55	9,5	9,4
VI. "	—	—	13,6	13,35	—	13,4	—	13,3	—
VII. "	—	—	9,6	9,8	9,6	9,6	9,6	9,5	9,6
VIII. "	—	—	13,6	11,4	11,3	11,3	11,1	11,1	10,9



Por la tabla adjunta se comprueba que tratándose de vinos tintos, los datos obtenidos con el colorante natural del vino y con el papel de tornasol empleados como indicadores, son muy aproximados, siendo más elevados los que se obtienen empleando el azul de bromotimol, el rojo de cresol y el rojo de fenol sucesivamente.

Empleados estos tres últimos como indicadores externos, se obtienen datos más bajos. Con la fenolftaleína se obtuvieron en cambio datos más elevados.

En los vinos blancos los resultados obtenidos empleando distintos indicadores no son tan dispares, obteniéndose los datos más bajos con el azul de bromotimol, siendo al mismo tiempo los virajes más fáciles de percibir netamente.

Como control y para decidir la elección por el indicador que virara dentro de lo que podría considerarse punto neutro, hemos trazado las curvas de neutralización.\*

Para el trazado de las mismas es necesario determinar las variaciones del pH para cada agregado de solución alcalina. Empleamos con tal objeto el ionómetro de Kordaczki con electrodo de ~~antimonio~~ y operamos sobre 5 cm<sup>3</sup> de vino libres de anhídrido carbónico. Empleamos como líquido alcalina, solución de NaOH 0,1 N descarbonatada.

En las tablas siguientes consignamos los valores del pH corregido a la temperatura de 18° C para cada adición de álcali 0,1 N y la fuerza electromotriz.

---

\*Agradezco a mi estimada compañera Srta. María Teresa Rodríguez Lenci quien gentilmente puso a mi disposición el instrumental necesario para estas determinaciones.

T A B L A N° 8

cm. <sup>3</sup> NaOH 0,1 N agregados	<u>V I N O</u>	<u>B L A N C O</u>	dε	$\frac{d\varepsilon}{d\text{ cm}^3}$
	pH	ε en mili volts		
0,5	4,82	273	4	8
0,5	4,90	277	5	10
0,5	5,00	282	7	14
0,5	5,12	289	10	20
0,5	5,32	299	17	34
0,5	5,60	316	17	34
0,5	5,92	333	32	64
0,5	6,32	265	15	30
0,5	6,78	380	3	30
0,1	6,82	383	10	100
0,1	7,00	393	18	180
0,1	7,34	411	29	<u>290</u>
0,1	7,86	440	21	210
0,1	8,24	461	24	240
0,1	8,68	465	42	105
0,4	9,44	527	43	186
0,5	10,22	570	30	60
0,5	10,78	600	26	52
0,5	11,24	626	16	32
0,5	11,54	642		

T A B L A N° 9

V I N O F I N T O

cm <sup>3</sup> NaOH 0,1N agregados	pH	ε en mili-volts	d ε	$\frac{d \epsilon}{d \text{ cm}^3}$
0,5	4,76	269	16	32
0,5	5,04	285	10	20
0,5	5,22	295	10	20
0,5	5,40	305	15	30
0,5	5,68	320	12	24
0,5	5,90	332	14	28
0,5	6,16	346	27	54
0,5	6,64	373	49	98
0,5	7,54	422	45	90
0,5	8,36	467	59	118
0,5	9,42	526	66	<u>132</u>
0,5	10,62	592	22	44
0,5	11,02	614	26	52
0,5	11,50	640	8	16
0,5	11,64	648		

T A B L A N° 10

Vino tinto

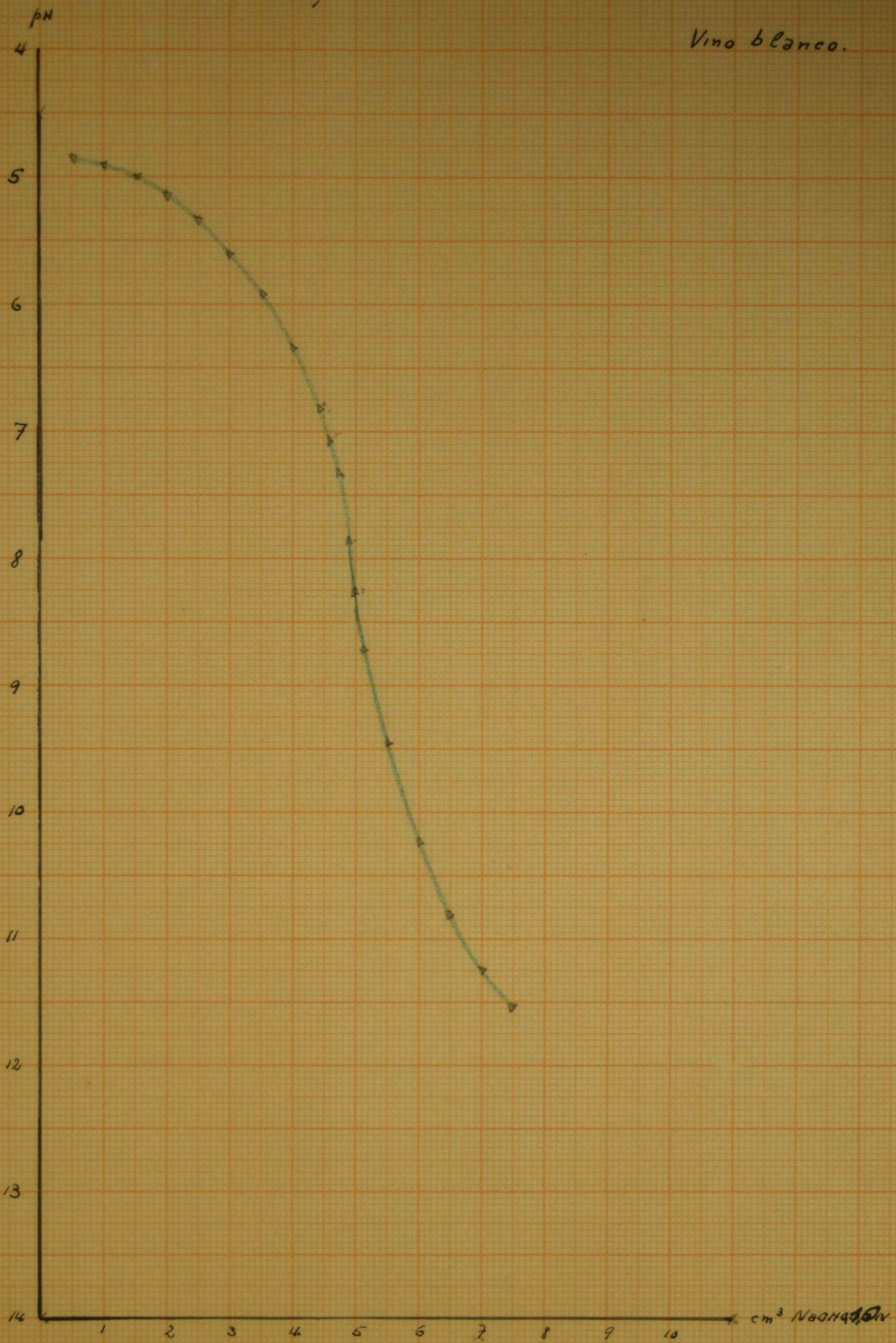
cm <sup>3</sup> NaOH 0,10 N agregados	pH	ε en mili-volts	d <sub>e</sub>	$\frac{d\varepsilon}{d\text{cm}^3}$
0,5	4,78	270		
0,5	4,95	278	8	16
0,5	5,05	284	6	12
0,5	5,20	294	10	20
0,5	5,35	301	7	14
0,5	5,05	322	21	42
0,5	5,07	333	11	22
0,5	5,09	342	9	18
0,5	6,1	344	2	4
0,5	6,32	363	19	38
0,5	6,55	371	8	16
0,5	6,75	379	8	16
0,5	7,05	395	16	32
0,5	7,35	412	17	34
0,5	7,81	437	25	50
0,5	8,22	460	23	46
0,5	8,81	492	32	64
0,5	9,37	507	15	30
0,5	10,14	565	58	<u>116</u>
0,5	10,70	596	31	62
0,5	11,10	618	22	44
0,5	11,44	637	19	38
0,5	11,62	647	10	20

Las curvas de neutralización fueron trazadas sobre un sistema de coordenadas cartesianas, llevando los valores de pH sobre la ordenada y los  $\text{cm}^3$  de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ N}$  sobre la abscisa.

CURVA de TITULACION

Gráfico 1.

Vino blanco.



# CURVA de TITULACIÓN

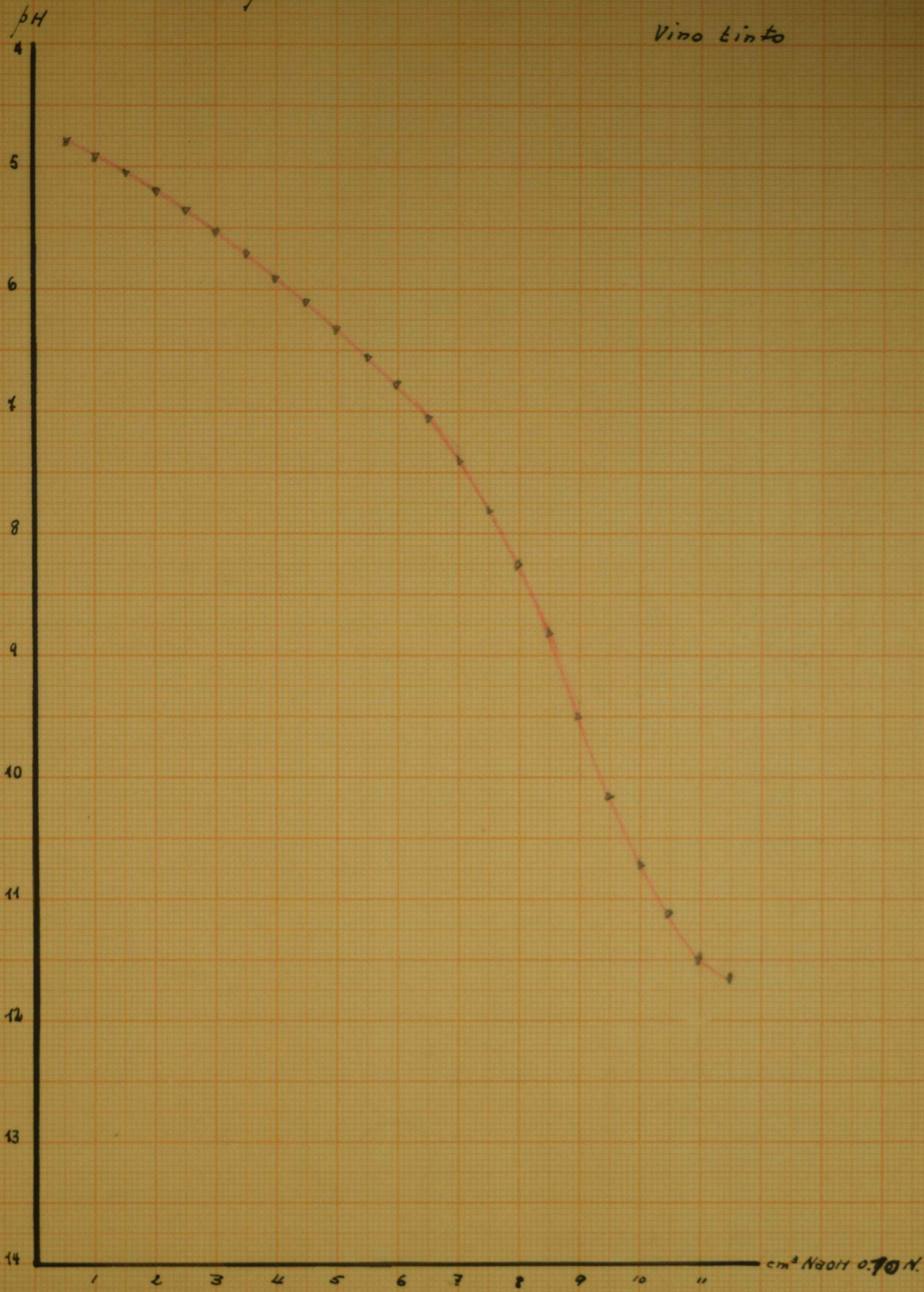
## Gráfico 2.



CURVA de TITULACIÓN

Gráfico 3

Vino tinto





Según Auerbach y Smolczyk (78) la curva de neutralización está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{RT}{\ln F} \cdot \frac{a}{a^2 + K}$$

siendo:

$\varepsilon$  : el potencial leído

m : la cantidad de reactivo que se agrega.

n : la normalidad de la solución alcalina

a : la concentración del ácido no disociado.

K : la constante de disociación de los ácidos

De acuerdo a esta ecuación, cuando se llega a la neutralización del ácido,  $\frac{d\varepsilon}{dm}$  toma un valor máximo, es decir, que se produce un salto de potencial máximo.

Para las curvas N° 2 y 3 dicho máximo se encontraría para un pH 9,27 y 9,42 respectivamente y para la curva N° 1 a un pH 7,34.

Las curvas 2 y 3 confirmarían una preferencia por la fenolftaleína como indicador, en cambio la curva 3 nos induciría a aconsejar al rojo de cresol.

Observamos que la neutralidad de los vinos está muy lejos de lo que se considera punto neutro (pH 7).

En el punto neutro verdadero el número de hidroxiliones es igual al número de hidrogeniones, es decir,  $\theta = h$  si los representamos respectivamente con estos signos.

De acuerdo a los autores antes mencionados en el punto neutro se cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{x}{V_0} = \frac{c}{n} \cdot \frac{K}{K + h} \quad \text{donde}$$

$c$  = la concentración molar de la solución ácida.

$V_0$  = su volumen inicial expresados en litros.

$x$  = volumen de la solución alcalina agregada en litros.

$n$  = su normalidad.

En el punto de equivalencia

$$\frac{x}{V_0} = \frac{c}{n}$$

Y solamente coinciden el punto neutro y el punto de equivalencia cuando los valores de  $K$  son tan grandes que hacen despreciable los valores de  $h$ .

Tratándose de ácidos fuertemente disociados titulados con solución de  $\text{Na OH}$ , el punto de equivalencia corresponderá al punto neutro verdadero, pero cuando se trata de ácidos débiles titulados con solución de  $\text{Na OH}$ , los valores de  $K$  son tan pequeños que no es posible despreciar los valores de  $h$  y luego <sup>del punto</sup> de equivalencia está fuera del punto neutro verdadero, en el campo alcalino. Este hecho es el que se verifica en los vinos.

Observando las tablas de valores, se verifica además que existen varios máximos de  $\frac{de}{dm}$  y ello se debe a la neutralización sucesiva de los ácidos que en él encuentran, pero la neutralización total corresponderá al mayor salto de potencial.

Estos ensayos no nos permiten decidirnos definitivamente sobre tal o cual indicador, debido a que hemos efectuado tres curvas de titulación.

Creemos que es de suma importancia la determinación de las mismas, no sólo con el fin de resolver sobre el indicador más adecuado para la evaluación de la acidez total, sino para conocer la naturaleza de los ácidos contenidos en tales bebidas.

De decidirnos por un indicador, siendo la acidez total un dato convencional, emplearíamos el colorante natural del vino, para los vinos tintos y la fenolftaleína para los vinos blancos, adoptando el método oficial argentino con eliminación del  $\text{CO}_2$  por el vacío y substituyendo el hidróxido de calcio por el  $\text{Na OH}$   $N/20$ .

ACIDEZ REAL.-

ACIDEZ REAL. Su determinación

Hemos efectuado la determinación del pH de varios vinos empleando el ionómetro de W. Kordaztki con electrodo de quinhidrona y a las mismas muestras de vino le hemos determinado la acidez titulable siguiendo el método oficial argentino, para estudiar que relación existían entre la acidez real y la acidez titulable.

TABLA Nº 7

* MUESTRA	Acidez total en g. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ‰	Acidez real expresada por su pH	MUESTRA	Acidez total en g. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ‰	Acidez real expresada por su pH
1 tinto	3,1115	4,2	16 tinto	3,871	3,77
2 "	3,381	4,12	17 "	3,92	3,75
3 "	3,087	4,07	18 blanco	4,0425	3,29
4 "	3,606	3,85	19 "	3,136	3,75
5 "	3,822	3,90	20 "	2,744	3,81
6 blanco	3,0135	3,96	21 tinto	5,7575	3,66
7 tinto	8,232	3,76	22 "	7,1795	3,06
8 "	4,606	3,90	23 "	3,724	3,59
9 blanco	3,0625	4,02	24 "	3,9935	3,74
10 tinto	4,165	3,92	25 "	3,430	3,33
11 "	3,92	3,70	26 "	3,724	3,40
12 "	3,92	3,93	27 "	2,7705	3,73
13 blanco	2,7705	3,87	28 "	4,1895	3,48
14 "	3,528	4,05	29 "	3,332	3,5
15 tinto	4,018	3,92	30 "	4,6305	3,33

\* Muestras facilitadas por la Oficina Química Nacional de la Capital Federal.

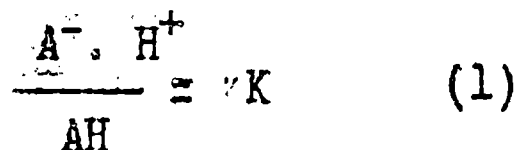
La observación de los datos obtenidos con 30 muestras nos permiten afirmar que no existe ninguna relación directa entre ambas. Al aumentar su acidez total no aumenta siempre su pH; vinos poseyendo el mismo pH 3,9 (muestra N° 5 y 8) poseen una acidez total muy distinta: 3,0135 y 4,606 expresada en gramos sulfúrico por mil cm<sup>3</sup>, vinos poseyendo la misma acidez total (muestras 11 y 12), tienen en cambio distinto pH; 3,70 y 3,93).

Como explicar tales hechos.

La acidez real o actual está dada por el número total de iones hidrógenos libres, y del número total de los mismos dependerá la energía ácida de los vinos.

Acidimetricamente el vino está constituido por un conjunto de ácidos orgánicos e inorgánicos a los que debemos agregar otras sustancias también ionizables: sales, que tienen influencia directa sobre la concentración hidrogeniónica.

Cada uno de los ácidos existentes en el vino se disocia en grado distinto. Si representamos por AH a la molécula ácida se cumplirá:



La relación que existe entre las moléculas disociadas y las no disociadas da el grado de disociación y es constante para cada ácido.

La constante de disociación de los distintos y principales ácidos y sales ácidas que existen en el vino, son las siguientes según anotaciones de Bravo (79) e Issoglio (80).

Acido tártrico .....	$K_1 = 9,7 \times 10^{-4}$ $K_2 = 4,5 \times 10^{-5}$
Acido málico .....	$K = 3,95 \times 10^{-4}$
Acido cítrico .....	$K_1 = 8,2 \times 10^{-4}$ $K_2 = 3,2 \times 10^{-5}$ $K_3 = 7,0 \times 10^{-7}$
Acido láctico .....	$K = 1,38 \times 10^{-4}$
Acido succínico .....	$K = 6,65 \times 10^{-5}$
Acido acético .....	$K = 1,80 \times 10^{-5}$
Acido tánico .....	$K = 9,00 \times 10^{-6}$
Sales tartrato monoácido .....	$K = 4,5 \times 10^{-5}$
malato .....	$K = 7,5 \times 10^{-6}$
succinato .....	$K = 2,7 \times 10^{-6}$
Acido fosfórico .....	$K_1 = 1,0 \times 10^{-2}$ $K_2 = 8,8 \times 10^{-3}$ $K_3 = 3,6 \times 10^{-3}$

La concentración hidrogeniónica está dada, como hemos visto por el número de iones libres y de allí que la energía ácida del vino definido por aquella, dependa de la naturaleza de los ácidos que posea, cuyas constantes de disociación, según la tabla adjunta son muy distintas. Si prevalecen los ácidos más disociados: ácido tártrico y málico, sobre los menos disociados, la energía ácida será mayor.

Pueden existir en conjunto (en distintos vinos), el mismo número de iones hidrógeno total o sustituibles y ellos tendrán

la misma acidez total, pero difiriendo la naturaleza de los ácidos que posean, tendrán distinta acidez real o energía ácida (pH).

Observando la tabla N° 7, también se vé que las variaciones del pH en los distintos vinos es aproximadamente de una unidad de pH.

El factor responsable de esta pequeña variación en la medida de esta magnitud físico-química, es la formación de sales, por la combinación de los ácidos y bases (K, Ca, Mg, Na, NH<sub>4</sub>, etc.) existentes en esta bebida.

Considerando el ácido tártrico por ejemplo, éste formará tartrato de potasio, sal que se disocia dando iones tartrato y iones potasio.

Cumpléndose la constante de Arrhenius, tendremos por la ecuación (1), que al aumentar los iones tartrato deberán disminuir los iones H<sup>+</sup>, retrogradando la disociación.

Pero aparte, de que por este proceso, disminuya la concentración hidrogeniónica, la formación de estas sales dá lugar a que estas mezclas opongán cierta resistencia a las variaciones de la misma y por ello reciben el nombre de sustancias reguladoras o "tampon". Estando constituido el vino por ácidos libres y en parte o totalmente salificados, es decir por ácidos y sus respectivas sales, tienen un fuerte poder regulador.

De allí las pequeñas variaciones de su pH, para los vinos de distinto origen.

A esta razón también se debe a que el agregado de agua no modifique sensiblemente su pH.

De todas estas consideraciones concluimos que la acidez total en los vinos, no es proporcional a su acidez real y esto ha sido verificado por Mensio (81), Von der Heide y Baragiola (64), etc.

Tiene importancia luego, en grado sumo, conocer la repartición de los ácidos con las bases, es decir, titular separadamente los ácidos libres, semicombinados y totalmente combinados.

Como hemos visto los diversos ácidos que se encuentran en el vino tienen una constante de disociación muy distinta y las bases se combinarán a los mismos de acuerdo al valor de aquella, dando preferencia primeramente a los ácidos más disociados. Debido a ello, los ácidos minerales:  $\text{HCl}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  se hallan totalmente salificados. No sucede así con el  $\text{PO}_4\text{H}_3$  cuyas tres funciones ácidas tienen distinto grado de disociación y se formará preferentemente el fosfato monobásico.

Issoglio (80) cita los trabajos realizados por Quartaroli, Von der Heide y Baragiola, Mensio y Garino - Canina y Dutoit y Duboux para la evaluación de los distintos ácidos y conocer su repartición con las bases.

(81),  
Bremond (82) efectúa esta determinación haciendo un balance entre aniones y cationes.

### III EVALUACION DIRECTA DEL ACIDO Y DE LA ACIDEZ VOLATIL "NO ACETICA"

#### EN LAS BEBIDAS ALTERADAS Y ANORMALES

#### ORIGEN Y COMPOSICION DE LOS ACIDOS VOLATILES DEL VINO

El origen de los ácidos volátiles del vino se atribuye a causas múltiples (83). Los mostos de uva contienen aproximadamente 0,1 g. por litro, cantidades que aumentan cuando aquellos provienen de uvas atacadas por hongos o bacterias.

La fermentación alcohólica por su parte, dá origen a la formación de estos ácidos. Esto ha sido demostrado obteniendo estos ácidos volátiles en mostos estériles, en el que sólo existían fermentos alcohólicos puros (84)

En el intercambio de su vida celular, el fermento alcohólico produce ácidos volátiles en cantidades variables según la composición química y las condiciones físicas del medio en que vive: proporción en azúcar, temperatura, etc. También depende de la especie del fermento y esto asume una real importancia práctica. Si se compara, por ejemplo, la cantidad de ácido acético formada en la fermentación de un mosto al 20 % de glucosa por las distintas variedades de fermento alcohólico, estas son muy distintas según puede deducirse de estos datos experimentales

Fermento Apiculatus 1	.....	0,7 g.	°/oo	de ácido acético				
"	"	2	.....	1,0 "	"	"	"	"
"	Barbaresco	.....	0,9 "	"	"	"	"	"
"	Barela	.....	0,4 "	"	"	"	"	"
"	Barolo	.....	0,3 "	"	"	"	"	"

Aún después de que cesa la producción de alcohol el fermento alcohólico sigue produciendo ácidos volátiles por acción del oxígeno



del aire, cuando se mantiene en contacto con él, fenómeno observado por primera vez por Osterwalder. Así ocurre en el trasiego, en el transvase y otras operaciones que se efectúan en las bodegas.

Aún en ausencia del fermento alcohólico se ha observado la presencia del ácido acético y según Buchner y Meisenheimer, esto se ha atribuido a una exoenzima producida por el fermento a la que han llamado: glucoacetasa.

Las enfermedades del vino son todas generadoras de ácidos volátiles, siendo Pasteur (1864) el primero en hacer notar que estas son debidas a microorganismos.

Entre las alteraciones bacterianas del vinos citaremos (85): la flor del vino cuya principal acción es la de transformar el alcohol en ácido acético, aunque esta acción es transitoria pues a medida que aquel se produce, se desintegra finalmente para desdoblarse en anhídrido carbónico y agua. En estas condiciones disminuye el grado alcohólico y se predispone a la acescencia del medio en el que actúa.

Esta alteración es producida por Eumicetas, pertenecientes al género Mycoderma, Pichia y Willia y entre los primeros se cita principalmente al Mycoderma vini (De Rossi).

La fermentación lactomanítica o manítica es producida principalmente por el Bacterium Gayoni (Müller - Thurgau y Osterwalder) Bacterium intermedium (Müller - Thurgau y Osterwalder) Bacterium monnito poeum, (Müller - Thurgau y Osterwalder), Bacterium cocciforme, Bacterium Müller-Thurgau.

(Estos transforman principalmente los azúcares con producción de ácido láctico y acético, elevando la acidez fija y la acidez volátil.

Algunas veces, su acción vá más lejos transformando también el ácido cítrico con producción de ácidos volátiles y ácido láctico, disminuyendo la acidez fija.

El torcido es producido entre otros, por el *Bacterium Pavartii* (De Rossi), *Bacterium acidorax*, *Bacterium tartarophorum*, *Bacterium rectiforme* que actúan principalmente sobre el ácido tártrico, ácido cítrico, ácido málico y sus sales sobre la glicerina, glucosa y levulosa con formación de ácido acético, propiónico y láctico.

La viscosidad, grasitud o ahilamiento es también fuente de origen de ácidos volátiles y de anhídrido carbónico.

Los microorganismos que la producen fueron estudiados por Kayser y Manceau sin darles nombre, pero también la producen el *Damatum pullulans*, *Botrites cinerea*, *Torula* y aún bacterias acéticas del grupo de *Bacterium rancens*.

El amargor, enfermedad caracterizada por el sabor amargo penetrante y por la precipitación de materias colorante, es también causa de formación de ácidos volátiles y anhídrido carbónico.

Como causante de esta enfermedad se citan el *Bacillus vini*, *Bacillus amaracrylus*, *Botritis cinerea*, *Penicillium glaucum* y otros.

Perola máxima cantidad de ácidos volátiles es debida a la intervención y acción de las bacterias de la acescencia.

La acetificación, picadura o acescencia es debida a un microorganismo aerobio cuya principal acción es la de transformar al alcohol en ácido acético, fenómeno que se produce con intervención del oxígeno del aire.

Esta producción ácido acético está acompañada por una ligera

esterificación de este ácido y la presencia de trazas de éter acético así formadas contribuirían a caracterizar netamente la alteración del sabor (86).

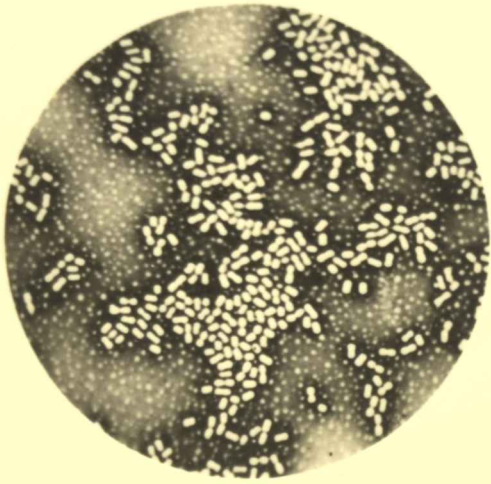
Esta fermentación acética fué atribuida por Pasteur (87) al *Mycoderma aceti*, microorganismo que se desarrolla junto al *Mycoderma vini*, pero Hansen primero y luego Kramer demostraron que esta enfermedad es debida a dos microorganismos: el *Bacterium aceti* y el *Bacterium pasteurianum* a los cuales podemos agregar: el *Bacterium Kützingianum* de Hansen, el *Bacterium oxidans* etc.

No todos los microorganismos que pueden vivir en el vino son productores de ácidos volátiles. Müller, Thurgau y Ostewalder aislaron en la fermentación maloláctica el *Micrococcus acidovorax* y el *Micrococcus varicoccus* que transforman el ácido málico en ácido láctico sin producción de ácidos volátiles, si bien esta fermentación no es considerada una enfermedad.

La producción de ácidos volátiles por diversos microorganismos fué también puesta en evidencia por Garino y Canina (88) por medio de cultivos efectuados en mostos previamente esterilizados.

Esta ligera reseña relacionada con las enfermedades de los vinos, tiene por finalidad poner en evidencia cuanto pueda interesar a la producción ácidos volátiles, sin profundizar el asunto sobre las diversas transformaciones químicas que cada una de estas alteraciones puede producir independientemente.

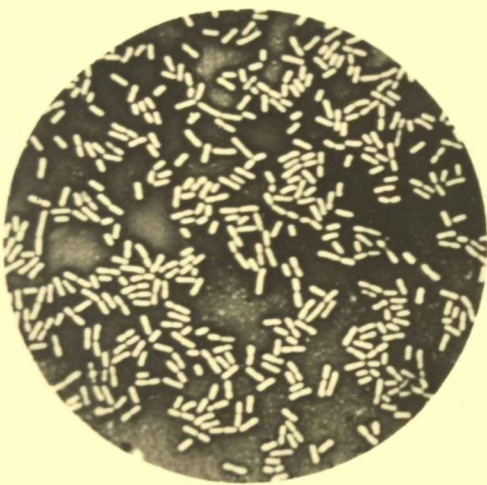
El principal constituyente de la acidez volátil según opiniones generalizadas es el ácido acético (cuyo punto de ebullición es de 119°) al que se agrega el ácido propiónico; se encuentra siempre en los vinos



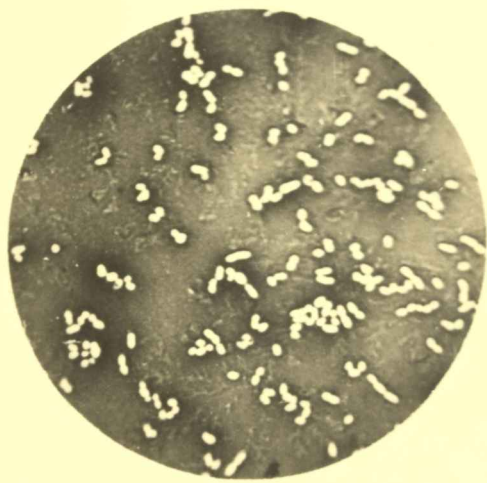
*Bacterium Gayoni*



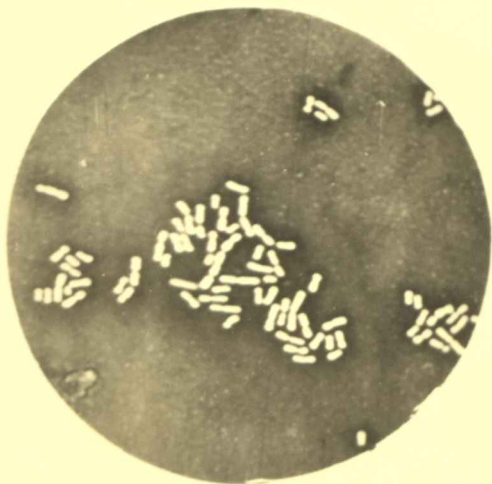
*Bacterium Pasteurianum*



*Bacterium Müller-Thurgau*



*Bacterium cocciforme*



*Bacterium intermedium*



*Bacterium acidovorax*

enfermos. Morris (89) manifiesta que normalmente sólo hay vestigios en los vinos nuevos, encontrándose siempre en los vinos añejados o conservados.

El ácido butírico se encuentra en los vinos enfermos y se forma durante la fermentación de la glucosa y otros hidratos de carbono por influencia de bacterias especiales denominadas fermentos butíricos.

Entre los ácidos volátiles que ocasionalmente pueden encontrarse en los vinos, Windisch enumera los siguientes:

Acido valeriánico, caprónico, caprílico, cáprico, palmítico.

Las cantidades de ácidos volátiles en los vinos es variable (83) en los vinos nuevos y sanos es de 0,5 - 0,6 gramos por mil centímetros cúbicos y su proporción por envejecimiento aumenta hasta llegar al 1 %/co, pudiendo a veces comprobarse mayores cantidades.

Según Langlade (90) los vinos normales contienen de 0,30 - 0,50 gramos de ácidos, pero los provenientes de regiones de climas cálidos pueden llegar a tener un gramo y aún más.

" Después de Rocquier y Sellier - dice este autor - ciertos viñedos

" africanos producen vinos que tienen hasta casi dos gramos de ácidos

" volátiles sin que halla índice de alteración"

Después de este somero estudio sobre el origen, composición y las proporciones de los ácidos volátiles existentes en los vinos, se puede comprender cuál es la importancia que asume su determinación analítica y las razones a las que se deben los múltiples métodos propuestos para su evaluación.

Entraremos a continuación mencionar los conceptos o definiciones de acidez volátil dada por diversos autores.

Hughes (91) entiende por acidez volátil, el grado de acidez constituido por ácidos volátiles a 100° (ácido acético principalmente y ácidos grasos).

Rabre (92) considera como tal a la constituida por las sustancias ácidas volátiles, que pueden ser separadas por un simple calentamiento.

Ferré (24) admite con Fonces, Diacon y Jaulmes como acidez volátil la concentración molecular de los ácidos de la serie grasa de función simple, expresado en  $\text{cm}^3$  de solución normal o en gramos de ácido sulfúrico monohidratado por litro.

Considera como ácidos de la serie grasa de función simple al ácido acético, propiónico, butírico y homólogos superiores.

Semichon y Flanzky (93) dan lo siguiente definición acidez volátil de la solución de ácidos grasos sobre las cuales se opera, es la cantidad de gas  $\text{CO}_2$  que la unidad de volumen de esta solución, desprenderá de un exceso de  $\text{CaO}$  de acuerdo a su método "étalon" de determinación de la acidez. Se expresa en  $\text{cm}^3$  de líquido N ó por la cantidad en ácido acético o sulfúrico desplazantes de la misma cantidad de  $\text{CO}_2$ .

Esta no debe comprender más que el valor ácido de los ácidos grasos volátiles existentes en el líquido analizado; estos ácidos grasos pertenecen todos a la serie de los caburos saturados  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ ; ácido fórmico, acético, propiónico, así como también los ácidos grasos superiores. No debe comprender el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ .

Acerca de las dos primeras definiciones muy generalizadas, ellas no dan la noción real o verdadera, puesto que existen entre los componentes ácidos del vino, ácidos orgánicos e inorgánicos que sin ser verdaderamente volátiles son arrastrables por el vapor de agua o por

los mismos vapores del vino (métodos indirectos y directos por destilación) ácido láctico,  $\text{SO}_2$  componentes constantes y normales; otros anormales como el ácido salicílico y benzóico.

Aceptamos la definición de Foices, Diacon y Jaulmes, admitida también por Ferré, por cuanto aparte de excluir los componentes últimamente mencionados, incluye a aquellos componentes ácidos que dentro de determinados límites se encuentran en los vinos normales y los producidos por ciertas enfermedades de los vinos que como hemos visto están formados por ácido acético, ácido fórmico, propiónico, butírico y homólogos superiores.

Diferimos en cuanto a la forma de expresarla, lo que entendemos debe ser en  $\text{cm}^3$  de álcali N por litro o en gramos de ácido acético por litro (ya que este representa el principal constituyente de los ácidos volátiles).

Estos ácidos pueden encontrarse en los vinos al estado libres, salificados y esterificados (ésteres del vino).

El conjunto de los primeros constituye la acidez volátil libre y la suma de los ácidos libres y salificados la acidez volátil total.

Excluimos de la acidez volátil total, los ácidos volátiles esterificados por las siguientes razones: 1ª porque ellos deben comprender una evaluación aparte;

2ª porque para ser determinados, deben ser previamente saponificados y ello no se efectúa en los métodos de evaluación corriente.

La acidez volátil total sólo es posible obtenerla desplazando a los ácidos volátiles de sus combinaciones con ácidos fijos, como el ácido tártrico, fosfórico.

El valor de tal determinación es debido, en que sólo así es posible descubrir una adulteración llamada "depiquage" y que consiste en la neutralización mediante bases fijas de los ácidos volátiles, cuando existente en cantidad superior al límite legalmente tolerado y que constituyendo esto el diagnóstico de alteraciones bacterianas de las bebidas fermentadas, conduciría a que fueran rechazadas.

### MÉTODOS DE DETERMINACION DE LA ACIDEZ VOLATIL

Para facilitar nuestro estudio analítico consideramos conveniente hacer la siguiente clasificación de los métodos de determinación de los ácidos volátiles.

A. Métodos directos { a) por destilación y arrastre con vapor de agua  
b) por destilación directa.  
c) por extracción con disolventes.

B. Métodos indirectos { a) por evaporaciones sucesivas al baño maría.  
b) por evaporación al vacío.

#### A. MÉTODOS DIRECTOS

##### METODO BLAREZ

Principio del método. Este método (94) permite separar los ácidos volátiles de las bebidas fermentadas por medio de una corriente de vapor a 100° C. y recoger el líquido destilado luego de condensado, en recipiente aforado de 100 cm<sup>3</sup> para su titulación acidimétrica.

APARATO.- El aparato empleado para esta operación se compone:

1º De un balón de 250 g. A, en el cual se colocan 150 cm<sup>3</sup> de agua destilada recientemente hervida y este balón por medio de un tubo abductor



conduce el vapor al centro del segundo balón B;

2<sup>a</sup> De un segundo balón B, en el cual se introducen 10 cm<sup>3</sup> de vino o bebida fermentada cuya acidez volátil se desea determinar. Si la acidez total de estas últimas son inferiores a 5 g. por litro, se agrega un pequeño cristal de ácido tártrico (0,10 - 0,20 g.)

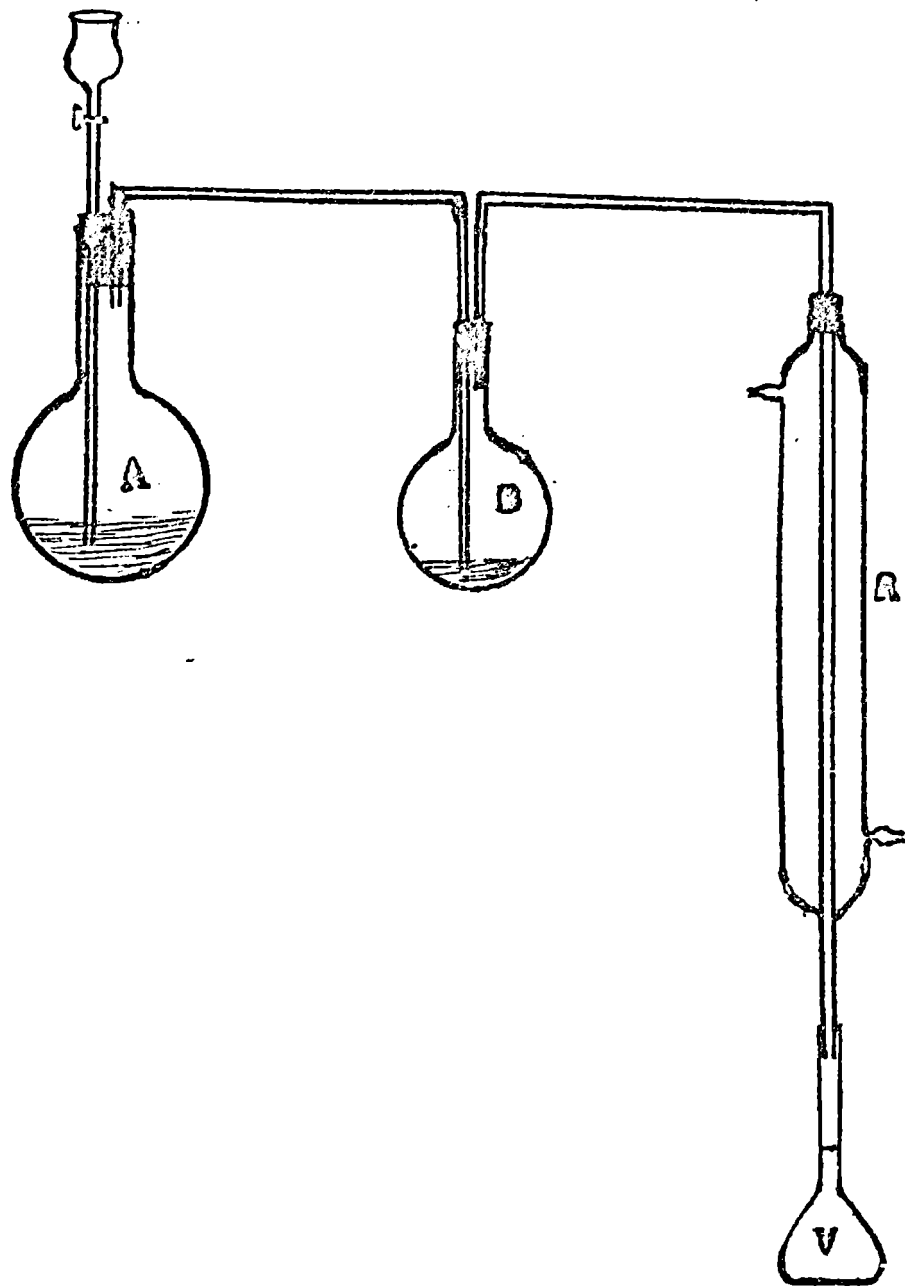


Fig. 1

3<sup>a</sup> De un refrigerante R.

4<sup>a</sup> De un recipiente de 100 cm<sup>3</sup> (balón aforado).

MODO OPERATORIO: Se calienta el primer balón con un mechero Bunsen hasta que el agua destilada que contiene entre en ebullición; luego se calienta con otro pequeño mechero Bunsen o con una lámpara a alcohol el balón B.

Es necesario regular las llamas de manera que el volumen del líquido en ensayo se mantenga casi constante.

Cuando se han recogido  $100 \text{ cm}^3$  en el balón aforado, se puede considerar la operación terminada; se vuelve a colocar en la extremidad del tubo condensador un nuevo recipiente y después de haber titulado el ácido en los  $100 \text{ cm}^3$  primeramente recogidos, se agrega el suplemento destilado y la coloración rosada que ha tomado el líquido debido al exceso de álcali (que se puso en evidencia en presencia de fenoltaleína usado como indicador), no debe desaparecer.

Se tiene así la acidez volátil total.

#### METODO DE LADMANN.

El fundamento de este método (95) es semejante al anterior y difiere en lo que concierne a las medidas del aparato y a la cantidad de muestra que emplea.

APARATO Y MODO OPERATORIO.- Se compone de un balón de vidrio de  $500 \text{ cm}^3$  de capacidad en el que se colocan  $300 \text{ cm}^3$  de agua destilada (generador de vapor) conectado por medio de un tubo de vidrio a un balón de  $300 \text{ cm}^3$  de capacidad en el que se colocan  $50 \text{ cm}^3$  de vino.

Dicho tubo llega casi hasta la base del segundo balón y termina estrechado en su parte final. El segundo balón está munido de un tubo de destilación 6 mm de diámetro con bola de seguridad y termina cortado oblicuamente del lado que se encuentra el refrigerante.

Un refrigerante que condensa el líquido destilado y un balón aforado de  $200 \text{ cm}^3$  en el que se recoge el destilado.

Reduce el volumen del vino a  $25 \text{ cm}^3$  antes de que este sea sometido a corriente de vapor de agua.

El método de Ladmann es considerado por Jeampretre (96) como deficiente para vinos conteniendo más de  $2 \text{ g. } ^\circ/\text{oo}$  de ácidos volátiles, razón por la cual aconseja agregar aproximadamente  $10 \text{ g.}$  de cloruro de sodio a los  $50 \text{ cm}^3$  de vino preparados para la destilación.

En esta forma, dice el autor, en  $100 \text{ cm}^3$  se recogen el  $90 \%$  de los ácidos volátiles, mientras que siguiendo el procedimiento en la forma por él descrita, se recogen sólo el  $94 \%$  de ácidos volátiles totales en  $200 \text{ cm}^3$  de destilado.

Windisch (97) describe un aparato que consiste en un generador metálico de vapor provisto de un tubo de seguridad, de un balón de destilación de  $200 \text{ cm}^3$  en el que se colocan  $50 \text{ cm}^3$  de vino en los casos que este sea normal y que son concentrados a  $25 \text{ cm}^3$ . Cuando contienen más de  $2 \text{ g.}$  por mil, solamente se emplea  $25 \text{ cm}^3$ . El balón de destilación está atravesado por un tubo con bola de seguridad con dimensiones no determinadas.

El vapor pasa a un refrigerante de Liebig y el destilado es recogido en un matras Erlermeyer de  $300 \text{ cm}^3$  de capacidad, llevando una marca al nivel de  $200 \text{ cm}^3$ .

En la obra de Borgmann Fresenius se describe un aparato (95) análogo al de Windisch, pero se fijan algunos detalles. Así para el tubo abductor indica el diámetro de  $4 \text{ mm}$  y estirado en la extremidad inferior con una abertura de  $1 \text{ mm}$ . Para la bola de seguridad da las dimensiones que indican la figura N° 3.

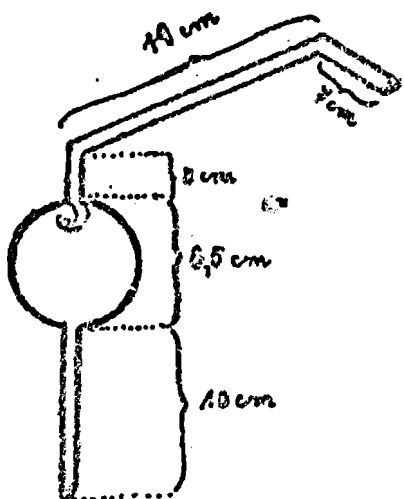


Fig. 2

Estos prescriben también operar con 50 cm<sup>3</sup> de muestra que deben ser reducidos dentro del balón de destilación y para lo cual se ha indicado con una marca a 25 cm<sup>3</sup>. Después de un atento estudio efectuado por Costa con la colaboración de Cannela y Trost (98), sobre los métodos Ladmann, Fresenius y

otros, siguiendo las condiciones más convenientes por ellos establecidas para la obtención total de los ácidos volátiles hemos adoptado el siguiente aparato y modo operatorio:

En un balón A de 500 cm<sup>3</sup> se introduce agua destilada hervida. Este está conectado por un tubo abductor a un balón B de 300 cm<sup>3</sup> de capacidad en el que se colocan 50 cm<sup>3</sup> de vino. Por un tubo con ampolla con las dimensiones indicada en la figura; se comunica con un refrigeran

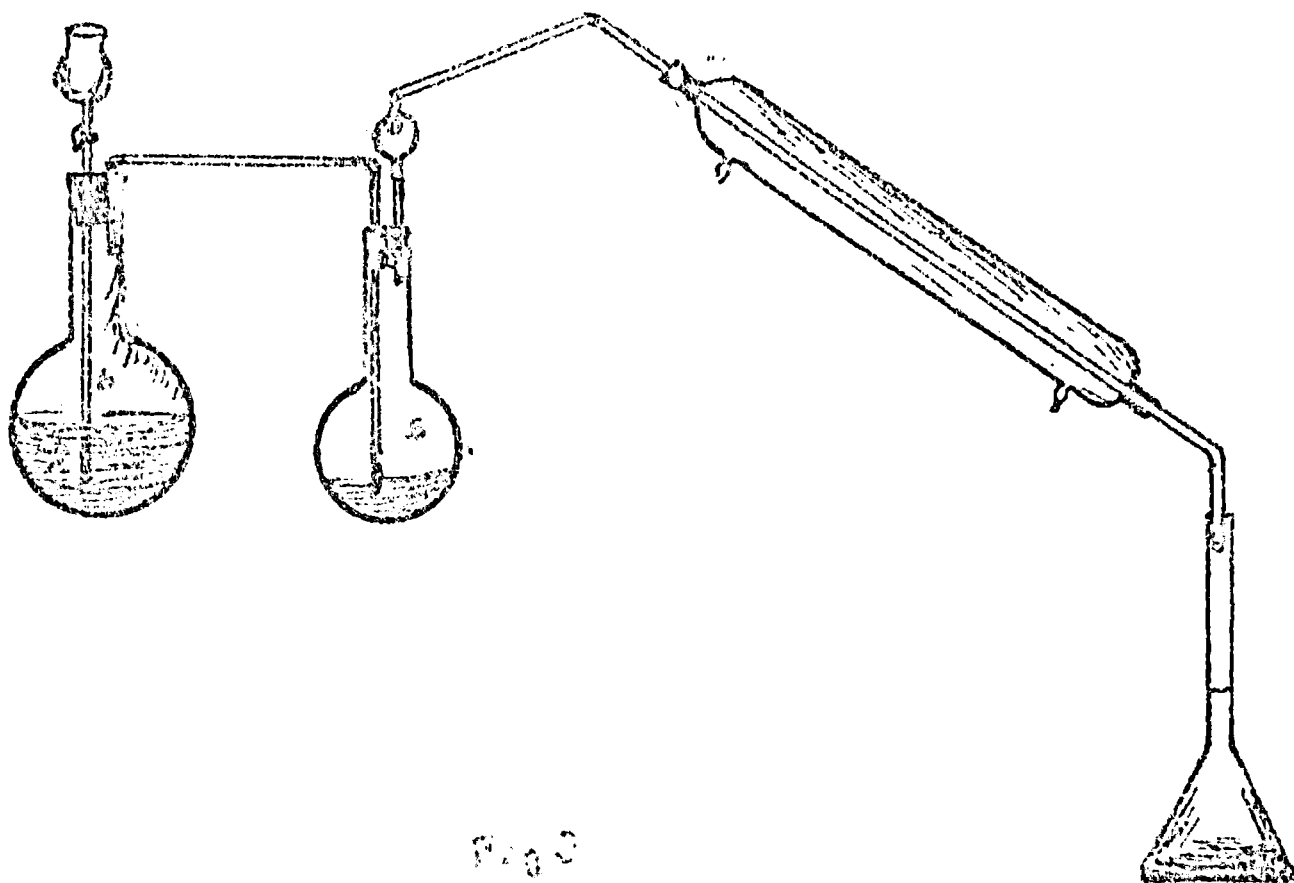


Fig. 3

te y el destilado se recibe en un balón aforado de 300 cm<sup>3</sup>.

Se calienta el primer balón y cuando el agua entra en ebullición se mantiene una viva corriente de vapor por algunos minutos, de manera a eliminar el anhídrido carbónico existente en el recinto del aparato. En este momento se calienta el balón B y se reduce el contenido a la mitad. Se regulan los dos mecheros para evitar la concentración ó dilución de la muestra y continua la destilación hasta recoger 300 cm<sup>3</sup> de destilado.

Se titula con Na OH N/10 en presencia de fenolftaleína.

Mac Charles y Pitman (99) indican un método por destilación en corriente de vapor de agua, empleando 10 cm<sup>3</sup> de muestra y recogiendo de 50 - 100 cm<sup>3</sup> de destilado, que se titulan en presencia de solución de fenolftaleína calculándose los resultados en ácido acético.

Preyss (100) aconseja operar con 100 cm<sup>3</sup>, recogándose de 300 a 350 cm<sup>3</sup> de destilado obtenido por arrastre con vapor de agua, los que se titulan con solución de Na OH ó K OH N en presencia de papel de tornasol.

Bohannes (101) modifica el método agregando a la muestra glicocola y calentando a 120°. Se destila y el líquido recogido se vuelve a destilar; el líquido destilado nuevamente y recogido se titula entonces por el procedimiento acidimétrico corriente.

Pasteur sostenía que los ácidos volátiles no pueden ser eliminados totalmente de las bebidas fermentadas, sino por sucesivas destilaciones, agregando cada vez agua destilada al residuo. Practicaba la evaluación (102) sobre una muestra original de 1.000 cm<sup>3</sup>, recogía primeramente 500 cm<sup>3</sup> de destilado, luego 400 cm<sup>3</sup>; agregaba enseguida 400 cm<sup>3</sup> de agua destilada, recomenzaba la destilación y recogía 400 cm<sup>3</sup> y así suce-



Se destila y recoge  $20 \text{ cm}^3$  en un balón aforado C, titulándose la acidez en presencia de fenolftaleína, usando solución de Na OH N/20.

Se introduce nuevamente en el balón A por medio de un tubo embudo con llave T,  $20 \text{ cm}^3$  de agua destilada, y se destila de nuevo, de manera a recoger una segunda porción de  $20 \text{ cm}^3$ .

Se continúan así una tercera, cuarta, quinta vez estas mismas operaciones, hasta que por agregado de una sola gota de solución de Na OH 0,05 N se colorea la fenolftaleína.

Se suman las cantidades de solución alcalina empleadas en las sucesivas titulaciones y se calcula la acidez.

#### M E T O D O M A T H I E U

Este método (104) tiene el mismo fundamento.

APARATO: Se compone de un matraz redondo de unos  $50 \text{ cm}^3$  de boca ancha que se puede cerrar con un tapón de caucho de dos agujeros, por uno de los cuales atraviesa un tubo que comunica con un serpentín colocado dentro de un refrigerante y por el otro con un tubo con llave que termina ensanchado en forma de embudo.

MODO OPERATIVO: Se introduce en el matraz  $10 \text{ cm}^3$  de vino; se hace hervir hasta que se obtengan  $4 \text{ cm}^3$  de destilado que se recogen en una probeta graduada; se deja enfriar un poco y abriendo la llave se introduce en el matraz  $6 \text{ cm}^3$  de agua destilada y se hace hervir de nuevo hasta obtener  $8 \text{ cm}^3$  de destilado y se repite otras dos veces la operación recogiendo cada vez  $4 \text{ cm}^3$ , obteniéndose  $24 \text{ cm}^3$  de destilado en total.

Se determina el número de  $\text{cm}^3$  de Na OH N/10 requeridos para neutralizar este líquido, se añaden su décima parte y luego se hace el cálculo.

## M E T O D O D E C A Z E N A V E

Este método (105) como el de Blarez se funda en la extracción de los ácidos volátiles por arrastre con corriente de vapor de agua, condensación de los mismos y titulación en presencia de fenolftaleína como indicador.

Diffiere en su parte esencial por la fuente calorífica, que en este caso es el agua hirviente, la que al generar el vapor actúa como baño de maría para el calentamiento del vino. El aparato usado se encuentra en el comercio con el nombre de Volatímetro de Cazenave.

METODO OPERATORIO: Se introduce en la caldera de cobre, tres medidas de agua común (300 cm<sup>3</sup> aproximadamente) y un poco de cloruro de sodio (50 - 70 g.). Se adapta el tubo volatímetro sobre la caldera y en este

tubo se colocan 10 cm<sup>3</sup> de vino. Se añade un poco de parafina o solución de parafina en alcohol y comunica con el refrigerante para encender enseguida la lámpara colocada debajo de la caldera. La operación está concluida cuando el producto de la destilación llega a 100 cm<sup>3</sup> en el frasco medidor. Este es el líquido que se ha de titular.

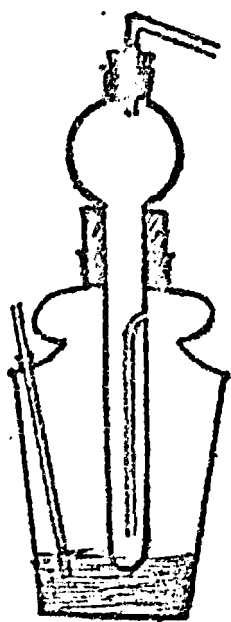


Fig.

### OBSERVACIONES MUY IMPORTANTES:

1<sup>a</sup> Sal común. Es útil pero no indispensable. Su finalidad es la de elevar el punto de ebullición del agua de manera que el vapor de agua de manera que el vapor de agua no se condense en el tubo del volatímetro, aumentando el volumen del vino y haciendo por tanto más difícil



el arrastre de los ácidos volátiles. En el caso de que no se usara sal, se aconseja aumentar el volumen del destilado recogido.

2° Volumen recogido. El volumen de 100 cm<sup>3</sup> es suficiente para los vinos que no poseen más de 2 g. ‰ de acidez volátil ( expresada en ácido sulfúrico). Con los vinos avinagrados, se aconseja recoger hasta que no pasen más ácidos.

3° Preparación del líquido a titular. Es indispensable hervir el líquido antes de la titulación. Debido al CO<sub>2</sub> producido por la acción del calor sobre los carbonatos que posee el agua y el CO<sub>2</sub> disuelto es conveniente hervir la muestra 30 segundos (sin que se pierdan ácidos volátiles) para que no sea el anhídrido carbónico un factor de error en los resultados.

4° Tiempo requerido: El tiempo más adecuado oscila entre 20 a 30 minutos de duración.

5° Solución alcalina a emplear. Preferimos una solución de Na OH en que cada cm<sup>3</sup> equivalen a 0,5 g. por litro en ácido sulfúrico. Pero puede emplearse la solución a que dé preferencia el interesado.

Para los vinos corregidos debe adicionarse algunos cristallitos de ácido tártrico.

En la aplicación experimental efectuada por nosotros sobre este método, hemos sustituido el generador metálico por un balón de 1000 cm<sup>3</sup> de capacidad empleando agua destilada hervida. Prescindimos del agregado del cloruro de sodio y efectuamos la titulación sin previa ebullición.

Este aparato aprovecha la idea de Pozzi - Escot (106), que ideó un aparato de destilación de este tipo para evitar el empleo de montajes complicados y que requerían mucho tiempo para armarlos. Preconizó su po-

sible empleo para la evaluación de la acidez volátil de vinos y bebidas fermentadas.

Amadio y Lamberto (107) dan la descripción del acidocetímetro de Jozzi que pertenece al grupo de aparatos automáticos que usan ese sistema de calentamiento, es decir, el calor dado por el vapor de agua que en este caso es sobrecalentado a 260<sup>a</sup> y que es el que posteriormente efectúa el arrastre de las sustancias volátiles de la muestra.

#### M E T O D O D E D U C L A U X

Este método (108) está basado en que cuando se destila una solución diluida de ácido acético hasta que se haya recogido 10/11 del volumen de esta solución, la cantidad de ácido arrastrado es igual al 80 % de la cantidad total contenida en la solución.

Duclaux ha verificado que este coeficiente es el mismo cuando se destila vino o una solución de ácido acético.

METODO OPERATORIO: 20 cm<sup>3</sup> de vino son introducidos en un balón de 150 - 200 cm<sup>3</sup> de capacidad, con 35 cm<sup>3</sup> de agua destilada o sea 10/11 de los 55 cm<sup>3</sup>. Se agregan a este destilado algunas gotas de indicador: fenolftaleína y se titula la acidez con solución de Na OH N/10. La acidez volátil expresado en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> será dada por el siguiente cálculo:

$$n \times \frac{100}{80} \times 0,0049 \times 50$$

y en ácido acético por la siguiente fórmula:

$$n \times \frac{100}{80} \times 0,006 \times 50.$$

Para los vinos muy ricos en azúcares, es conveniente duplicar

el volumen total, es decir, agregar a 20 cm<sup>3</sup> de vino, 90 cm<sup>3</sup> de agua destilada y recoger 100 cm<sup>3</sup>. Se evita así la caramelización muy pronunciada del azúcar, lo que puede dar lugar a la formación de ácidos volátiles.

Cuando sea necesario practicar determinaciones en serie conviene utilizar, según el autor, aparatos de destilación en serie, con balones de vidrio y serpentines refrigerantes de estaño puro que no son atacados por los ácidos volátiles del vino.

Por un estudio efectuado por el autor ha llegado a determinar que el coeficiente para el ácido propiónico es de 95 % y para el ácido butírico 97,5 %, pero hallándose en los vinos sanos o poco alterados en débiles cantidades, su presencia no puede modificar sensiblemente el coeficiente anteriormente dado.

Foucry (109) comparando las curvas de destilación de una solución al 0,1 % de ácido acético (obtenidos por Duclaux), con la obtenida destilando los ácidos volátiles del vino previamente separados del alcohol y con el vino directamente comprobó que mientras las dos primeras eran idénticas, la tercera era diferente lo que mostraba los efectos perturbadores del alcohol.

Ello le indujo a modificar el método en la siguiente forma: Se destilan 200 cm<sup>3</sup> de vino con 95 cm<sup>3</sup> de agua destilada y 20,50 cm<sup>3</sup> de KOH N; se recogen 150 cm<sup>3</sup> y se evalúa el alcohol si se desea. El residuo es adicionado de 20,50 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N y se lleva a 200 cm<sup>3</sup> con agua destilada; se agregan 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada con que se lava el balón de destilación y destila rápidamente recogiendo 200 cm<sup>3</sup>. Se practica la titulación sobre 50 cm<sup>3</sup> del destilado con KOH 0,1 N

usando fenolftaleína como indicador.

Según el autor cuando se recogen 4/5 del volumen tratado destilan 65,5 % de los ácidos volátiles:

$$\frac{4 \times 5 \times 0,0049}{0,655}$$

El método de Duclaux ha sido objeto de crítica también por otros autores, pues mientras que para Upson, Plum y Schott (110) dá resultados inexactos, para Lamb (111) estos son suficientemente aproximados.

Lagneau (112) afirma que dá resultados relativamente constante, pero corrigiendo la fórmula:

$$\frac{n \times 50 \times 100 \times 0,00245}{85}$$

titulando con NaOH N/20 y expresando los resultados en gramos de ácido sulfúrico por mil cm<sup>3</sup>.

#### M E T O D O D E M A L V E Z I N

Para que el método Duclaux sea más rápido, Malvezin le introduce una ligera modificación (113).

MODO OPERATORIO: 22 cm<sup>3</sup> de vino a analizar son introducidos en un frasco Erlenmeyer de 115 cm<sup>3</sup>; se destila y recogen 20 cm<sup>3</sup> de destilado. Se separan 10 cm<sup>3</sup> del mismo previa homogeneización y sobre esta porción se determina la acidez con solución de NaOH 0,1 N. Para los cálculos se multiplica por 0,61, el número de cm<sup>3</sup> gastados. Quedan entonces 10 cm<sup>3</sup> para una evaluación de control. El aparato aparato se

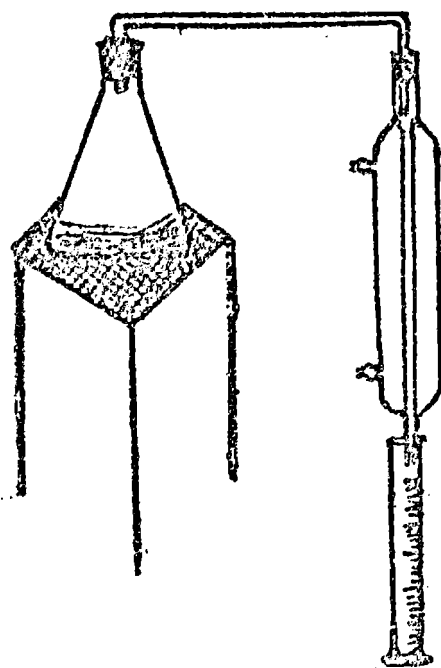


Fig. 6

se compone de un balón Erlenme-

yer de  $115 \text{ cm}^3$  unido a un refrigerante por un tubo abductor, recogien-  
dose el destilado en un balón aforado.

El calentamiento se efectua con una lámpara de alcohol ó  
por medio de un mechero Bunsen y evitando toda caramelización, 15 mi-  
nutos de calentamientos son suficiente.

" Como ha demostrado Duclaux y como lo he verificado - dice el autor  
" las 8/10 partes solamente de la acidez volátil pasan a la destilación  
" ción en las condiciones de la experiencia (114) "

#### M E T O D O K O T A

Da el autor un procedimiento (115) fundado en que cuando  
se destilan un volumen conocido de vino y se recoge el 72 % del des-  
tilado, los ácidos volátiles que pasan al mismo corresponden a la  
mitad de los que existen originariamente en el destilado.

Se destilan  $100 \text{ cm}^3$  de vino, se recogen  $72 \text{ cm}^3$  de desti-

lado que se completan, los que se valoran con  $\text{NaOH } 0,1 \text{ N}$  en presencia de solución de fenolftaleína como indicador.

La acidez volátil expresada en ácido acético es igual:

$$x = n \times 2 \times 20 \times 0,006.$$

Cuando el vino contiene anhídrido sulfuroso libre, es necesario determinarlo especialmente y restarlo luego al dato anterior.

#### M E T O D O D E M A L V E Z I N

" Basado en los trabajos de Berthelot y Jungfleisch, por  
" los que se sabe que una substancia puesta en presencia de dos di-  
" solventes tales que puedan disolverse en cada uno de los dos separa-  
" damente, no se disuelve nunca en su totalidad en uno de ellos con  
" exclusión del otro sea cual fuese el grado de solubilidad de dicho  
" cuerpo en uno de los disolventes, sea cual fuese el exceso del vo-  
" lumen del éter, el cuerpo se reparte entre los disolventes según  
" una relación simple, y verificada ésta por Garraud hemos efectuado en-  
" sayos (116) tendientes a buscar la solubilidad de los ácidos voláti-  
" les en solución hidroalcohólica y en presencia de éter sulfúrico a  
" 65°; la influencia de ácidos fijos y entre estos el ácido tártrico  
" y ácido succínico; ácidos volátiles: propiónico y butírico".

La observación de estos ensayos fué que la relación entre el ácido acético disuelto en el agua y en el éter es constante  $p' = 1,3$  y que esta relación no es modificada por la presencia del ácido propiónico ni butírico, ni aún a la dosis de 2 - 3 gramos por

litro ni por la presencia de ácido tántrico. Este no es disuelto por el éter.

Las experiencias precedentes demuestran pues, que la acidez acuosa para el éter, en las condiciones de la experiencia, varía con la concentración en ácidos volátiles, pero, es independiente de la concentración en ácidos fijos.

El ácido succínico, debilmente soluble en el éter no modifica estas condiciones.

Haciendo ensayos con muestras de vino pudo constatar que el éter sulfúrico a 65° no disuelve más que el 72 % de los ácidos volátiles siguiendo el método como a continuación indicamos:

En un tubo de ensayo de 20 cm de largo y 2 cm de diámetro interior, se introducen 10 cm<sup>3</sup> de vino y 10 cm<sup>3</sup> de éter sulfúrico a 65° Be; se agita energicamente durante 2 minutos; se deja reposar 10 minutos a la temperatura de 15°. La temperatura tiene mucha importancia, así como el modo operatorio. El tubo de ensayo está sumergido en un probeta llena de agua a 15° y se cierra con un tapón atravesado por un termómetro sumergido en la mezcla de éter y vino. después de un contacto de 10 minutos a 15° sobrenada; se decanta este último en una probeta con precaución, se agita para mezclarlo bien, luego se extrae 5 cm<sup>3</sup> que se colocan en un vaso de saturación conteniendo ya 5 cm<sup>3</sup> de alcohol a 90°; se agregan 4 gotas de indicador fenolftaleína para el caso de un vino tinto; 2 gotas para el caso de un vino blanco y se titula con solución NaOH 0,1 N. Se apli-

ca enseguida la siguiente fórmula:

$$\frac{(2 A - 0,2) \times 0,006 \times 100 \times 100}{72}$$

72

Siendo A el número de cm<sup>3</sup> gastados y 0,2 el coeficiente de corrección del éter cuando se usa Na OH 0.1N. simplificando:

$$\frac{(2 A - 0,2) \times 10}{12} \text{ acidez volátil en gramos de ácido acético } \frac{\%}{100}$$

$$\frac{(2 A - 0,2) \times 0,006 \times 100 \times 100 \times 1,63}{72 \times 2} \text{ calculado en gramos de ácido sulfúrico } \frac{\%}{100}$$

simplificando:  $\frac{(2 A - 0,2) \times 8,15}{12}$

Gallo en 1909 dá un método (117) de determinación de ácidos volátiles por extracción con éter. Según sus experiencias la relación entre el ácido acético contenido en un vino y la cantidad que se extrae por un sólo tratamiento por el éter es constante e igual a 3,30 sea cual fuera la proporción de ácido acético y la naturaleza del vino.

MODO OPERATORIO: 25 cm<sup>3</sup> de vino se tratan con 30 cm<sup>3</sup> de éter y agitan fuertemente durante algunos segundos.

Después de reposo, se extraen 20 cm<sup>3</sup> de la capa éterea, a los cuales se agrega el agua y se evapora el éter a baja temperatura. Se titula enseguida con el Na OH N/10 a en presencia de fenolftaleína.



El número de  $\text{cm}^3$  de Na OH empleados, multiplicado por 0,24 y por 3,30 dá el tenor en ácido acético libre por litro.

Ha sido controlado solamente para el ácido acético pues lo consideran como el principal componente de la acidez volátil. La exactitud de los resultados es aproximadamente de 1/10 del tenor real en ácido acético.

Osburn, Wood y Werkman (118) también emplean la extracción éterea para la determinación de ácidos grasos volátiles.

### B - MÉTODOS INDIRECTOS

Se han propuesto igualmente algunos métodos de determinación de la acidez volátil que se basan en que por la acción del calor ó del vacío es posible separar de las bebidas los ácidos volátiles, quedando constituida la acidez restante tan solo por ácidos fijos. Determinando en una cantidad de muestra conocida la acidez total y posteriormente la acidez fija por diferencia se tienen los ácidos volátiles.

#### MÉTODO DE ROOS Y MESTREZAT

En este método (119) la acidez volátil es eliminada por ebulliciones sucesivas con adición y bajo presión reducida.

En un balón de 150  $\text{cm}^3$  A, se vierten 5  $\text{cm}^3$  de vino libre de  $\text{CO}_2$  y se agregan algunos fragmentos de piedra pomez reducida a polvo. Este balón está cerrado por un tapón de caucho que lleva dos agujeros. Por uno penetra un embudo a llave en el que se colocan 20  $\text{cm}^3$  de agua destilada hervida; por el otro agujero sale un tubo abductor que atraviesa un pequeño refrigerante. El otro extremo del

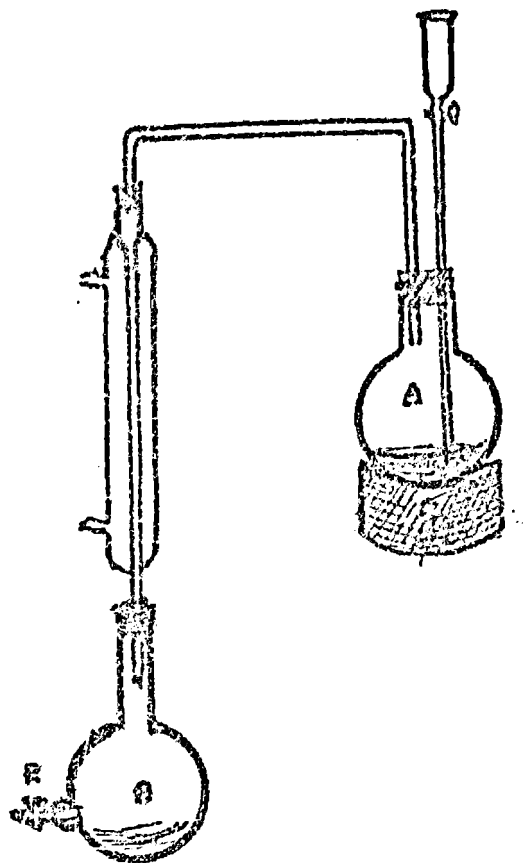


Fig. 7

tubo comunica después de atravesar un tapón de caucho con el interior del balón B. Este lleva una tubuladura lateral, que está provista de una llave R, que puede ser puesta en comunicación con una máquina o aparato para hacer vacío en actividad. Se abre esta última llave R y cuando la presión interior se ha reducido a 70 cm, se cierra. Se calienta el balón a baño maría.

El vino entra casi de inmediato a ebullición y al cabo de algunos minutos no queda en el balón más que un residuo pastoso.

Se deja caer entonces en el balón agua abriendo ligeramente el embudo; la destilación recomienza y en 1 - 2 minutos el agua ha destilado. Se hace entonces caer toda el agua del embudo y dejando la llave abierta, el aire que penetra enseguida arrastra el vapor del balón y del refrigerante; se condensa en el balón B y se recoge el destilado.

El título de la acidez fija se determina en el mismo balón

A con una solución alcalina N/20 y en presencia de fenolftaleína. Conociendo la acidez total del vino, por diferencia se tiene la acidez volátil.

Se puede igualmente titular en el recipiente B y directamente la acidez volátil.

### M E T O D O D E M A R T I N

Este analista ha ideado un dispositivo (120) en el que efectúa el arrastre de los ácidos volátiles de la muestra por medio del vapor de agua determinándose la acidez total y la fija restante utilizándose la misma solución titulada de hidróxido de sodio, por diferencia obtiene la acidez volátil.

Lucian - Rohin (121) indican un método basado en el mismo fundamento.

Guerin (122) determina la acidez volátil por diferencia entre la acidez total (como ya se ha descrito) y la acidez fija. Para ello se calientan 10 cm<sup>3</sup> de vino al baño maría hasta consistencia de un extracto seco; el residuo es diluido con agua y evaporado nuevamente. Se trata finalmente el residuo con agua hervida y se titula con KOH N/4 usando fenolftaleína como indicador.

Cruess y Bettoli (123) recomiendan el siguiente método; se decoloran 75 cm<sup>3</sup> de muestra con carbón animal libre de carbonatos, se filtra y titulan 20 cm<sup>3</sup> de muestra con álcali 0,1 N (a) usando fenolftaleína.

Otros 20 cm<sup>3</sup> de filtrado se mezclan con dos gramos de Cl Na en frasco Erlenmeyer de 200 cm<sup>3</sup> de capacidad y evapora el líquido

hasta separación del cloruro de sodio. Se diluye el líquido con agua destilada y titulan siguiendo la misma técnica anterior (b). La cantidad de ácidos volátiles en gramos por ciento expresados en ácido acético, se calcula con esta fórmula:  $(a - b) \times 0,63$ .

Este mismo método es propuesto por Marescalchi (124).

#### M I C R O M E T O D O D E M A L V E Z I N

El autor describe un aparato (125) para la microdeterminación de la acidez volátil, el que está constituido por un pequeño balón de 50 cm<sup>3</sup> fijado a un soporte y munido de un tapón de dos agujeros, por uno de los cuales pasa un tubo embudo y a llave de una capacidad de 6 cm<sup>3</sup>; por el otro agujero pasa un tubo de desprendimiento constituido por un tubo de 2 cm de diámetro y 10 cm de largo. Este tubo se cierra en sus dos extremidades con un tapón con dos agujeros, por uno de los cuales pasan las tubuladuras de llevada y donde pasa el agua de refrigeración, mientras que el otro agujero da paso a un tubo recto de 3 - 4 mm de diámetro. El destilado es recogido en una pequeña probeta graduada de 1 a 7 cm<sup>3</sup>.

Solución alcalina usada: Na OH 0,1 N.

Modo Operatorio: Se introducen 2 cm<sup>3</sup> de vino y algunos cristallitos de ácido tártrico; se adapta sobre el balón el tubo embudo que lleva un trazo de envase 6 cm<sup>3</sup> y se vierte el agua destilada hasta ese trazo; se calienta suavemente el balón y se recoge en una probeta 1 cm<sup>3</sup> de destilado; se abre la llave del tubo embudo y se deja caer el agua en el balón; se continúa la destilación hasta que el destilado llegue a 7 cm<sup>3</sup>. Se transvasa el destilado a una cápsula de porcelana y se

evalúa la acidez con solución de hidróxido de sodio N/100 en presencia de fenolftaleína como indicador.

La experiencia prueba que operando en estas condiciones pasan a la destilación el 80 por ciento de los ácidos volátiles totales. El cálculo del coeficiente es el siguiente:

$$\frac{0,0049 \times 100 \times 1000}{80 \times 2} = 0,305$$

Si  $n$  representa el número leído en la bureta conteniendo el hidróxido de sodio,  $n \times 0,305$  representa la acidez volátil total expresada en ácido monohidratado por mil.

Widmer (126) dá también dos métodos para la determinación microanalítica de los ácidos volátiles en la sidra y en el vino: uno para el analista y otro práctico.

El aparato para el analista está constituido por un balón al que está soldado un pequeño reservorio que permite introducir los 7 cm<sup>3</sup> de agua inclinándolo. Se parte de 2 cm<sup>3</sup> de vino, al que se ha eliminado el CO<sub>2</sub> por agitación y que es llevada a 15°; se destila y recogen 1,5 cm<sup>3</sup> en una probeta graduada al décimo. Se agrega 7 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se destila hasta recoger 8 cm<sup>3</sup> de destilado en los vinos y 8,5 cm<sup>3</sup> en las sidras. Se titula con Na OH N/100 en presencia de fenolftaleína como indicador.

Woidlich (127) describe un micrométodo por el cual elimina el SO<sub>2</sub> por oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego efectúa el arrastre de los ácidos volátiles por una corriente de vapor de agua.

M E T O D O O F I C I A L E S

METODO OFICIAL ARGENTINO (128)

Acidez volátil libre: Se colocan 20 cm<sup>3</sup> de vino en un cristalizador, se evapora a baño maría hasta consistencia siruposa; se agregan 10 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se evapora nuevamente.

El extracto así obtenido se disuelve en 100 cm<sup>3</sup> de agua caliente dando un líquido que se titulará con agua de cal. El dato así obtenido se resta de la acidez total y se tiene la acidez volátil.

Acidez volátil total. En un cristalizador se colocan 20 cm<sup>3</sup> de vino y se agregan 5 cm<sup>3</sup> de una solución 0,1 N de ácido tártrico en alcohol a 20 grados centesimales y se efectúan las dos operaciones en la misma forma que se indica la operación anterior.

Después de disolución del extracto obtenido se agrega al líquido 5 cm<sup>3</sup> (o la cantidad equivalente en caso que las soluciones no se correspondan) de Na OH 0,1 N y se procederá luego a la titulación con agua de cal.

Hecho el cálculo se resta de la cifra de la que representó la acidez total y se obtiene este dato.

METODO OFICIAL ALEMAN (129)

Se emplea un aparato constituido por un balón de 200 cm<sup>3</sup> de capacidad que está obturado con un tapón de goma con dos perforaciones. La primera de ellas conduce un tubo de vidrio que alcanza hasta el fondo del balón que está por arriba doblando en ángulo obtuso y de 4 mm de luz. Por abajo está doblado obtusamente poseyendo una puerta de salida de corriente de vapor de agua de 1 mm de luz. Por la segunda perforación pasa un dispositivo que está comunicado

por un refrigerante. Como dispositivo de destilación se usa un frasco Erlermeyer de 300 cm<sup>3</sup> de capacidad y que tiene una marca que indica 200 cm<sup>3</sup> de contenido. Se hace pasar primeramente por el tubo que conduce hasta el fondo del balón, una corriente viva de vapor durante unos diez minutos por todo el aparato, no haciendo funcionar el refrigerante; luego se interrumpe la corriente de vapor, se hace funcionar el refrigerante, se coloca 50 cm<sup>3</sup> de vino en el matraz de destilación y se hace pasar a través de él una viva corriente de vapor. Por calentamiento simultáneo del balón de destilación con una llama se concentra el vino a unos 25 cm<sup>3</sup>, haciendo pasar continuamente vapor de agua y se lleva por medio del calentamiento a tal estado que el volumen del líquido no se modifique más. Se recogen 200 cm<sup>3</sup> de destilado. La operación debe ser conducida de tal manera que debe ser realizada en cincuenta minutos.

El destilado se calienta hasta principios de ebullición y se titula con álcali 0,1 N en presencia de solución de fenolftaleína.

CALCULO: Si se han usado para la saturación de los ácidos volátiles a cm<sup>3</sup> de álcali 0,1 N, en un litro de vino habrá:

x = a. 0,12 gr. de ácidos volátiles calculados en ácido acético.

METODO (A. O. A. C) (130)

10 cm<sup>3</sup> de vino (libre de anhídrido carbónico) se colocan en un tubo especial modificado por Sellier, se agrega una pequeña cantidad de parafina para evitar la espuma y fijo el tubo con su contenido en un frasco de boca ancha que contiene 100 cm<sup>3</sup> de agua

recientemente hervida. Se une con un refrigerante y destilan  $50 \text{ cm}^3$  los que son titulados con  $\text{Na OH } 0,1 \text{ N}$  empleando fenolftaleína como indicador; se prosigue la destilación y se titulan de 10 en 10  $\text{cm}^3$ , hasta que un  $\text{cm}^3$  de solución valorada sea suficiente para su neutralización (generalmente  $80 \text{ cm}^3$ ) contienen la totalidad de ácidos volátiles.

#### METODO OFICIAL ITALIANO (131)

Se colocan  $50 \text{ cm}^3$  (ó  $25 \text{ cm}^3$  en los vinos enfermos) de vino en un balón esférico de  $200 - 300 \text{ cm}^3$  de capacidad munido de un tapón a dos agujeros, por uno de los cuales pasa un tubo de vidrio de 7 mm de diámetro, que llega casi hasta el fondo del balón y que en el momento oportuno se une al generador de vapor; por el otro agujero se comunica con un tubo de desprendimiento, con bola de seguridad, unido a un refrigerante bajo el cual se pone un matraz de  $300 \text{ cm}^3$  de capacidad aproximadamente.

La convención internacional para la unificación de métodos de análisis de vino reunida en Roma, estableció la siguiente técnica (132) para la determinación de la acidez volátil. Arrastar los ácidos volátiles por una corriente de vapor de agua, el vino puesto en experiencia es previamente calentado al baño maría hirviente (método de Blarez modificado).

Hacer pasar la corriente de vapor teniendo cuidado de que no baje el nivel del vino. Titular la acidez del destilado usando el tornasol sensible como indicador. Se puede usar la fenolftaleína con la condición de hacer mención de ella sobre el boletín de análisis. Si el vino contiene  $\text{SO}_2$ , evaluarlo bajo sus dos formas en el desti-



lado. La acidez correspondiente a los mismos deben ser restadas de la acidez volátil.

Las diferencias admitidas entre dos evaluaciones no deben pasar de 0,2 cm<sup>3</sup> de solución alcalina N para la acidez volátil.

Agregaremos a los métodos mencionados, algunos otros que aunque están fundados en los mismos principios mencionados, recurren a aparatos especiales.

El aparato de Hortwet - Sellier (133) modificado posteriormente; Gore (134) y Wiley (135) mencionan modificaciones del mismo.

Roettgen (136) en una memoria hace mención del empleo del aparato Böttcher para la determinación de ácidos volátiles en los vinos.

Apartándose a todos estos medios de determinación, Kleiber (137) aplica una fórmula de Wiegner para la evaluación de ácidos volátiles en líquidos alcohólicos.

Cuando el vino contiene anhídrido sulfuroso libre, es necesario determinarlo especialmente y restarlo luego al dato anterior.

Observando la bibliografía hemos notado una divergencia en la nomenclatura de los métodos y damos a continuación algunas de estas disparidades.

En un artículo de van Beynum (138) cita el autor el método de Duclaux en la siguiente forma: Se parte de 110 cm<sup>3</sup> de muestra que se destilan por porciones de 10 cm<sup>3</sup> que son titulados separadamente.

" Este método fué modificado por Boekhout y Ott de Vries en el sentido que después de separación de cada fracción se restablece el volumen inicial por adición de agua destilada".

Semichon y Flanzky (139) describen este método de la siguiente manera: Saturar el vino con lechada de cal. eliminar el alcohol por ebullición ; poner los ácidos volátiles en libertad por adición de ácido tártrico y dejarlo reposar 12 horas.

El líquido decantado es el que destila.

Al que nosotros hemos descrito como tal, lo denomina método de Gayon.

Fabre y Bremond (140) al método descrito en el nombre de Cazenave - Ferré lo denominan en cambio Déniges-Cazenave y otros llaman método de Denigis al método Blarez.

#### ENSAYOS Y ESTUDIOS CRITICO EXPERIMENTAL SOBRE MUESTRAS DE VINOS CHICHAS DE UVA, CERVEZA E HIDROMIELES DE PRODUCCION ARGENTINA.

Hemos adoptado en nuestro estudio experimental los métodos: Blarez, Cazenave, la modificación de los métodos: Ladmann y Windisch efectuada por Costa, el métodos Duclaux, Malvezin, Pasteur - Gayon, el método de extracción por eter sulfúrico a 65° de Malvezin y métodos indirectos.

Los datos obtenidos se consignan en las tablas que a continuación transcribimos.

T A B L A N.º 11

VINO "BARBERA" ARMANDO Hnos.

Muestra única •

métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH 0. 1N gastados	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .
A. Directo por destilación. 1. BLAREZ.	100	1,425	0,855
2. Costa modificado.	300	6,25	0,750
3. Pasteur - Gayon.	20 20 20 20 20 20	0,7 0,35 0,20 0,10 0,05 0,05	0,870
4. DUCLAUX	50	2,4	0,900
5. MALVEZIN	20	1,25	0,9375
Directo por extracción por eter sulfúrico MALVEZIN		0,65	0,9166
B.- Indirectos por evaporaciones sucesivas. Met. of. arg.		1,466	0,8796

• Muestras proporcionada por la Oficina Química de la Provincia de Buenos Aires. La Plata 1939.

T A B L A N.º 12

VINO TINTO "TIPO ABOCADO"

Muestra única.\*

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH G. IN gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .
A. Directo por destilación			
1. BLAREZ.	100 50	5,8 0,1	3,54
2. COSTA . modificado	200 100	27,25 2,45	3,584
3. PASTEUR. GA- YON	20 20 20 20 20	3,1 1,9 0,7 0,3 0,15	3,69
4. DUCLAUX	50	11,75	4,406
5. MALVEZIN	20	5,45	4,0875
Directo por ex- tracción por éter sulfúrico. MALVEZIN		1,7	2,666
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas . Mét. of. arg.		6,2	3,72

\* Muestras proporcionada por la Oficina Química de la Provincia de Buenos Aires. La Plata 1939.

T A B L A    Nº 13

VINO BARBERA TINTO "EL INDIO"

Muestra única

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH 0,1N gastados	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación.				
1. BLAREZ.	150	2,7		1,62
2. PASTEUR - GAYON.	20	1,2	0,72	1,62
	20	0,65	0,39	
	20	0,40	0,24	
	20	0,30	0,18	
	20	0,15	0,09	
3. DUCLAUX	50	4,3		1,6125
4. MALVEZAN	20	2,2		1,65
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Mét. of. arg.		278		1,668

\* Proporcionada por la Oficina Química de la Provincia de Buenos Aires.

La Plata 1939.

T A B L A N° 14

VINO TINTO

Muestra única

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> de Na OH O. IN gastados.	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación.				
	100	64	38,40	
	25	0,25	0,15	
	25	0,1	0,06	38,67
1. BLAREZ	25	0,05	0,03	
	25	0,05	0,03	
2. CAZENAVE.	100	64	38,40	
	25	0,2	0,12	
	25	0,1	0,06	38,64
	25	0,05	0,03	
	25	0,05	0,03	
3. PASTEUR - GAYON.	20	37,4	22,44	
	20	17,1	10,26	
	20	5,6	3,36	38,70
	20	2,8	1,68	
	20	1,1	0,66	
	20	0,5	0,03	
4. DUCLAUX.	50	105		39,375
5. MALVEZIN.	20	63,2		46,65
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Met. of. arg.		64,55		38,73

Proporcionada por la Oficina Química Nacional de la Capital Federal.

T A B L A N.º 15

VINO "CLARETE" de MENDOZA

Muestra única. <sup>Ⓢ</sup>

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH 0.1N gastados.	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación 1. BLAREZ.	100 50	4,15 0,15	2,49 0,09	2,58
2. COSTA modificado.	300	21,85		2,622
3. PASTEUR - GAYON.	20 20 20 20 20 20 20	1,8 0,8 0,65 0,45 0,25 0,15 0,05	1,08 0,48 0,39 0,27 0,15 0,09 0,03	2,49
4. DUCLAUX	50	7,15		2,6815
5. MALVEZIN	20	3,625		2,7487
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Met. of. arg.		4,5		2,7

Ⓢ PROPORCIONADA POR LA OFICINA QUIMICA DE LA PROV. BUENOS AIRES. LA PLATA. (1939).

T A B L A N° 16

VINO "BLANCO DE MESA"

Muestra única



Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total
A. Directos por destilación	100	2,8	1,68	1,80
1. Blarez	50	0,2	0,12	
2. Costa modificado	200 100	13,95 1,85	1,674 0,222	1,896
3. Pasteur-Gayón	20 20 20 20 20	1,6 0,8 0,4 0,35 0,25	0,96 0,48 0,24 0,21 0,15	2,04
4. Duclaux	100	4,8		1,80
5. Malvezin	20	2,9		2,175
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Of. Arg.		3,25		1,95

\* Adquirida en el comercio.



T A B L A N° 17

VINO "BLANCO DE MESA"

Muestra única

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación				
1. Blarez	100 50	1,85 0,15	1,110 0,09	1,2
2. Cazenave	100 50	2,1 0,1	1,26 0,06	1,32
3. Costa modificado	300	10,8		1,296
4. Pasteur-Gayon	20 20 20 20 20	1,4 0,4 0,2 0,1 0,1	0,84 0,24 0,12 0,06 0,06	1,32
5. Duclaux	100	3,0		1,125
6. Malvezin	20	1,85		1,3875
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Of. Arg.		2,55		1,53

" Proporciónada por la Oficina Química Nacional de la Capital Federal.

T A B L A N° 18

VINO "BLANCO DE MESA"

Muestra única

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	100	1,3	0,78	0,84
	50	0,1	0,06	
2. Cazenave	100	1,3	0,78	0,84
	50	0,1	0,06	
3. Costa modificado	300	6,2		0,744
4. Pasteur-Gayon	20	0,85	0,51	0,93
	20	0,35	0,21	
	20	0,15	0,09	
	20	0,10	0,06	
	20	0,10	0,06	
5. Duclaux	100	2,2		0,825
6. Malvezin	20	0,95		0,7125
B. Indirecto: por evaporaciones sucesivas. Met. Of. Arg.		2,20		1,32

Proporcionada por la Oficina Química Nacional de la Capital Federal.

T A B L A N° 19

VINO "GARNACHA"

Muestra única.

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N	Acidez volátil expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	100	1,5	0,9	1,02
	25	0,10	0,06	
	25	0,05	0,03	
	25	0,05	0,03	
	25	--		
2. Cazenave	100	1,6	0,96	1,02
	25	0,1	0,06	
	25	0,05	0,03	
	25			
	25			
3. Costa modificado	300	8,1		0,972
4. Pasteur-Gayon	20	1,0	0,6	1,290
	20	0,45	0,27	
	20	0,35	0,21	
	20	0,15	0,09	
	20	0,15	0,09	
	20	0,05	0,06	
5. Duclaux	100	2,7		1,0125
6. Malvezin	20	1,45		1,0875
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Gf. Arg.		1,75		1,05

\* Proporcionada por la Of. Química Nacional de la Cap. Federal.

T A B L A N° 20

CHICHA DE UVA MARCA "CHICHUVA" La Superiora S.A. Industria Arg.

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación	100	0,70	0,42	0,45
1. Blarez	50	0,05	0,03	
2. Cazenave	100	0,55	0,33	0,42
	50	0,15	0,09	
3. Costa modificado	200	2,9	0,348	0,42
	100	0,6	0,072	
4. Pasteur-Gayon	20	0,35	0,21	
	20	0,10	0,06	
	20	0,10	0,06	0,42
	20	0,05	0,03	
	20	0,05	0,03	
	20	0,05	0,03	
5. Duclaux	100	1,2		0,45
6. Malvezin	20	0,65		0,4875
Directo por extracción con éter sulfúrico. Malvezin		0,35		0,4166
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Met. Of. Arg.		0,80		0,48

Muestra proporcionada por la oficina de la Provincia de Buenos Aires. La Plata 1939.

T A B L A N° 21

SIDRA ESPUMOSA "MARCA REAL" Industria Argentina <sup>66</sup>

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			Parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	100	1,85	1,11	1,14
	50	0,05	0,03	
2. Costa modificado.	200	7,7	0,924	1,008
	100	0,7	0,084	
3. Pasteur-Gayon	20	0,9	0,54	1,02
	20	0,4	0,24	
	20	0,2	0,12	
	20	0,1	0,06	
	20	0,1	0,06	
4. Duclaux	100	4,1		1,5375
5. Malvezin	20	1,9		1,425
Directo por extracción con éter sulfúrico Malvezin		0,6		0,8333
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas		2,0		1,20

<sup>66</sup> Muestra única proporcionada por la Oficina Química de la Provincia de Buenos Aires. La Plata (1939)

Observando las tablas que anteceden, compiladas con los datos obtenidos aplicando los métodos citados en cada una de ellas y descriptos en su oportunidad y con la misma muestra, se puede observar la disparidad en los resultados a que hemos llegado.

Ello nos indujo a efectuar un estudio analítico teniendo en cuenta los ácidos y otras sustancias de reacción ácida, ya sean componentes normales o anormales que pueden encontrarse en los vinos y cuya presencia represente un rol importante en lo que se entiende por "acidez volátil".

#### ENSAYOS DE CONTRALOR SOBRE DILUCIONES DE ACIDO ACETICO

Hemos comenzado con el ensayo de soluciones hidroalcohólicas (100) de ácido acético de distintas concentraciones, aplicando los mismos métodos empleados para las bebidas fermentadas.

El título del destilado y de la solución empleada se efectuaron usando NaOH 0,1 N como solución alcalina y solución alcohólica de fenolftaleína al 1 % como indicador.

T A B L A N° 22

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 1,68 g. por mil cm<sup>3</sup>

Método empleado	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
				parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	72	100	2,6	1,56	1,68
		50	0,2	0,12	
2. Cazenave	75	100	2,5	1,50	1,68
		50	0,3	0,18	
3. Costa Modificado	88	100	5,1	0,612	1,28
		100	3,4	0,408	
		100	2,2	0,264	
4. Pasteur-Gayon	90	20	1,1	0,66	1,68
		20	0,8	0,48	
		20	0,3	0,18	
		20	0,2	0,12	
		20	0,2	0,12	
		20	0,1	0,06	
		20	0,1	0,06	
5. Duclaux	68	50	4,65		1,75
6. Malvezin	20	20	2,4		1,8
Directo por extracción por éter sulfúrico Malvezin			0,8		1,16
B. Indirecto por evap. sucesivas Met. Of. Arg.					

T A B L A N° 23

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 0,96 g. por mil cm<sup>3</sup>

Método empleado	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilación de recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
				parcial	total
A. Directo por destilación 1. Blarez	58	100	1,5	0,9	0,96
		50	0,1	0,06	
2. Cazenave	51	100 50	1,55 0,05	0,93 0,03	0,96
3. Costa modificado	96	100	6,6	0,792	0,96
		100	1,2	0,144	
		100	0,2	0,024	
4. Pasteur-Goyon	85	20	0,9	0,54	0,96
		20	0,25	0,15	
		20	0,15	0,09	
		20	0,10	0,06	
		20	0,10	0,06	
		20	0,05	0,03	
		20	0,05	0,03	
5. Duclaux	44	50	2,4		0,90
6. Malvezin	24	20	1,35		0,81
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Of. Arg.			—		—



T A B L A N° 24

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 0,96 g. por mil cm<sup>3</sup>

Método empleado	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
				parcial	total
A. Directo por destilación 1. Blarez	77	100	1,40	0,84	0,96
		50	0,20	0,12	
2. Cazenave	46	100	1,45	0,87	0,96
		50	0,15	0,09	
3. Costa modificado	77	100	4,95	0,594	0,954
		100	2,15	0,258	
		100	0,85	0,102	
4. Pasteur-Gayon	88	20	0,80	0,48	0,96
		20	0,35	0,21	
		20	0,10	0,06	
		20	0,10	0,06	
		20	0,10	0,06	
		20	0,05	0,03	
		20	0,05	0,03	
		20	0,05	0,03	
5. Duclaux	23	50	2,45		0,9187
6. Malvezin	23	20	1,45		0,0875
Directo por extracción con éter sulfúrico Malvezin			0,5		0,6666

T A B L A N° 25

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 0,96 g. por mil cm<sup>3</sup>

Método empleado	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados.	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
				parcial	total
a. Directos por destilación 1. Blarez	55	100	1,5	0,90	0,96
		50	0,1	0,06	
2. Cazenave	54	100	1,525	0,915	0,96
		50	0,075	0,045	
3. Costa modificado	61	100	6,5	0,78	0,954
		100	1,3	0,156	
		100	0,15	0,018	
4. Pasteur-Gayon	105	20	0,85	0,51	0,96
		20	0,35	0,21	
		20	0,15	0,09	
		20	0,10	0,06	
		20	0,10	0,06	
		20	0,05	0,03	
5. Duclaux	49	50	2,55	*	0,9562
6. Malvezin	19	20	1,45		0,8845

T A B L A N° 26

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 2,34 g. por mil cm<sup>3</sup>.

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	100	3,4	2,04	2,34
	50	0,45	0,27	
	50	0,05	0,03	
2. Cazenave	100	3,75	2,25	2,34
	50	0,15	0,09	
3. Costa modificado	300	19,5		2,34
4. Pasteur-Gayon	20	1,65	0,99	2,34
	20	0,8	0,48	
	20	0,5	0,30	
	20	0,4	0,24	
	20	0,3	0,12	
	20	0,15	0,09	
	20	0,1	0,06	
	20			
5. Duclaux	50	6,2		2,325
6. Malvezin	20	3,45		2,5875

T A B L A N° 27

SOLUCION DE ACIDO ACETICO AL 2,34 g. por mil cm<sup>3</sup>

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	100	3,85	2,31	2,34
	50	0,05	0,03	
2. Cazenave	100	3,75	2,25	2,34
	50	0,15	0,09	
3. Costa modificado	200	19,3	2,316	2,334
	100	0,15	0,018	
4. Pasteur-Gayon	20	1,8	1,08	2,34
	20	1,0	0,60	
	20	0,8	0,48	
	20	0,2	0,12	
	20	0,2	0,03	
	20	0,5	0,03	
	20	0,05		
5. Duclaux.	50	6,2		2,325
6. Malvezin	20	3,4		2,55

Con el fin de estudiar la acción perturbadora que podrían tener algunos componentes del vino (taninos, glicerina), sobre el arrastre del ácido acético, hemos preparado un vino artificial con los siguientes componentes:

Tanino.....	0,50	g.
Acido tártrico .....	1,35	"
Acido málico .....	1,668	"
Acido cítrico .....	0,249	"
Acido succínico .....	0,50	"
Acido acético .....	100 cm <sup>3</sup> de una solución al 10,35 g. ‰	
CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> .....	1,10	g.
Alcohol .....	50	cm <sup>3</sup>
Glicerina .....	3,0	g.
Agua destilada hervida a..	500	cm <sup>3</sup>

Siendo el título de la solución primitiva de ácido acético de 10,35 g. ‰ y habiendo tomado de esta solución 100 cm<sup>3</sup> para preparar 500 cm<sup>3</sup> de vino artificial, este contendrá 2,07 g. por mil cm<sup>3</sup> de ácido acético. Este líquido fué empleado para el ensayo por los distintos métodos seguidos para la solución de ácido acético.

---

Nos hemos guiado para la preparación de este líquido en una fórmula que figura en los Annales des Falsifications et fraudes. 1931, pag. 476.

Origen de las substancias:

Tanino: ácido tánico pro análisis Merck.			
Acido acético	"	"	"
Acido tártrico	"	"	"

ácido málico para uso científico Merck  
 ácido cítrico albísimo Merck  
 ácido succínico albísimo pro análisis Merck  
 Glicerina pura  
 CO<sub>2</sub> K<sub>2</sub> puro granulado Merck  
 Alcohol Mataldi neutro.

T A B L A N° 28

VINO ARTIFICIAL conteniendo 2,07 g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

Métodos empleados	Tiempo en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastado	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
				parcial	total
A. Directos por destilación 1. Blarez	51	100	3,4	2,04	2,07
		50	0,05	0,03	
2. Cazenave	59	100	3,35	2,01	2,07
		50	0,10	0,06	
3. Costa modificado	101	300	17,25		2,07
4. Pasteur Gagnon	92	140	3,45		2,07
5. Duclaux	51	50	5,8		2,175
6. Malvezin	36	20	2,95		2,2125
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Of. Arg.			3,45		2,07

T A B L A N° 29

VINO ARTIFICIAL conteniendo 2,07 g. por mil  $\text{cm}^3$  en ácido acético.

Métodos Empleados	Tiempo en minutos	$\text{cm}^3$ de destilado recogido	$\text{cm}^3$ de NaOH 0,1 N gastado.	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil $\text{cm}^3$	
				parcial	total
A. Directos por destilación. 1. Blarez	46	100	3,35	2,01	2,07
		50	0,10	0,06	
2. Cazenave	45	100	3,35	2,01	2,07
		50	0,10	0,06	
3. Costa modificado	101	300	17,25		2,07
4. Pasteur-Gayon	73	140	3,45		2,07
5. Duclaux	46	50	5,6		2,10
6. Malvezin	34	20	2,9		2,175

Analizando las tablas números 22, 23, 24, 25, 26 y 27 deducimos que el arrastre del ácido acético es total empleando los métodos Blarez y Cazenave, pero que es necesario recoger 150 cm<sup>3</sup> de destilado.

La observación de Costa en el procedimiento Ladmann, Windisch, es confirmado por estas experiencias, donde observamos que para muestras de 50 cm<sup>3</sup> de vino es siempre insuficiente recoger 200 cm<sup>3</sup> de destilado y según nuestros ensayos es aún insuficiente recoger 300 cm<sup>3</sup>.

Siguiendo el método Pasteur-Gayon se obtiene la totalidad del ácido acético en 140 - 160 cm<sup>3</sup> de destilado, pero se prolonga muchísimo la operación.

El método Duclaux dá resultados inconstantes, mientras que con el de Malvezin son siempre elevados.

Por nuestra parte creemos que hay una incorrección en el coeficiente 0,61 que emplea Malvezin para calcular la acidez volátil en ácido sulfúrico.

Como ya mencionamos en su oportunidad, este autor considera que destilan el 80 por ciento de los ácidos volátiles y efectúa el cálculo en la siguiente forma:

$$\frac{0,0049 \times 100 \times 100}{80} = 0,61$$

coeficiente que hay que multiplicar por los cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados para tener el total de los ácidos volátiles.

Este coeficiente sería exacto si se emplearan 20 cm<sup>3</sup> de muestra, pero como se usan 22 cm<sup>3</sup> y la evaluación se efectúa sobre 10 cm<sup>3</sup> de los 20 cm<sup>3</sup> de destilado recogido, estos corresponderán a 11 cm<sup>3</sup> de líquido en ensayo. Para calcular la cantidad de ácidos volátiles que existen en



mil cm<sup>3</sup> de muestra, será entonces necesario realizar el siguiente cálculo para expresarlos en ácido sulfúrico:

$$\frac{0,0049 \times 100 \times 1000}{11 \times 80} = 0,5568$$

igualmente, si se calcula la acidez volátil en ácido acético, el coeficiente calculado de acuerdo al autor será:

$$\frac{0,006 \times 100 \times 100}{80} = 0,75$$

pero que por las razones antes expuestas debiera ser calculado como sigue:

$$\frac{0,006 \times 100 \times 1000}{11 \times 80} = 0,6818$$

factor que como vemos resulta menor que el dado por el autor y al que en parte podemos atribuir los resultados elevados que se obtienen en la ejecución de este método.

Los resultados que hemos obtenido por extracción eterea, son siempre bajos.

Siguiendo el método oficial argentino, por evaporaciones sucesivas, la separación del ácido acético es total.

Las conclusiones ha que hemos llegado, con el vino artificial preparado, son las mismas y con ello vemos que los taninos ni la glicerina dificultan la separación la separación de ácido acético.

Dejamos constancia que hemos actuado sobre una solución recientemente preparada.

#### ENSAYOS DE CONTRALOR SOBRE DILUCIONES DE ACIDO BUTIRICO

Siendo el ácido butírico uno de los componentes de los ácidos

volátiles del vino atacado por fermentos butíricos, también efectuamos algunos ensayos con una solución hidroalcohólica del mismo.

T A B L A N° 30

SOLUCION HIDROALCOHOLICA (10%) de ácido butírico al 1,08 g. por mil  
cm<sup>3</sup> en ácido acético

Métodos empleados	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total
A. Directo por destilación 1. Blarez	100	1,75	1,05	1,08
	50	0,05	0,03	
2. Cazenave	100	1,75	1,05 0,03	1,08
	50	0,05		
3. Costa modificado	300	8,6		1,032
4. Pasteur-Guyon	20	1,45	0,87	1,08
	20	0,20	0,12	
	20	0,05	0,03	
	20	0,05	0,03	
	20	0,05	0,03	
5. Duclaux	50	3,5		1,3125
6. Malvezin	20	1,85		1,3875
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas Met. Of. Arg.		0,777		1,0662

En 150 cm<sup>3</sup> de destilado obtenido por el método Blarez y el método de Cazenave ha sido arrastrado totalmente el ácido butírico y al mismo resultado se ha llegado recogiendo 100 cm<sup>3</sup> de destilación obtenidos por el método Pasteur - Gayon. El arrastre por la modificación de Costa (D) no ha sido total, habiendo una diferencia de 0,048 a por mil cm<sup>3</sup>. En cambio aplicando los coeficientes dados para el método Duclaux y Malvezin, los resultados obtenidos son elevados, excediendo los límites que se establecieron en la Convención Internacional reunida en Roma que es de 0,2 cm<sup>3</sup> por litro.

Siguiendo el método oficial argentino parecerían quedar retenidos trazos de ácido butírico. Nuestra opinión al respecto es que ese pequeño consumo de álcali ( 1 gota Ca. (OH)<sub>2</sub> título 1cm<sup>3</sup> = 0,0028 de ácido acético) se requieren para el viraje de la fenolftaleína.

#### IMPORTANCIA DEL ACIDO LACTICO EN LA EVALUACION DE LA ACIDEZ VOLATIL

Después de los trabajos de Kunz (141), Möslinger (142), Partheil (143), Rösler (144), Sostegni y Prandi (145), Paris (146), Baragiola y Godet (147), Mensio y Garino - Carina (148), Laborde (149), M. G. de Astis (150), Ferré (151), Hughes y Chevalier (152) y Velazquez (153), se ha llegado a la conclusión que el ácido láctico es un componente constante en todos los vinos.

Por otra parte, por experiencias de Müller (154), Partheil (143), Utz (155), Windisch y Roettgen (156), Mme Lamberti (157), Semichon y Flanzky (139), Marcille (26), Paris (158), se ha puesto en evidencia la influencia más ó menos importante del arrastre del ácido

láctico en la determinación de la acidez volátil.

Semichon y Flanzky (139), concluyen después de un extenso trabajo experimental, que el arrastre del ácido láctico comprende de 0,018 - 0,046 por ciento de la acidez volátil calculada en ácido sulfúrico en las mejores condiciones operatorias. En estos casos se debe determinar por oxidación oxicrómica este ácido, para restarlo de la acidez volátil.

Ponces, Diacon y Jaulmes (159) opinan que estas son las cantidades máximas posibles que pueden ser arrastradas y que las cantidades son comparativamente mayores cuando la operación es conducida lentamente. Para evitar el pasaje de este ácido al destilado, proponen el empleo de una columna rectificadora con perlitas de vidrio y el uso de agua destilada adicionada de cloruro de sodio para elevar el punto de ebullición (generador de vapor), con el fin de hacer completo el arrastre del ácido acético, evitando por otra parte, recoger un volumen excesivo de destilado.

Marcille (26), aconseja para ello, el empleo de un tubo de Delattre.

Ferré y Archinard (160) confirman la opinion de Jaulmes en lo referente a que el arrastre del ácido láctico es mayor conduciendo la destilación lentamente y proponen un doble burbujeador para efectuar el lavado de los vapores cargado de ácidos volátiles y retener así el ácido láctico.

En nuestros ensayos hemos partido de soluciones acuosas e hidroalcohólicas de ácido láctico de distinta concentración, efectuando un estudio del arrastre del mismo siguiendo los distintos me-

todos empleados para las muestras de vino:

Para el título de la solución hemos seguido las técnicas siguientes:

a) METODO DIRECTO: La solución fue titulada en frío con solución de Na OH 0.1 N, en presencia de 2 gotas de solución de fenolftaleína. 1 cm<sup>3</sup> de Na OH 0.1 N equivalen a 0,009 g. de ácido láctico.

b) METODO INDIRECTO: (161). A una parte alícuota ó al total de la solución de ácido láctico, se le agrega un exceso en cantidad conocida de hidróxido alcalino 0.1N, se hierve durante 20 minutos y luego se titula la alcalinidad libre con SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> 0.1N. Por diferencia se obtiene la cantidad de Na OH 0.1N empleada para la evaluación del ácido láctico. Sean aquellas respectivamente n y n';

$(n - n') \times 0,009$  representará la cantidad de ácido láctico en gramos para la cantidad de solución empleada y que habrá que referirla 1000 cm<sup>3</sup> de solución.

A continuación transcribimos los datos obtenidos, detallando en cada caso la técnica seguida:

Preparamos una solución de ácido láctico (Schering) de densidad 1,21. Medimos 2 cm<sup>3</sup> de este ácido, 50 cm<sup>3</sup> de alcohol a 95% y llevamos a 500 cm<sup>3</sup> con agua destilada hervida en un matraz aforado.

TITULO DE LA SOLUCION. a) directo: 10 cm<sup>3</sup> de solución colocados en un frasco Erlenmeyer adicionados de 2 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína, fueron titulados con solución de Na OH 0.1 N.

Na OH 0.1N cm<sup>3</sup> gastados para la solución  $\underline{1} \approx 3,5$

$3,5 \times 0,009 \times 100 \approx 3,15$  g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido láctico.

b) TITULO INDIRECTO: Operamos sobre 10 cm<sup>3</sup> de solución, a la que agregamos 10 cm<sup>3</sup> de solución de Na OH 0.1 N colocados en un frasco Erlenmeyer. Agregamos 70 cm<sup>3</sup> de agua destilada hervida y llevamos a ebullición durante 20 minutos. Por retorno evaluamos el Na OH 0.1 N con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0.1 N en presencia de 2 gotas de solución de fenolftaleína.

cm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> 0.1N gastados para la solución  $\underline{1} = 4,75$

10 - 4,75 = 5,25 cm<sup>3</sup> Na OH 0.1N combinados.

5,25 X 0,009 X 100 = 4,725 g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido láctico.

Esta solución fué empleada para seguir los distintos métodos.

Sobre los distintos destilados obtenidos, hemos efectuado la reacción de Berg para la determinación cualitativa previa del ácido láctico.

" REACCION DE BERG.- Se introducen en tubo de ensayo, 10 cm<sup>3</sup> de reactivo de Berg, constituido por una solución de 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado, 2 gotas de cloruro férrico oficial y 100 cm<sup>3</sup> de agua; se agrega una gota de ácido láctico ó una solución del mismo y se observa que el líquido toma color amarillo bastante intenso, que los ácidos minerales destruyen."

Siendo positiva esta reacción y comprobado el arrastre del ácido láctico, procedemos a la determinación cuantitativa.

Interesándonos la proporción del ácido láctico que podría ser incluido en los ácidos volátiles, hemos considerado en las tablas, al mismo tiempo expresado en ácido acético.

T A B L A N° 31

1. SOLUCION HIDROALCOHOLICA DE ACIDO LACTICO AL 4,725 g. por mil cm<sup>3</sup>  
EN ACIDO LACTICO

T I T U L O I N D I R E C T O

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH 0.1 combinados.	Acido láctico arrastrado expresado en ácido acético g por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
a. Directos por destilación.				
1. Blarez.	100 50	1,1 0,3	0,66 0,18	0,84
2. Cazenave	100 50	0,38 0,55	0,228 0,33	0,554
3. Costa modificado.	300	1,4		0,168
4. Pasteur-Gayon.	140	0,53		0,318
5. Duclaux.	50	1,0		0,375
6. Malvezin.	20	0,1		0,075
b. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Met. of. arg.		2,85		1,710

T A B L A N º 32

2. SOLUCION HIDRO ALCOHOLICA DE ACIDO LACTICO AL 2,52 g. por mil cm<sup>3</sup>  
EN ACIDO LACTICO

T I T U L O D I R E C T O

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de Na OH 0.1 N combinados.	ácido láctico arrastrado expresados en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total
A. Directos por destilación				
1. Blarez.	100 50	0,666 0,35	0,3996 0,21	0,6096
2. Cazenave	100 50	0,466 0,50	0,2796 0,30	0,5796
3. Costa modificado	300	0,7		0,084
4. Pasteur-Gayon	120	0,109		0,0654
5. Duclaux	50	0,1875		0,0703
6. Malvezin	20	0,15		0,1125

NOTA.— Las cifras decimales obtenidas se deben a que habiendo usado 10 cm<sup>3</sup> del destilado (cada método), para la determinación cualitativa, para obtener el arrastre total del ácido láctico, ha sido necesario efectuar el cálculo para el destilado total.



T A B L A N° 33

SOLUCION HIDRO ALCOHOLICA (10%) DE ACIDO LACTICO AL 3,9375 g. por mil cm<sup>3</sup> EN ACIDO LACTICO (titulo indirecto)

Método empleado.	cm <sup>3</sup> de Destilado recogido	TITULO INDIRECTO			TITULO DIRECTO		
		cm <sup>3</sup> Na OH 0,1N combinados.	ácido láctico a rrastrado expreso por ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .		cm <sup>3</sup> Na OH 0,1N gastados	ácido láctico a rrastrado expreso en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total		parcial	total
A. Directo por destilación.							
1. Blarez.	100 50	0,5 0,3	0,3 0,18	0,48	0,15 0,05	0,09 0,03	0,12
2. Cazenave.	100 50	0,5 0,5	0,3 0,3	0,48	0,10 0,05	0,05 0,03	0,09
3. Costa modificado	300 50	1,65		0,198	1,0		0,12
4. Pasteur Gayon.	140	0,75		0,420	0,5		0,3
5. Duclaux.	50	0,7		0,2625	0,25		0,0937
6. Malvezin	20	0,35		0,2625	0,05		0,0375
B. Indirecto por evaporaciones sucesivas. Met. of. Arg.		A T = 4,375 A F = 3,75 A V = 0,625		0,375	A T = 3,500 A F = 2,575 A V = 0,925		0,555

T A B L A N º 34

SOLUCION HIDRO ALCOHOLICA (10°) DE ACIDO LACTICO al 4,77 g. por mil cm<sup>3</sup>  
ACIDO LACTICO (título indirecto)

Método empleado.	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	TITULO INDIRECTO			TITULO DIRECTO		
		cm <sup>3</sup> Na OH 0.1N combinados	ácido láctico arrastrado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup> de Na OH. 0.1N gastados.	ácido láctico arrastrado expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
			parcial	total		parcial	total
A. Directo por destilación							
1. Blarez.	100 50	1,0 0,8	0,6 0,48	1,08	0,1 0,1	0,06 0,06	0,12
2. Cazenave	100 50	0,8 0,3	0,48 0,18	0,66	0,1 0,1	0,06 0,06	0,12
3. Costa modificado	300	1,85		0,222	0,55		0,066
4. Pasteur - Gayon.	140	1,1		0,66	0,4		0,24
5. Duclaux	50	0,8		0,30	0,4		0,15
6. Malvezin	20	1,1		0,825	0,2		0,15

ENSAYO SOBRE UN VINO ARTIFICIAL CUYA COMPOSICION ES LA SIGUIENTE.

ácido tártrico	1,349 g.
ácido succínico	0,502 "
ácido cítrico	0,250 "
ácido málico	1,200 "
ácido tánico	0,502 "
* ácido láctico	0,702 "
CO <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	1,0 "
alcohól	50 cm <sup>3</sup>
glicerina	3,0 g.
agua destilada hervida	a 500 cm <sup>3</sup>

\* Preparamos una solución de ácido láctico al 7,02 g. por mil cm<sup>3</sup> (título indirecto), de la que tomamos 100 cm<sup>3</sup> y llevamos a 500 cm<sup>3</sup>.

T A B L A N.º 35.

VINO ARTIFICIAL CONTENIENDO 1,404 g. por mil DE ACIDO LACTICO

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	TITULO INDIRECTO			TITULO DIRECTO		
		cm <sup>3</sup> de Na OH. 0.1N combinados.	ácido láctico expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup> de Na OH. 0.1N. gastados.	ácido láctico arrastrado expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total		parcial	total
A. Directos por destilación.							
1. Blarez.	100 50	1,0 0,6	0,6 0,36	0,96	0,1 0,05	0,06 0,03	0,09
2. Cazenave	100 50	0,6 0,5	0,36 0,30	0,66	0,05 0,05	0,03 0,03	0,06
3. Costa modificado.	300	1,8		0,216	0,45		0,054
4. Pasteur-Gayon.	140	1,4		0,84	0,3		0,18
5. Duclaux	50	0,45		0,1937	0,1		0,0375
6. Malvezin	20	0,45		0,3375	0,05		0,0305
B. Indirecto por evaporación repetida. Met. of. arg					AT=8,25 AF=7,7 AV=0,525		0,315

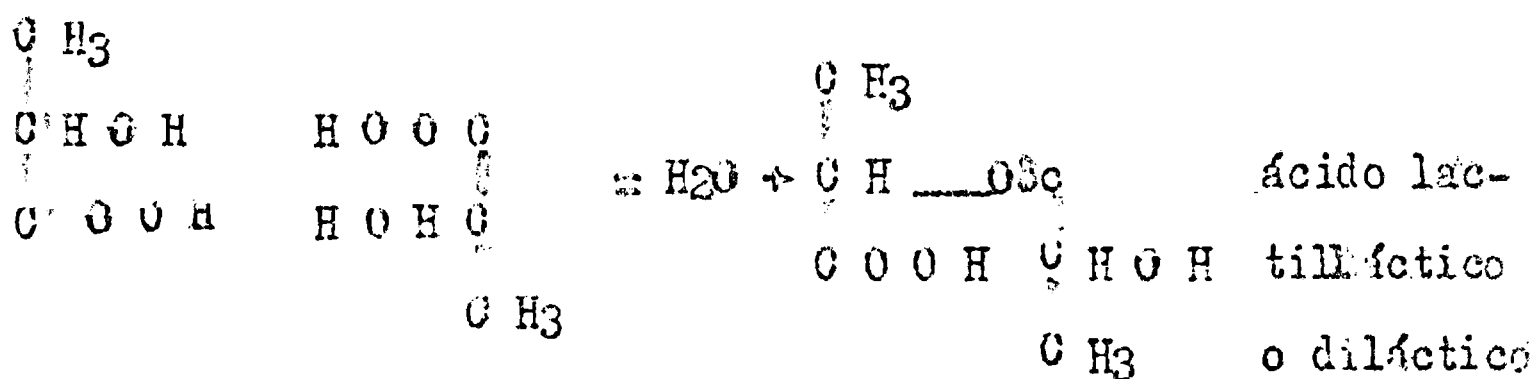
T A B L A N<sup>o</sup> 36

VINO ARTIFICIAL CONTENIENDO 1,704 g. por mil cm<sup>3</sup> de ACIDO LACTICO

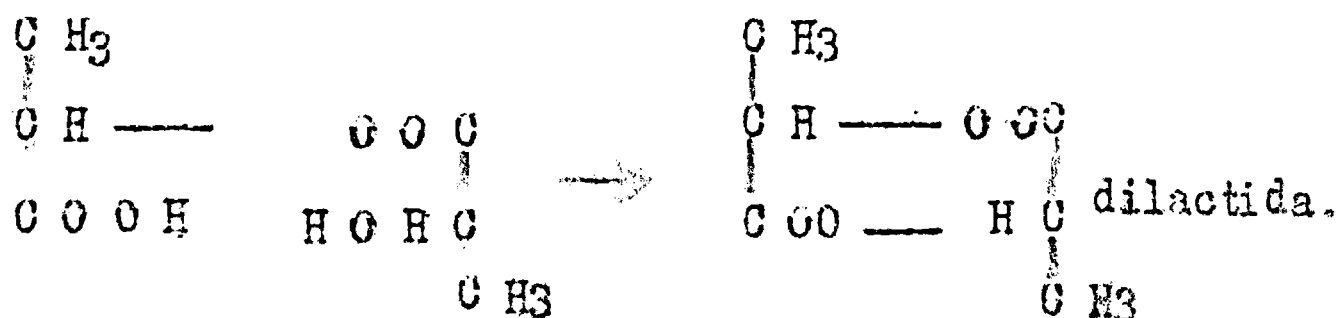
metodo empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	TITULO INDIRECTO			TITULO DIRECTO		
		cm <sup>3</sup> Na OH 0.1N combinados.	ácido láctico arrastrado expresada en ácido acético por g. por mil cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup> Na OH 0.1N combinados g. por mil cm <sup>3</sup>	ácido láctico arrastrado expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	
			parcial	total		parcial	total
1. Directo por destilación	100	0,55	0,33	0,50	0,05	0,03	0,06
1. Blarez.	50	0,95	0,57		0,05	0,03	
2. Cazenave	100	0,90	0,54		0,05	0,03	0,06
	50	0,70	0,42	0,92	0,05	0,03	
3. Costa modificado	300	0,75		0,09	0,30		0,035
4. Pasteur-Gayon.	120	1,45		0,87	0,30		0,12
5. Duclaux	50	1,0		0,375	0,15		0,05625
6. Malvezin	20	0,30		0,225	0,15		0,1125
B. Indirecto por evaporación repetida. Mét. of. arg.					A T. 8,225 A F. 7,6 A M. 625		0,375

queda demostrado el arrastre del ácido láctico; de una solución conteniendo 4,77 g. por mil cm<sup>3</sup> de este ácido se evalúan de 0,065 a 0,24 del mismo como ácidos volátiles, aunque la cantidad real que es arrastrado es mayor : de 0,222 a 0,65. En los métodos de determinación de la acidez volátil la titulación es efectuada directamente y procediendo así, sólo son evaluadas las funciones ácidas libres que no incluyen al total del ácido láctico por encontrarse este en parte formando compuestos llamados lactonas, que son necesarios necesarios hidrolizar para ser englobados en la titulación.

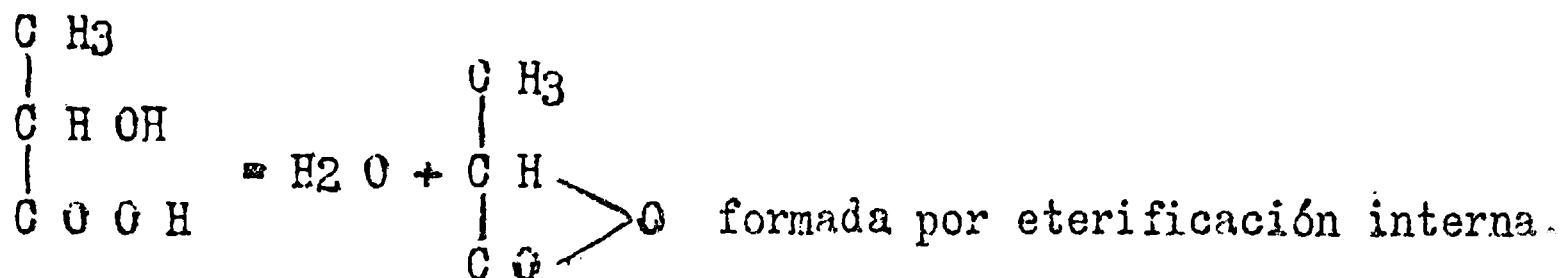
En las determinaciones cuantitativas del ácido láctico, hemos comprobado también que los datos obtenidos son muy distintos, según se practique la evaluación por el método directo ó indirecto, lo que se debe en opinión de varios autores (161) (162)(163) a la formación de ésteres internos que pueden referirse a los tres casos siguientes:



Este ester contiene aún una función ácida y una alcohólica libres que pueden combinarse entre ellas, siendo favorecida esta combinación por el calor, para dar por esterificación completa, una lactona interna llamada diláctica:



y esta combinación.:



Estas combinaciones son descompuestas llevándolas a ebullición con agua, con ácidos ó con álcali (164).\*

La destilación rápida ó lenta (temperatura más o menos elevada) a nuestro criterio tiene influencia, sobre la forma en que este sea arrastrado; luego, la evaluación que este comprenderá dentro de la acidez volátil, dependerá de que haya pasado este ácido como tal, ó como lactida.

Por otra parte la formación de lactidas facilita el arrastre del ácido láctico y como anteriormente expusimos el calor favorece la formación de las mismas; logicamente debemos inferir que la destilación rápida conduce a un arrastre mayor del ácido láctico, pero como este pasa como ester, la cantidad evaluada del mismo es menor que cuando la destilación se efectua lentamente, viniendo esta deducción a corroborar las conclusiones de autores, antes mencionados.

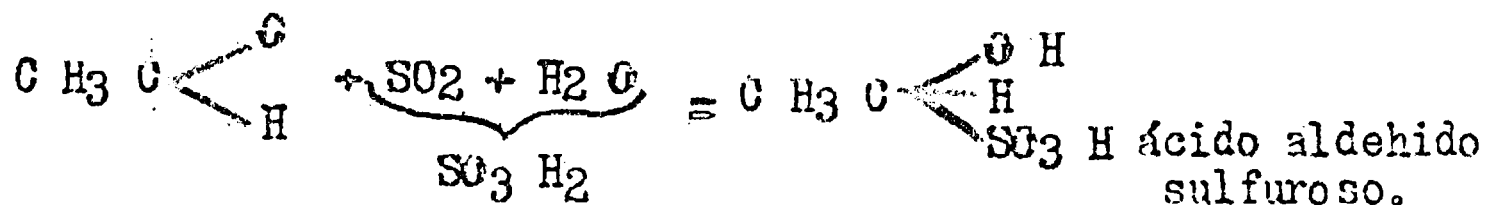
Por las tablas adjuntas se observa que la cantidad de ácido láctico evaluado como ácido acético comprende de 0,0375 a 0,15 en los métodos por destilación llegando a 0,3 en el método de Pasteur -Gayon y de 0,315 a 0,555 en los métodos por evaporación repetida.

IMPORTANCIA DEL ANHIDRIDO SULFUROSO EN LA EVALUACION DE LA ACIDEZ VOLATIL

Otro factor de error en la determinación de la acidez volátil es debida a la presencia del anhídrido sulfuroso, componente constante en los vinos, dado que su uso es lícito hasta ciertos límites con la finalidad de evitar fermentaciones anormales.

Numerosos trabajos han puesto en evidencia las anomalías que esta inclusión ocasiona en los métodos de determinación de la acidez volátil.

El SO<sub>2</sub> se encuentra en los vinos al estado libre y combinados con las aldehidas. Si consideramos la aldehida etílica esta combinación se efectúa según la siguiente ecuación:



Esta combinación sulfítica de la aldehida, se presenta como un compuesto monoácido, mientras que el SO<sub>2</sub> del cual proviene es biácido.

Cuando se efectúa la determinación de la acidez volátil, juntamente con los ácidos orgánicos se determina el total del SO<sub>2</sub> que pudiera existir libre y la mitad del combinado; en las determinaciones iodométricas, en cambio, se evalúa el total del SO<sub>2</sub> libre y combinado.

Marcille (165) propuso primeramente determinar la acidez vo-



látil por diferencia entre la acidez total y la acidez fija. El  $\text{SO}_2$  libre lo determinaba por el aumento de la acidez total después de oxidarlo por medio de solución de iodo. Aparte determinaba el  $\text{SO}_2$  combinado.

Por diversas experiencias por él realizadas, llega a la conclusión que en la titulación acidimétrica son incluidos los  $\frac{7}{10}$  del  $\text{SO}_2$  combinado y no la mitad como de la ecuación anterior se deduce.

La corrección de la acidez volátil la efectuaba restando a ella, la cantidad correspondiente al total del anhídrido sulfuroso oxidable y los  $\frac{7}{10}$  del combinado. Esta corrección fué por él mismo modificada (166), efectuando la determinación del  $\text{SO}_2$  por iodometría; evalúa el  $\text{SO}_2$  total y el libre y por diferencia obtiene el  $\text{SO}_2$  combinados.

Expresa la acidez volátil en ácido sulfúrico y para poder efectuar la corrección, reduce la cantidad de anhídrido sulfuroso expresado como tal a ácido sulfúrico, multiplicando por 1,53, que es la relación entre ambos  $\frac{\text{SO}_2}{\frac{\text{SO}_4 \text{ H}_2}{2}} = \frac{64}{49}$  (para el  $\text{SO}_2$  total) y para el anhídrido sulfuroso combinado, multiplicando por 1,08 ya que se evalúan los  $\frac{7}{10}$  del mismo en la determinación acidimétrica de la acidez volátil. Restando la suma de ambos a los gramos de ácidos volátiles expresados en ácido sulfúrico y por mil  $\text{cm}^3$ , obtiene la acidez real.

Los coeficientes antes mencionados los modifica a posteriori de numerosas experiencias aparecidas en algunas publicaciones (167)

(26). Para el  $\text{SO}_2$  combinado dá los coeficientes 1, luego 0,8 y posteriormente 0,765 que representa este último, la mitad del  $\text{SO}_2$  combinado. Propone finalmente la siguiente técnica para la evaluación de la acidez volátil corregida (167) y aconseja emplear el Aparato de Cazenave-Ferré con dimensiones establecidas y fijas (26):

El líquido destilado que contiene los ácidos volátiles, se coloca en un frasco cónico de 250 - 300  $\text{cm}^3$  y se determina la acidez en presencia de indicador fenolftaleína hasta muy ligero tinte rosado. Acidifica con algunas gotas de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  diluido 1:5, agrega la solución de engrudo de almidón y determina el  $\text{SO}_2$  libre con una solución de iodo titulada. El contenido del frasco es entonces alcalinizado netamente con soda cáustica luego calienta durante 5 minutos a ebullición; enfría, acidifica nuevamente, practica la titulación del  $\text{SO}_2$  que podría encontrarse combinado por iodometría.

Jaulmes (168), comentando prolijamente el método de Marcille, lo encuentra poco práctico por su larga duración, por requerir el calentamiento y enfriamiento de una masa líquida importante. Es por esto que aconseja seguir la siguiente técnica: inmediatamente después de la evaluación de los ácidos volátiles y del  $\text{SO}_2$  libre, se agrega una cantidad de hidróxido de sodio suficiente para neutralizar aproximadamente la acidez sulfúrica ó clorhídrica agregada para el título del  $\text{SO}_2$  libre. Se vierten entonces 20  $\text{cm}^3$  de solución saturada de borax para llevar la solución a  $\text{pH} \approx 9,5$  y se agrega finalmente solución titulada de iodo, hasta recoloración del engrudo de almidón.

Siendo  $N$  los  $\text{cm}^3$  de solución alcalina 0.1  $N$  requeridos pa-

ra neutralizar la acidez del destilado, y,  $n$  y  $n'$  los  $\text{cm}^3$  de solución de 1 0.1N gastados para la saturación del  $\text{SO}_2$  libre y combinados respectivamente, la acidez volátil real estará dada por la fórmula;

$$\left[ N - \left( n + \frac{n'}{2} \right) \right] 0,0049 \text{ expresada en ácido sulfúrico.}$$

$$\left[ N - \left( n + \frac{n'}{2} \right) \right] 0,006 \quad " \quad " \quad " \quad \text{acético.}$$

correspondientes a la cantidad de muestra analizada.

En este caso no se elimina ni el alcohol ni el aldehído, pero según el autor, no tiene influencia porque para ser oxidados en menos de 5 minutos, que es lo que dura la titulación, estos requieren un medio cuyo pH sea 11,5.

Mestres Artigas y Camplonch (169) proponen un método al que denominan E.V.E. que consiste en preparar tres destilados por el método Mathieus; en cada uno de ellos determinan separadamente la acidez volátil total, el  $\text{SO}_2$  libre y el  $\text{SO}_2$  total, Por diferencia entre el anhídrido sulfuroso total y libres, obtienen el combinado. Restan de la acidez volátil total la suma del  $\text{SO}_2$  libre más la mitad del combinado.

Bertin (170) prefiere otro procedimiento, que consiste en desulfitar a los vinos antes de determinar la acidez volátil. Para ello calienta al vino colocado en un balón provisto de un refrigerante a reflujo. Las trazas de  $\text{SO}_2$  que no se pueden eliminar son oxidadas con 1  $\text{cm}^3$  de agua oxigenada antes de que cese la ebullición.

Marcille (167) encuentra que este desulfitage sólo se con

sigue con una hora de calentamiento, pero que aún prolongándolo hasta cinco horas, el tenor en ácidos volátiles no se modifica.

Semichon y Flanzky (139) describen el siguiente método de determinación de acidez volátil:

50 cm<sup>3</sup> de vino se saturan con cal y se concentran a la mitad de su volumen para eliminar el alcohol. Después de enfriado el líquido se acidifica con una solución concentrada de ácido tártrico destinado a poner en libertad los ácidos libres y combinados. Se deja en reposo durante una hora y se filtra; se lava cuatro veces con 5 cm<sup>3</sup> de agua destilada hervida. El conjunto se recoge en un balón aforado de 50 cm<sup>3</sup> y completa a este volumen. Se agita y separan 10 cm<sup>3</sup> que corresponden a 10 cm<sup>3</sup> de vino. Estos 10 cm<sup>3</sup> se someten al arrastre por vapor de agua siguiendo el método Blarez ó el de Ferré, teniendo cuidado de no dejar el nivel del líquido en el balón y se destila hasta que 50 cm<sup>3</sup> de líquido condensado no tengan vestigios de acidez al tornasol. El destilado será titulado por el método "etalon" ó por el agua de cal, sirviéndose del tornasol como indicador previa eliminación del CO<sub>2</sub>, llevándolo un instante al baño maría. Si contiene SO<sub>2</sub> se extrae una porción del destilado saturado de cal, se agregan unas gotas de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y una gota de engrudo de almidón. Se titula con solución de I N/50. Expresado en ácido sulfúrico, se resta de la acidez volátil, también expresada en ácido sulfúrico.

Fabre y Bremond (171) efectúan la corrección en la siguiente manera: determinan la acidez volátil total en el destilado obtenido por el método Déniges - Cazenave ó el método Mathieus. Sea N el número

de  $\text{cm}^3$  de solución alcalina 0.1 N consumidos. Neutralizan y agregan 2 gotas de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  al 10 % más 1  $\text{cm}^3$  de engrudo de almidón y titulan con solución de I 0.1 N. Sea  $n'$  los  $\text{cm}^3$  de solución de I. 0,1 N requeridos.

$\left( \frac{11}{10} n - n' \right) \times 0,49$  respresenta la acidez volátil expresada en ácido sulfúrico.

Garino y Canina (172) también creen importante el error debido al  $\text{SO}_2$ , por lo que aconsejan deducirlo y para ello lo determinan como  $\text{SO}_4 \text{Ba}$  después de oxidación.

Ferazzo y Arbecchi (173) cuando se sigue el procedimiento Cazenave para evitar esta causa de error, aconsejan oxidar el  $\text{SO}_2$  en presencia de engrudo de almidón con solución de I N/5 hasta coloración azul, evitando un exceso.

Estalella (174) observando que algunos destilados en lugar de decolorarse con el tiempo (como generalmente sucede), se intensificaba su coloración, estudió las causas de tal fenómeno y lo explicó en la siguiente forma; En los vinos con excesiva cantidad de aldehídos, el  $\text{SO}_2$  saturado con los alcalis formando sulfitos ( en el caso de emplear Na OH para la determinación de la acidez volátil  $\text{SO}_3 \text{Na}_2$ ), se combinan con aquellos en presencia de agua, según la siguiente ecuación



El Na OH formando intensifica la coloración.

Esta reacción le indujo a proponer un método (175) de eva-

luación de la acidez volátil. Obtiene dos destilados por el método Mathieu de 24 cm<sup>3</sup> cada uno, se pasan ambos a un matraz aforado de 50 cm<sup>3</sup> completando este volumen con agua destilada y agitando perfectamente.

De los 50 cm<sup>3</sup>, separa en dos vasos distintos 20 cm<sup>3</sup>; procedé a valorar la acidez de una muestra entibiada y previa adición de algunas gotas de formol (M cm<sup>3</sup>) y la de otra en frío y sin adición de alguna (N cm<sup>3</sup>). Calcula la acidez orgánica por la siguiente igualdad:

$$A = 2 M - N$$

se multiplica este resultado por 1,25 para referirlo a un solo destilado, ó sea a la mitad de los 50 cm<sup>3</sup>. Emplea NaOH N/49.

Peynaud (176) ha dado un método de corrección de la acidez volátil considerando la influencia del SO<sub>2</sub>.

El modo operatorio recomendado es el siguiente: 25 cm<sup>3</sup> de vino cuyo SO<sub>2</sub> ha sido eliminado al vacío, son neutralizados hasta viraje de la fenolftaleína con una solución saturada de Ba (OH)<sub>2</sub>.

Esta solución se va agregando cada 5 minutos por pequeñas cantidades tratando de no pasar el viraje de la fenolftaleína y no prolongando el reposo más de 15 minutos la coloración rosada va desapareciendo por descomposición de las combinaciones sulfíticas, en anhídrido sulfuroso libre.

Después del tiempo indicado se completa exactamente al volumen de 50 cm<sup>3</sup> con agua destilada operando en un balón aforado. Se filtran rápidamente. A 40 cm<sup>3</sup> del filtrado correspondiente a 20 cm<sup>3</sup> de vino, se adicionan 15 cm<sup>3</sup> de una solución de ácido tártrico

al 3 %; se destila y recogen 50 cm<sup>3</sup> de destilado, titulándose la acidez, que corresponde a los 8/10 de los ácidos volátiles de la muestra.

La pequeña cantidad de SO<sub>2</sub> combinado al acetaldehído que queda en el destilado, es de inmediato determinado por solución de iodo titulada, después que se tiene un medio de pH 9,0 aproximadamente (color rosa en presencia de fenolftaleína). Para ello se acidifica con 2 - 3 gotas de SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> diluido al tercio y recolora el líquido con una solución saturada de borax. Se deduce de la cifra de la acidez referida a mil cm<sup>3</sup>, la mitad del SO<sub>2</sub> expresado en miliequivalentes por litro.

El Ba (OH)<sub>2</sub> al mismo tiempo que precipita al anhídrido sulfuroso, elimina la mitad de O<sub>2</sub> (pH 8,5).

En los métodos indirectos de evaluación de la acidez volátil la corrección correspondiente al SO<sub>2</sub> libre y combinado debe efectuarse previa determinación de los mismos sobre el vino directamente; debido a la coloración que ellos poseen, se tiene dificultad en la apreciación del final de la reacción (aparición del color del yoduro de almidón en las determinaciones del SO<sub>2</sub> por iodometría).

Ello ha dado lugar a la proposición de numerosos métodos y modificaciones de los mismos: Kippert (177), Haas (178), Marcille (179), Martini y Nourison (180), Benvegnin y Capt (181), Bougault (182), Coppetti (183), Woidich (184), Photiadis (185), Dubaquie (186), Levy (187), Alvarez - Ghelle (188), Mathieu (189), Monimart (190), Ferré (191), Método de la Comisión de Análisis del Instituto de Brewing (192), Douzard (193), Fischer y Kretzschmar (194), sulfo enobarómetro de

Duyardin (195), micrométodo de Sumleaum y Ghimicescu (196).

METODO OFICIAL ARGENTINO (197)

Anhídrido sulfuroso libre.

En un matraz de cuello largo y de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad se colocan 50 cm<sup>3</sup> de vino que se hacen caer de una pipeta cuya extremidad se mantendrá muy cerca del fondo. Se agregan 5 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1:3) y 3 cm<sup>3</sup> de engrudo de almidón al 2 %. Se vierte enseguida por medio de una bureta graduada y agitando continuamente una solución N/50 de iodo, procurando que la operación sea rápida. Esta se dará por terminada cuando se tenga una coloración azul que persiste a pesar de la agitación del líquido.

El número de cm<sup>3</sup> de solución N/50 de iodo empleado, multiplicado por el factor 12,8 dará en miligramos la cantidad de SO<sub>2</sub> libre existente en un litro de vino.

ANEIDRIDO SULFUROSO TOTAL:

En un balón de 200 cm<sup>3</sup> se introducen 25 cm<sup>3</sup> de una solución normal de K OH y 50 cm<sup>3</sup> de vino. Durante la introducción de este último, la extremidad de pipeta debe estar sumergida en la solución alcalina. Se deja actuar la potasa sobre el vino durante 15 minutos, se agregan 10 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1:3) y 3 cm<sup>3</sup> de engrudo de almidón al 2 %, después de lo cual se titulará con iodo N/50 en la misma forma indicada para la operación anterior.

Multiplicando por el factor 12,8 el número de cm<sup>3</sup> de la solución de iodo empleada, se tendrá expresada en miligramos, la cantidad de SO<sub>2</sub> total que contiene un litro de vino.



Anhidrido sulfuroso combinado, la proporción del  $\text{SO}_2$  combinado se obtendrá, restando el  $\text{SO}_2$  libre del total.

### VINOS TINTOS

Se determina el  $\text{SO}_2$  total por medio del procedimiento siguiente:

Se colocan  $100 \text{ cm}^3$  de vino en un balón unido a un refrigerante por una parte y por la otra con un productor de  $\text{CO}_2$ . Se hace pasar una corriente de dicho gas hasta conseguir una regularidad casi completa en el desprendimiento, después de la cual se agrega  $1 \text{ cm}^3$  de solución concentrada de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  y se somete a una destilación prolongada, recibiendo el producto destilado en un vaso que contengan  $30 \text{ cm}^3$  de lodo N/50 y  $30 \text{ cm}^3$  de agua destilada.

Cuando ha destilado más de la mitad del líquido se dará por terminada la operación.

Por medio del  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{ Na}_2$  N/50 se titula el exceso de lodo restando de 30, el número de  $\text{cm}^3$  que se han empleado de la solución de  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{ Na}_2$  y se tendrá una cifra que multiplicada por el factor 12,8 expresará en miligramos, la cantidad de  $\text{SO}_2$  total por litro.

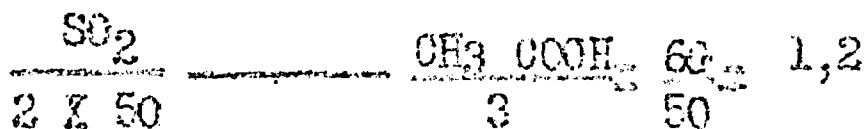
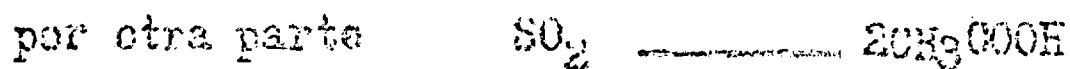
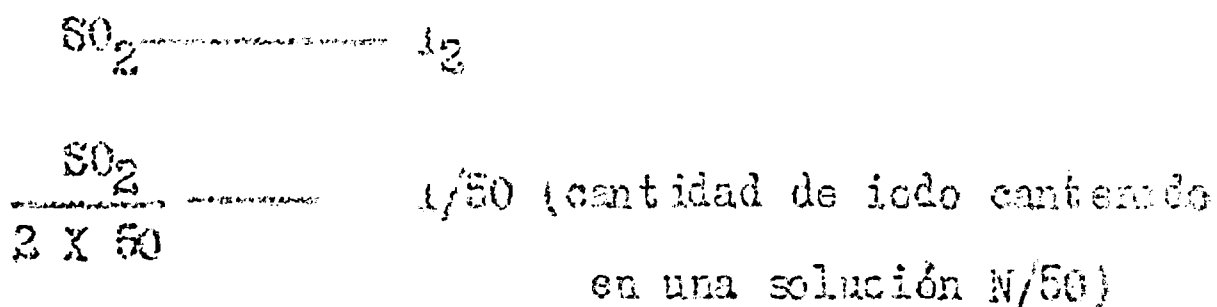
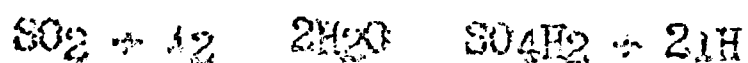
Hemos practicado diversos ensayos, para establecer en qué grado es de importancia este factor.

Para la determinación de la acidez volátil seguimos los métodos antes mencionados y la evaluación del  $\text{SO}_2$  la efectuamos siguiendo las técnicas de Marcille (167) Jaulmes (168) (sobre el destilado) y el método oficial argentino (sobre muestra).

Comparativamente hemos determinado la acidez volátil corre-

gida según la técnica de Feynaud (176), cuyo modo operatorio hemos detallado.

La corrección correspondiente al SO<sub>2</sub> libre y combinado la hemos efectuado calculando a éste directamente como ácido acético basámonos en la siguiente reacción:



Luego, cada cm<sup>3</sup> de la solución de iodo N/50 (consumida para el SO<sub>2</sub>), equivaldrá a 0,0012 g. en ácido acético.

Hemos aplicado la siguiente fórmula de corrección:

ACIDEZ VOLATIL REAL = N - (S + S') donde N representa la acidez volátil y S y S' el SO<sub>2</sub> libre y combinado respectivamente expresados en ácido acético gramos por mil cm<sup>3</sup>.

MUESTRA Nº 1

Determinamos la acidez volátil, el SO<sub>2</sub> libre y el SO<sub>2</sub> combinado según la técnica del método oficial argentino para cada una de

estas determinaciones.

Los resultados los expresamos en gramos de ácido acético por mil cm<sup>3</sup>.

ACIDEZ VOLATIL EXPRESADA EN ACIDO ACETICO	1,23	g. por mil cm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub> libre	" "	0,0144" " "
SO <sub>2</sub> combinado	" " "	0,24

ACIDEZ VOLATIL REAL = 1,23 (0,0144 + 0,12) = 1,0956 g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL RECOGIDA SEGUN LA TECNICA DE PEYNAUD

cm <sup>3</sup> Na OH 0.1N consumidos para los ácidos volátiles	1,85
acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	0,6937
SO <sub>2</sub> combinado	" " " " 0,048

ACIDEZ VOLATIL REAL = 0,6937 - 0,048 = 0,6457

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE MARCILLE.

T A B L A N º 3 º

M U E S T R A N º 1

Método empleado	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	cm <sup>3</sup> de sol. 1 N/50 gastados		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	SO <sub>2</sub> combinado en CH <sub>3</sub> COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	ACIDEZ VOLATIL REAL expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .
		SO <sub>2</sub> libre	SO <sub>2</sub> combinado.			
1. Blarez	0,3	1,8	0,4	0,216	0,048	0,660
2. Cazenave.	0,34	0,9	0,5	0,108	0,072	0,696
3. Costa modificado	0,744	2,6	2,4	0,0624	0,0576	0,6864
4. Pasteur Gayon	0,93	0,6	0,2	0,072	0,024	0,846
5. Duclaux	0,825	1,8	1,4	0,108	0,084	0,675
6. Malvezin	0,7875	0,9	1,3	0,0981	0,1962	0,5763

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE JAUQUES

T A B L A N° 38

M U S T R A N° 1

Método empleado	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	cm <sup>3</sup> de sol. N/50 g. azúcar		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	SO <sub>2</sub> combinado expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	ACIDEZ VOLÁTIL CORREGIDA expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .
		SO <sub>2</sub> libre.	SO <sub>2</sub> combinado.			
1. Blarez	0,9	1,5	2,0	0,216	0,24	0,504
2. Gaxenave	0,84	0,9	2,2	0,108	0,144	0,650
3. Costa modificado	0,744	2,6	2,2	0,0624	0,078	0,6426
4. Pasteur Gayon	0,93	0,5	2,0	0,072	0,12	0,788
5. Declaux	0,825	1,8	2,2	0,108	0,132	0,651
6. Melvezin	0,7875	0,9	2,2	0,0981	0,2398	0,4945

M U E S T R A N° 12

METODO OFICIAL ARGENTINO

Acidez volátil expresada en ácido acético	1,53	g. por mil cm <sup>3</sup> .
SO <sub>2</sub> libre	0,096	" " " "
SO <sub>2</sub> combinado	0,48	" " " "

ACIDEZ VOLATIL REAL  $1,53 - (0,096 + 0,24) = 1,194$  g. por mil cm<sup>3</sup>  
en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE PEYNAUD

cm <sup>3</sup> de Na OH 0,1 N consumidos para los ácidos volátiles	2,7
acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	1,0125
SO <sub>2</sub> combinado	0,0330

ACIDEZ VOLATIL REAL  $1,0125 - 0,0165 = 0,9860$  g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE MARCILLE

T A B L A N° 39

M U E S T R A N° 2

Método empleado	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> de sol 1 N/50 gastados		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	SO <sub>2</sub> comb. expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup> .	ACIDEZ VOLATIL REAL expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>
		SO <sub>2</sub> libre.	SO <sub>2</sub> combinado.			
1. Blarez.	1,2	2,05	0,4	0,246	0,048	0,930
2. Cazenave	1,32	1,05	2,3	0,18	0,276	1,002
3. Costa modificado	1,296	6,7	8,1	0,1608	0,1944	1,038
4. Pasteur. Gayon	1,32	1,2	1,0	0,144	0,12	1,116
5. Duclaux	1,125	2,0	1,6	0,12	0,096	0,957
6. Malvezin	1,275	0,8	2,15	0,0872	0,2344	1,0706

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE JAULMES

T A B L A    Nº 40

M U E S T R A    Nº 2

Método empleado	acidez vola- til expresa- da en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> de sol 1 N/50 gastados		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> - COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> con- binado expresa- do en CH <sub>3</sub> - COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	ACIDEZ VO- LATIL REAL expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>
		SO <sub>2</sub> libre	SO <sub>2</sub> con- binado			
1. Blarez	1,2	2,05	1,2	0,246	0,144	0,882
2. Cazenave	1,32	1,5	3,0	0,18	0,36	0,98
3. Costa modificado	1,396	6,7	9,0	0,1608	0,18	1,0272
4. Pasteur Gayon	1,32	1,2	4,2	0,144	0,504	0,934
5. Duclaux	1,125	2,0	1,8	0,12	0,108	0,951
6. Malvezin	1,275	0,8	2,65	0,0872	0,2888	1,0434



MUESTRA Nº 3

METODO OFICIAL ARGENTINO

Acidez volátil expresada en ácido acético	1,05 g. por mil cm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub> libre	0,060" " " "
SO <sub>2</sub> combinado	0,078" " " "

ACIDEZ VOLATIL REAL =  $1,05 - (0,060 + 0,039) = 0,954$  g. por mil en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE PEYNAVD

cm<sup>3</sup> de Na OH 0.1 N consumidos para los ácidos volátiles 2,2 ml

acidez volátil expresada en ácido acético	g. por mil cm <sup>3</sup>	0,825
SO <sub>2</sub> combinado	" " " " " " " "	0,048

ACIDEZ VOLATIL REAL =  $0,825 - 0,024 = 0,801$  g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDO POR LA TECNICA DE MARCILLE

T A B L A N° 41

Muestra N° 3

Método empleado.	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> de sol. 10 N/50 gastados.		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> combinado expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	Acidez volátil real expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>
		SO <sub>2</sub> libre	SO <sub>2</sub> combinado			
1. Blarez	1,02	0,7	0,8	0,084	0,096	0,888
2. Cazenave	1,05	0,9	0,5	0,108	0,060	0,912
3. Costa modificado	0,972	1,4	5,6	0,0336	0,1344	0,8712
4. Pasteur-Gayon	1,11	1,0	0,6	0,12	0,072	0,954
5. Duclaux	1,0125	0,25	1,25	0,015	0,078	0,9585
6. Malvezin	1,0875	0,25	0,85	0,02725	0,09265	1,0145

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDO SEGUN LA TECNICA DE JAULMES

T A B L A N° 42

Muestra N° 3

Método empleado	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	cm <sup>3</sup> de sol. Iodo N/50 gastados		SO <sub>2</sub> libre expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> combinado expresado en CH <sub>3</sub> -COOH g. por mil cm <sup>3</sup>	Acidez volátil real expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>
		SO <sub>2</sub> libre	SO <sub>2</sub> combinado.			
1. Blarez	1,02	0,7	1,0	0,084	0,12	0,876
2. Cazenave	1,05	0,9	1,0	0,108	0,12	0,892
3. Costa modificado	0,972	1,4	6,0	0,0336	0,144	0,8662
4. Pasteur-Gayon	1,11	1,0	1,0	0,12	0,12	0,93
5. Ducloux	1,0125	0,25	2,4	0,015	0,144	0,9255
6. Malvezin	1,0875	0,25	1,3	0,015	0,01417	0,9894

M U E S T R A    N<sup>o</sup> 4

METODO OFICIAL ARGENTINO

Acidez volátil expresada en ácido acético	38,73	g. por mil cm <sup>3</sup> .
SO <sub>2</sub> libre	0,0048	" " "
SO <sub>2</sub> combinado	0,0024	" " "

ACIDEZ VOLÁTIL REAL = 38,73 - (0,0048 - 0,0012) = 38,724 g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

ACIDEZ VOLÁTIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE PEYNAVD

cm<sup>3</sup> Na OH 0.1 consumidos para los ácidos volátiles 128

Acidez volátil expresada en ácido acético	g. por mil cm <sup>3</sup>	48,00
SO <sub>2</sub> combinado	" " " " " " " "	0,054

ACIDEZ VOLÁTIL REAL = 48,00 - 0,027 = 47,973 g. por mil cm<sup>3</sup> en ácido acético.

ACIDEZ VOLATIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE MARCILLE

T A B L A N° 43

MUESTRA N° 4

Método empleado	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	cm <sup>3</sup> de sol. todo N/50 gastados		SO <sub>2</sub> expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		Acidez volátil real expresado en ácido acético en g. por mil cm <sup>3</sup>
		SO <sub>2</sub> Libre	SO <sub>2</sub> combinado	Libre	Combinado	
1. Blarez	38,67	0,2	0,6	0,024	0,072	38,61
2. Cazenave	38,64	0,2	0,2	0,024	0,024	38,604
3. Pasteur-Gayon	38,7	0,2	0,2	0,024	0,024	38,664
4. Duclaux	39,375	0,2	0,2	0,012	0,012	39,357
5. Malvezin	46,65	0,2	0,2	0,0258	0,0218	46,5173

ACIDEZ VOLÁTIL CORREGIDA SEGUN LA TECNICA DE JAULMES

T A B L A N° 44

Muestra N° 4

Método empleado	Acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> de sol. iodo N/50 gastados.		SO <sub>2</sub> expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .		Acidez volátil real expresada en ácido acético en g. por mil cm <sup>3</sup> .
		SO <sub>2</sub> lib.	SO <sub>2</sub> combinado.	libre	combinado	
1. Blarez	38,67	0,2	0,8	0,024	0,096	38,598
2. Cazenave	38,64	0,2	0,6	0,024	0,072	38,58
3. Pasteur Gayon.	38,7	0,2	0,6	0,024	0,072	38,64
4. Duclaux	39,375	0,2	0,8	0,012	0,048	39,339
5. Malvezin	46,65	0,2	0,6	0,0218	0,0654	46,590

En las tablas adjuntas se observa que los valores encontrados para el SO<sub>2</sub> combinado son distintos según se adopte para esta evaluación la técnica de Marcille ó la de Jaulmes.

Esta diferencia la atribuimos a que en la técnica de Jaulmes la determinación del SO<sub>2</sub> combinado se efectúa en medio alcalino (pH = 9,5) y habiendo empleado en la evaluación de los ácidos volátiles la fenolftaleína como indicador, ésta se combina con el iodo para formar tetraiodo-fenolftaleína (198).

En un ensayo en blanco corroboramos tal hecho: 2 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1 %, más 20 cm<sup>3</sup> de solución saturada de borax en presencia de 1 cm<sup>3</sup> de engrudo de almidón requirieron 0,35 cm<sup>3</sup> de solución de 1 N/50.

Por otra parte la observación de la coloración propia del iodo de almidón en la evaluación del SO<sub>2</sub> siguiendo la técnica de Jaulmes, es dificultosa debido a la coloración azul de la tetraiodo-fenolftaleína.

A posteriori de las determinaciones del SO<sub>2</sub> combinado por la técnica de Jaulmes, en la cual habíamos empleado fenolftaleína, encontramos en una errata (199) las siguientes palabras..... en lugar de "El destilado es adicionado de 2 gotas de fenolftaleína "leer" es adicionado de 3 - 4 gotas de Naranja Poirrier.....".

Los indicadores designados con el nombre de Naranja Poirrier, corresponden a las Tropeolinas y no especificándose a cual a ellas se refiere (0,00,000) deberíamos remitirnos al autor.

Según las tablas anteriores la influencia del SO<sub>2</sub> es consi-

derable, pues llega a aumentar la acidez volátil en 0,3 gramos por mil  $\text{cm}^3$  y esto podría ocasionar el rechazo de algunas muestras de vinos cuando se hallan cerca del límite de tolerancia.

Vemos además que las diferencias debidas a la aplicación de los distintos métodos son menores, cuando se les resta la acidez correspondiente al  $\text{SO}_2$ . Los valores obtenidos en los métodos Blarez, Cazenave y Costa son mas aproximados cuando se descuenta esta influencia como puede observarse también en los gráficos NO 4,5,6 y 7 que adjuntamos.

Estos ensayos nos permiten también expresar que la destilación del  $\text{SO}_2$  no es constante para los diferentes métodos. En aquellos métodos que emplean el arrastre por vapor de agua para la separación de los ácidos volátiles, la corrección de la acidez volátil debe efectuarse luego determinando el  $\text{SO}_2$  en el destilado.

La técnica de Peynaud para la determinación de la acidez volátil corregida nos ha dado datos muy aproximados a los dados por los métodos: Blarez, Cazenave y Costa modificado, después de efectuar en estos la corrección correspondiente al  $\text{SO}_2$  (muestra N<sup>o</sup> 1,2 y 3).

Bajo el aspecto de exactitud y tiempo que deben tenerse en cuenta en los laboratorios de análisis bromatológicos no lo consideramos reemplazables por los antes mencionados, pues exige mayor tiempo y aparte, el exceso de barita que se emplea para neutralizar el vino y destruir las combinaciones aldehído - sulfíticas estando en tiempo excesivo (más de 30 minutos) en contacto con otros componentes del vino (azúcares); podrían originar ácidos volátiles (200).



Gráfico 4 - Muestra N° 1.

Referencias para los gráficos 4 y 5

- Escala : 5 mm = 0.10 g.  
 — : Acidez volátil  
 — : Acidez volátil corregida  
 A : Método Blarez  
 B : " Cazenave  
 C : " Costa modificado  
 D : " Pasteur-Gayan  
 E : " Duclaux  
 F : " Malverin  
 G : " oficial argentina  
 H : " Reynaud (acidez volátil corregida)



Gráfico 5 - Muestra N° 2

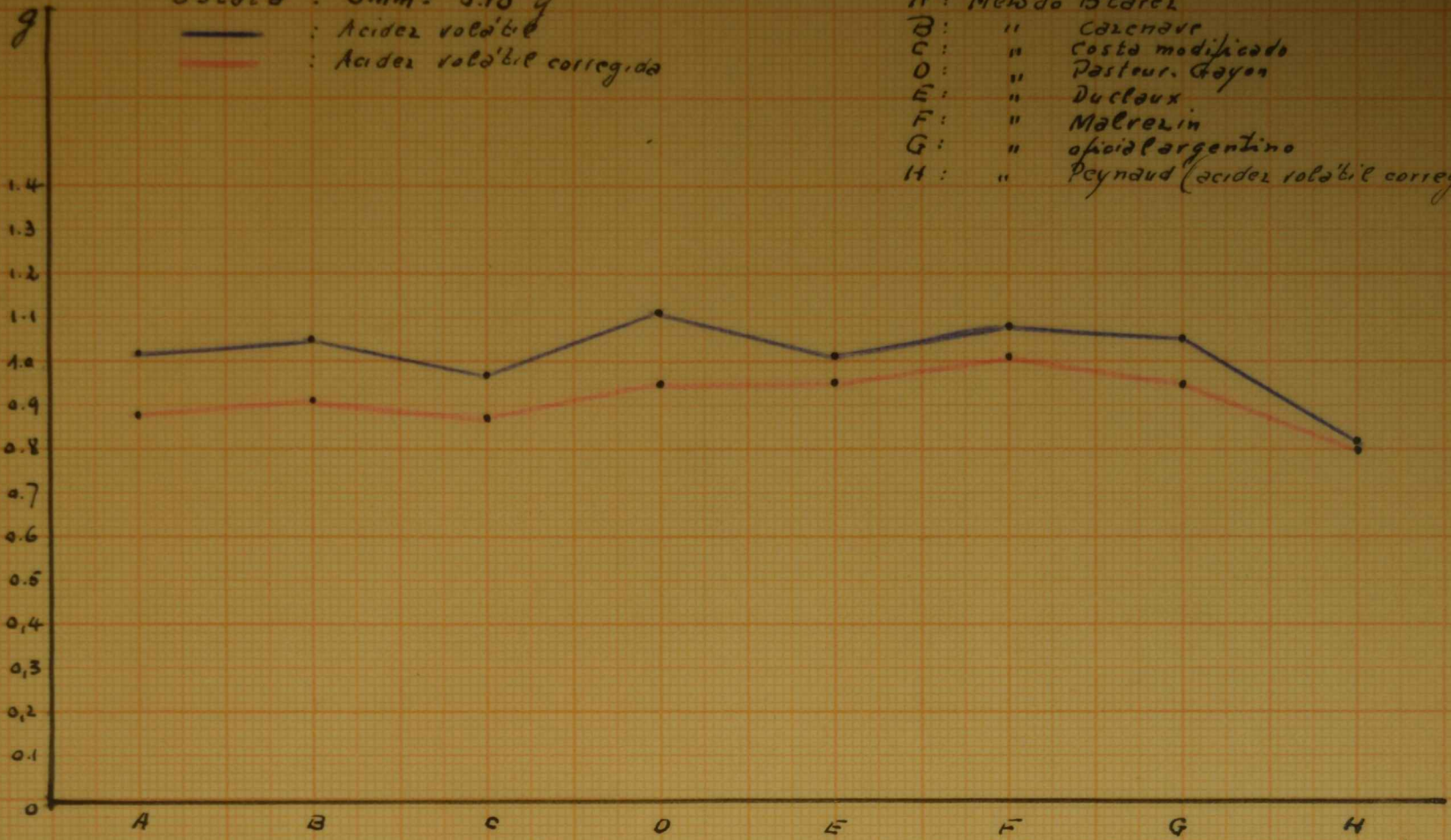


### Gráfico 6 - Muestra N° 3

Escala : 5mm = 0.10 g  
 — : Acidez volátil  
 — : Acidez volátil corregida

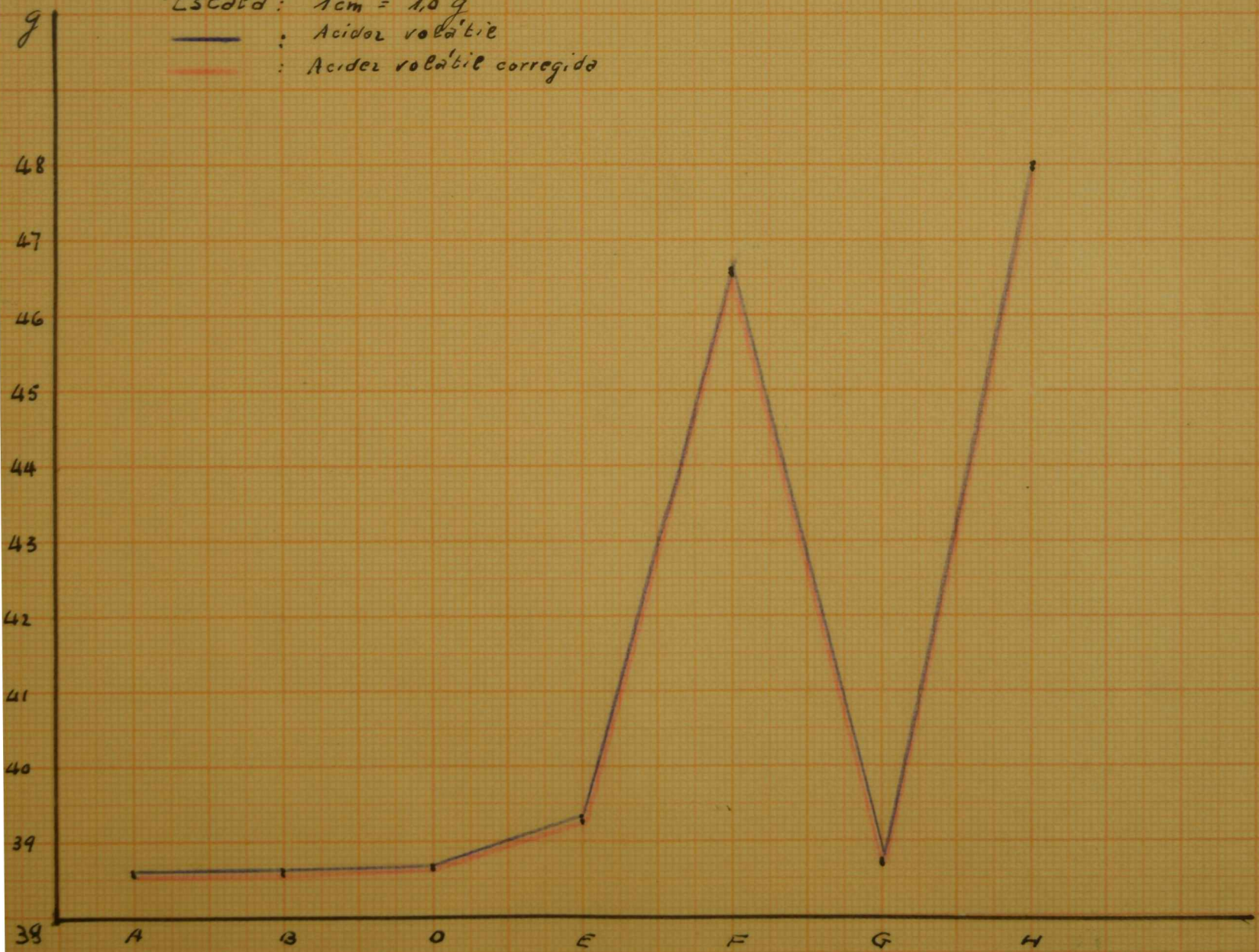
### Referencias para los gráficos 6 y 7

- A: Método Blarez
- B: " Carrière
- C: " Costa modificado
- D: " Pasteur, Gayon
- E: " Duclaux
- F: " Malrezin
- G: " oficial argentino
- H: " Peynaud (acidez volátil corregida)



### Gráfico 7 - Muestra N° 4

Escala : 1cm = 1.0 g  
 — : Acidez volátil  
 — : Acidez volátil corregida



Por otra parte no, creemos sea aconsejable la determinación del  $\text{SO}_2$  combinado (en presencia de fenolftaleína y en medio ligeramente alcalino (pH = 9,0), que este método emplea.

IMPORTANCIA DE LOS ACIDOS SALICILICO Y BENZOICO EN LA EVALUACION DE LA ACIDEZ VOLATIL

Hemos efectuado algunos ensayos para comprobar la influencia del agregado de estas sustancias conservadoras, sobre la evaluación de la acidez volátil.

Obtenidos los destilados, efectuamos la determinación cualitativa empleando el cloruro férrico como reactivo. Siendo esta reacción positiva, procedimos a su evaluación titulando con Na OH 0.1 N en presencia de solución de fenolftaleína.

Para una solución conteniendo 0,690 g. de ácido salicílico por mil  $\text{cm}^3$  (calculado como tal), se observa por la tabla que precede, que el arrastre es menor con los métodos Duclaux y Costa, aumentando para los métodos Malvezin, Cazenave, Blarez, Pasteur-Gayon y método oficial argentino. Es incluido en los ácidos volátiles desde el 90 % (método oficial argentino) hasta el 20 % (método Duclaux) del ácido salicílico total que existe y calculado como tal.

Para deducirlo de la acidez volátil calculada en ácido acético, debe restarse, la cantidad hallada de ácido salicílico dividida por el factor 2,3 que es la relación de los pesos moleculares ácido salicílico = 138 y teniendo en cuenta el porcentaje que de este pasa ácido acético = 60 al destilado.

T A B L A N° 45

Solución hidroalcohólica de ácido salicílico al 0,690 g por mil cm<sup>3</sup>

Método empleado.	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados	Acido salicílico arrastrado calculado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		Acidez volátil calculado en ácido salicílico por mil cm <sup>3</sup>
			parcial	total	
A. Directos por destilación l. Blarez.	100	0,25	0,15		0,414
	50	0,05	0,03		
	25	0,05	0,03	0,21	
2. Cazenave	100	0,20	0,12		0,345
	50	0,05	0,03		
	25	0,05	0,03	0,18	
3. Costa modificado.	300	0,75	0	0,09	0,207
4. Pasteur-Gayon.	20	0,10	0,06		0,483
	20	0,05	0,03		
	20	0,05	0,03		
	20	0,05	0,03		
	20	0,05	0,03		
	20	0,05	0,03		
	20	0,05	0,03		
	20	0,03	0,27	0,27	
5. Duclaux	50	0,2		0,075	0,138
6. Malvezin	20	0,15		0,125	0,1881
B. Indirecto. Met. Cf. Arg.		0,45		0,27	0,621

En la tabla N<sup>o</sup> 45, se observa también que cuando la destilación se prosigue en los métodos Blarez, Cazenave y Pasteur - Gayon, el arrastre del ácido salicílico es mayor, conduciendo a aumentar la acidez volátil.

T A B L A N<sup>o</sup> 46

SOLUCION DE ACIDO BENZOICO AL 2,20 g. por mil cm<sup>3</sup>.

Método empleado	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0.1N gastados	ácido benzoico arrastrado expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		acidez volátil expresada en ácido benzoico g. por mil cm <sup>3</sup>
			parcial	total	
1. Blarez.	100 50 25	0,25 0,05 0,05	0,15 0,03 0,03	0,21	0,4273
2. Cazenave	100 50 25	0,25 0,05 0,05	0,15 0,03 0,03	0,21	0,427
3. Costa modificado	300	0,05		0,06	0,0732
4. Pasteur-Gayon	120	0,35		0,21	0,427
5. Duclaux.	50	0,35		0,1312	0,2135
6. Malvezin	20	0,175		0,1312	0,1958

El arrastre del ácido benzoico ha sido mínimo en la modificación de Costa y máxima en el método de Blarez, Cazenave y Pasteur-Gayon oscilando entre el 3,325 al 19,40 % del ácido benzoico total que existe en el vino y calculado como tal.

La cantidad de ácido benzoico evaluada es reducida a ácido acético dividiendo aquella por el factor 2,03 que es la relación entre los pesos moleculares del ácido benzoico y ácido acético.

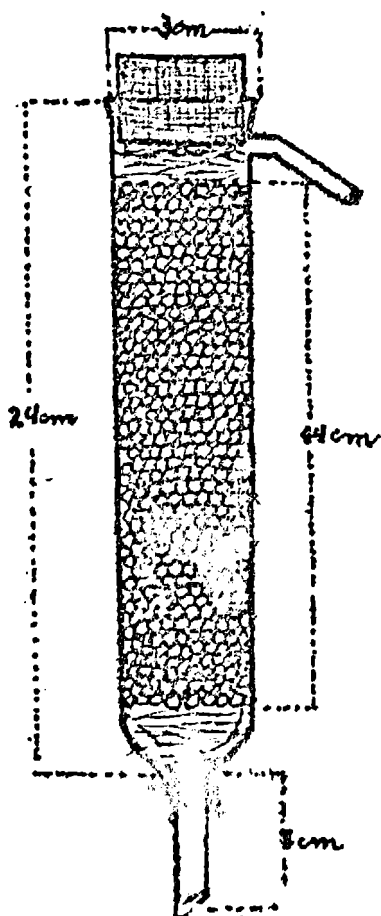
El arrastre del ácido benzoico es menor que la del ácido salicílico confirmando con estos ensayos el hecho ya observado por Semichon y Flanzky y por Jaulmes (201).

Habiendo verificado que en algunos vinos existe normalmente ácido bórico, pensamos si este podría tener influencia en la determinación de los ácidos volátiles.

Demostrada la volatilidad del ácido bórico en solución acuosa por Banchi y Giannotti (202), podría ser incluido incondicionalmente; pero la evaluación de aquel empleando como indicador fenolftaleína, sólo es posible en presencia de cantidades considerables de polialcoholes (manita, glicerina) y no efectuando en la forma corriente la determinación de la acidez volátil en presencia de tales, no creemos posible la inclusión de este en la acidez volátil.

ENSAYOS TENDIENTES A ELIMINAR FACTORES DE ERROR

Con el fin de retener el ácido láctico que pasa al destilado adaptamos al aparato Blarez una columna rectificadora como indican Fonces, Diacon y Jaulmes (159) empleando para tal fin una columna cuyas dimensiones se fijan en la figura:



Efectuamos diversos ensayos con soluciones de ácido láctico y acético para observar si este último pasaba totalmente al destilado en estas condiciones. En el primer balón agregamos al agua destilada cloruro de sodio.

A continuación damos los resultados obtenidos para distintas concentraciones de dichos ácidos.

La observación de los resultados nos permite afirmar que el arrastre completo del ácido acético solo es posible recogiendo 180 - 200 cm<sup>3</sup> de destilado y empleando una solución salina en cambio de agua destilada (generador de vapor).

Operando con soluciones de ácido láctico vemos que este pasa al destilado en proporciones aproximadas al método Blarez sin columna rectificadora.

Después de estos ensayos opinamos que no es práctica la adopción de esta modificación, ya que se prolonga excesivamente el tiempo

T A B L A N° 47

Solución de ácido acético, g. por mil cm <sup>3</sup>	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> de NaOH 0,1 N gastados.	Acidez volátil en ácido acético, g. por mil cm <sup>3</sup>
1,20	38	100	1,25	1,20
	6	20	0,25	
	6	20	0,20	
	3	10	0,15	
	3	10	0,5	
	3	10	0,5	
	3	10	0,5	
3,85	40	100	3,9	3,63
	7	20	0,35	
	7	20	0,30	
	4	10	0,20	
	4	10	0,15	
	4	10	0,10	
	4	10	0,05	
6,99	55	100	9,05	6,30
	12	20	0,6	
	6	10	0,3	
	6	10	0,2	
	6	10	0,15	
	6	10	0,15	
	6	10	0,05	

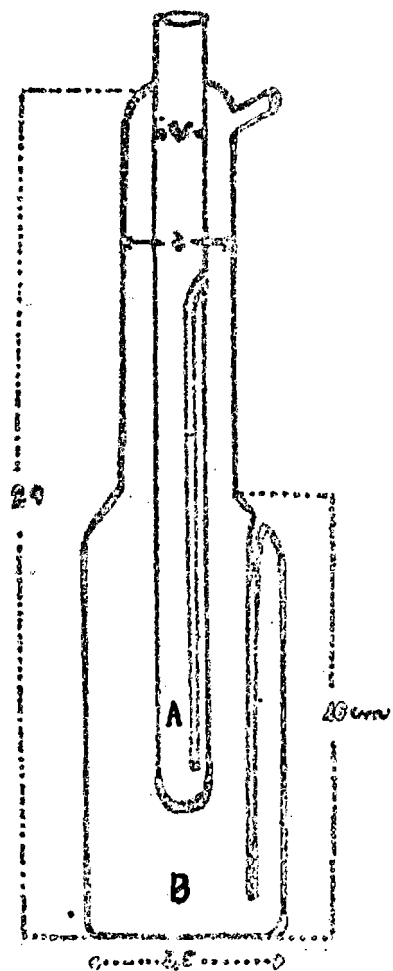


T A B L A N° 48

Solución de ácido láctico g. por mil cm <sup>3</sup> (Título indirecto)	Tiempo empleado en minutos	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	cm <sup>3</sup> NaOH 0,1 N gastados	Acido láctico arrastrado expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> (título directo).
2,655	44	100	0,1	0,06
	13	10	0,05	0,03
		10		
		10		
5	10	0,025	0,015	
3,69	48	100	0,15	0,09
	10	20	0,05	0,03
	10	20	0,025	0,015
4,23	37	100	0,05	0,03
	8	20	0,025	0,015
	8	20	0,025	0,015
10,395	39	100	0,15	0,09
	8	20	0,05	0,03
	8	20	0,05	0,03

po de duración para esta determinación, sin que ello reporte mayores ventajas en su exactitud.

Procuramos entonces efectuar la rectificación de los ácidos volátiles usando un doble burbujeador como indica Ferré y Archinard (160), cuya forma detalles y dimensiones pueden apreciarse en la figura adjunta. Este consta de un tubo A interior (en el que se coloca



2 cm<sup>3</sup> de agua destilada hervida provisto de un burbujeador. Este posee un tubo interior de llegada de los vapores de agua que se producen en el generador de vapor. En este tubo B se coloca la muestra en exámen y los ácidos volátiles que destilan pasan al tubo interior A donde son lavados y luego destilan recogiéndose el destilado luego de hacerlo condensar a través de un refrigerante

Nuestros ensayos fueron realizados con soluciones hidroalcohólicas de ácido acético y láctico de distintas concentraciones, del ácido butírico, salicílico y benzoico.

T A B L A    Nº 49

Solución de ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	tiempo en minutos.	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> de NaOH 0.1 gastados.	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup> .	
				parcial	total
1)            3,84	31 2 2	100 10 10	6,25 0,10 0,05	3,75 0,06 0,03	3,84
2)            4,02	51 9	100 10	6,6 0,1	3,99 0,06	4,02
3)            6,99	40 5 5 5	100 20 10 10	11,35 0,15 0,10 0,05	6,81 0,09 0,06 0,03	6,99
4)            9,69	29 2	100 10	16,0 0,15	9,60 0,09	9,69

T A B L A N.º 50

Solución de ácido láctico g. por mil cm <sup>3</sup> (titulado indirecto)	Tiempo en minutos	cm <sup>3</sup> de <u>Ag</u> titulado recogido	cm <sup>3</sup> de NaOH 0.1 N. gastados.	ácidez láctico arrastrado en ácido acético (título directo).	
				parcial	total
2,665	35	100	0,1	0,06	0,105
	8	20	0,05	0,03	
	8	20	0,025	0,015	
3,69	34	100	0,1	0,06	0,12
	8	20	0,05	0,03	
	8	20	0,05	0,03	
4,23	25	100	0,10	0,06	0,12
	5	20	0,05	0,03	
	5	20	0,05	0,03	
10,395	28	100	0,15	0,9	0,21
	6	20	0,05	0,03	
	3	10	0,05	0,03	
	3	10	0,05	0,03	
	3	10	0,05	0,03	

Arrastre del ácido butírico con el aparato Cazenave - Ferré modificado.

T A B L A N° 51

Concentración ác. butírico en g. por mil cm <sup>3</sup> en ác. acé- tico.	en tiempo minutos.	cm <sup>3</sup> de desti- lado recogi- do	cm <sup>3</sup> Na OH 0.1N gas- tados.	acidez volátil ex- presada ácido acé- tico g. por mil cm <sup>3</sup>
2,28	30	100	3,8	2,28
2,52	34	100	4,2	2,52

El arrastre del ácido butírico es total.

En este caso también efectuamos ensayos con soluciones de ácido acéti-  
co a los que se les había adicionado tanino, A glicerina.

T A B L A N° 52

Ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	sustancias agregadas g. por mil cm <sup>3</sup> .	cm <sup>3</sup> de des- tilado re- cogido	tiempo emplea do en minutos	cm <sup>3</sup> Na OH 0.1 N gas- tados.	acidez volátil expresada en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>
2,82	glicerina 2,52	100	300	4,7	2,82
3,18	" 2,52	100	39	5,3	3.18
4,8 - 0,25=	taninos 1,0	100	36	7,35	4,53
4,55		10	2	0,10	
		20	4	0,05	
		20	4	0,05	

Se ha deducido 0,25 g. correspondiente a la acidez del tanino, cuyo título hemos establecido preparando una solución con igual concentración en taninos (ácido tánico).

Estas experiencias indican que tanto la glicerina como los taninos, no retienen al ácido acético, debiendo agregarse que estos ensayos han sido efectuados inmediatamente después de preparar la solución, confirmando los trabajos de Jaulmes (203) sobre la influencia despreciable de las sustancias extractivas sobre la evaluación de la acidez volátil cuando se emplea el método por destilación y arrastre por vapor de agua.

ENSAYOS COMPARATIVOS : METODOS BLAREZ Y CAZENAVE CON DOBLE BURBUJEADOR

T A B L A N° 53

Muestra empleada	método seguido	cm <sup>3</sup> de destilado recogido.	cm <sup>3</sup> Na OH 0.1 N	acidez volátil g. por mil en ácido acético.
Vino tinto	Blarez	100 50	2,4 0,1 } 2,5	1,50
	Cazenave	100 50	2,4 0,1 } 2,5	1,50
Vino tinto	Blarez	100 50	1,55 0,075 } 1,625	0,975
	Cazenave	100 50	1,55 0,075 } 1,625	0,975

ARRASTRE DEL ACIDO SALICILICO Y BENZOICO CON EL APARATO DE  
CAZENAVE - FERRE CON DOBLE BURBUJEADOR

T A B L A N° 54

SOLUCIONES HIDRO ALCOHOLICAS DE ACIDO SALICILICO Y ACIDO BENZOICO

concentración g. por mil cm <sup>3</sup>	tiempo em- pleado en minutos.	cm <sup>3</sup> de destilado recogido	Na OH 0.1N g. cm <sup>3</sup> emplea- dos	por mil cm <sup>3</sup> de ácidos calcula- dos en ácido acético.
ácido salíci- lico. 0,125	43	100 30	0,1 0,05	0,09
ácido benzoí- co. 0,250	48	100 30 continúa el a- rrastre.	0,5 0,05	0,33

Concluimos acerca del empleo de este doble burbujeador.

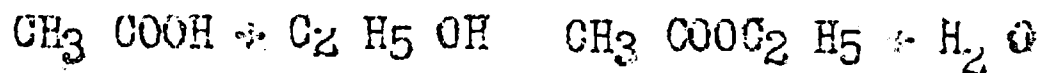
- 1.- Que el arrastre del ácido acético es total aún para aquellas solu-  
siones conteniendo 9,69 g. por mil cm<sup>3</sup> y este no es retenido en  
presencia de materias extractivas.
- 2.- Es necesario recoger de 100 - 140 cm<sup>3</sup> para obtener la totalidad del  
ácido acético.
- 3.- El arrastre del ácido butírico es también total en la cantidad de  
destilado recogido indicada.

4%. El ácido láctico no es retenido en mayor proporción que con el empleo del burbujeador simple ni tampoco los ácidos benzoico salicílico.

Los resultados obtenidos comparativamente con dos muestras de vino han sido iguales, pero la conducción de la operación debe ser más cuidadosa por ser más fácil que pasen partes de muestra el destilado.

### IMPORTANCIA DEL ACETATO DE ETILO

El vino contiene ésteres, sustancias de olor agradable a las que se atribuye el aroma que adquieren aquellos con el envejecimiento. Estos resultan de la combinación de los ácidos con el alcohol cumpliéndose reacciones de este tipo:



Los más importantes ésteres del vino son (204): el éter etilacético cuyo punto ebullición es de 75°, de olor característico, que aumenta con el envejecimiento; el isobutirato de etilo y succinato de etilo de olor agradable. Según Babo pequeñas cantidades de éter isoamílico y del etílico del ácido caprílico y caprínico:  $\text{C}_{17} \text{H}_{15} \text{COOR}$  y  $\text{C}_9 \text{H}_{17} \text{COOR}$  de olor desagradable. Según Scurti existirían en el vino el acetato, el succinato y el butirato de etilo y los ésteres de ácidos grasos de mayor número de átomos de carbono; faltaría el tartrato de etilo considerado este por Berthelot y Bechamp el componente principal de los ésteres del vino.

Ha sido discutido el modo de formación y el papel que estos desempeñan. Según Peano la cantidad de los ésteres no aumenta con el tiempo



" más bien disminuyen; ni tampoco su proporción es índice de distinción de la calidad de los vinos".

Fara Chelle (205) tiene importancia la proporción de los mismos para juzgar su calidad.

En un trabajo publicado por Reynaud (206) llega a la conclusión que el olor característico de los vinos atacados de acescencia es debido al aumento del acetato de etilo y lo demuestra de varios modos: Una solución de ácido acético no reproduciría en nada el de los vinos picados ni en cuanto a su sabor ni a su olor porque neutralizado el ácido acético se sigue percibiendo el olor característico de los vinos acescentes 2°. Eliminando el acetato de etilo por agitación al vacío y a la temperatura de 30° C. en una atmósfera confinada en presencia de solución de potasa desaparece el olor característico de los vinos picados 3°. Hay una estrecha relación entre el tenor en acetato de etilo de los vinos y la intensidad al gusto. 4° Soluciones que contienen 0,5 g. milimolécula de acetato de etilo reproducirían su olor mientras no la reproduce el agregado de ácido acético al vino

El olor del acetato de etilo es percibido en dosis 200 veces más débiles que aquellas en que es posible percibir el olor del ácido acético.

" Este aumento de los ésteres neutros de los vinos con acescencia, hace ya tiempo que fué observada.

"Berthelot en 1863 lo había previsto en sus ensayos teóricos de la ley de esterificación en la aplicación al vino y al vinagre".

En 1903 Gayon ha indicado cifras de comparación entre los

tenores de ésteres de los vinos sanos y muy picados: los vinos cuya acidez volátil llega a 3 gramos por litro en ácido sulfúrico presentan tenores sensiblemente dobles a los vinos no alterados, cuya acidez volátil sería inferior a 1 gramo por mil  $\text{cm}^3$ .

La formación de estos ésteres neutros según Ribereau, Gayon y Peynaud (207) serían producidos sobretudo por la acción biológica de un fermento especial llamado estearasa que poseen las células de las bacterias acéticas en proporciones variables, que depende de las bacterias y de la temperatura en el curso de la fermentación ó de las enfermedades.

El olor del acetato de etilo no es identificable sino cuando su concentración alcanza de 2 - 2,5 (220 mgr. por litro y cuando los vinos tienen tal cantidad aparecen netamente alterados (208).

Schmitt (209) dá un método de evaluación de los éteres de vino cuyo modo operatorio a continuación detallamos.

A 25  $\text{cm}^3$  de muestra, en la que previamente se determina la acidez, se agregan 50  $\text{cm}^3$  de  $\text{KOH}$  N/10, se calienta durante una hora y mantiene luego 24 horas en frío. Se titula enseguida el líquido con solución de  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  N/10 y teniendo en cuenta el hidróxido potasio necesario para neutralizar la acidez del vino se tiene el volumen de  $\text{KOH}$  N/10 empleados para saponificar los éteres.

Esta cifra multiplicada por 0,010275 dá el tenor en éteres expresado en eter dietiltárrico. Scurti y Plato (209) demuestran que la potasa actúa no solamente sobre los éteres sino también sobre

otras sustancias contenidas en los vinos, sobretudo azúcares, taninos dando siempre datos más elevados.

Espil y Peynaud (210) indican un método por extracción con éter de petróleo usando un extractor Hagen. Los éteres son saponificados con un exceso de NaOH titulado; el hidróxido de sodio consumido representa los ácidos liberados de los éteres.

Dangoumac y Desbordes (211) hacen una crítica a este método

Peynaud (208) considerando que el método que emplea la acción disolvente del éter de petróleo permite una extracción completa sólo después de 8-10 horas y requiere el uso de un aparato especial dá un método por destilación.

METODO OPERATORIO: 100 cm<sup>3</sup> de vino son neutralizados al tornasol con ayuda de NaOH 0,1 N; se le agrega 50 cm<sup>3</sup> de una solución "tampon" de pH 6,5 constituida por 25 g. de PO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> K y 50 cm<sup>3</sup> de NaOH N. Se destila y recogen 30 cm<sup>3</sup> de destilado en un balón aforado de 50 cm<sup>3</sup> conteniendo 20 cm<sup>3</sup> de NaOH 0,1 N; el tubo que conduce el destilado en su extremidad debe estar sumergido en el líquido. El balón se tapa, agita y deja en reposo 2 horas a la temperatura ambiente, para que se efectúe la saponificación. Se acidifica luego por 30 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N/10 y se completa el volumen de 110 cm<sup>3</sup> con el agua destilada; se destila recogiendo 100 cm<sup>3</sup> y se evalúa en el destilado el CH<sub>3</sub>COOH liberado con NaOH N/50; el anhídrido carbónico es eliminado previamente al vacío. Debe efectuarse una ligera corrección de 0,3 cm<sup>3</sup> de NaOH N/50 para tener en cuenta la cantidad de este para hacer virar la fenolftaleína.

Se destila 15 cm<sup>3</sup> y se recoge en un balón aforado de 50 cm<sup>3</sup> conteniendo 20 cm<sup>3</sup> de NaOH N/10 adicionados de 15 cm<sup>3</sup> de agua destilada. El destilado llega por un tubo que está sumergido en la solución. Se cierra en seguida el frasco con un tapón de corcho y se calienta a baño maría a 50° durante 15 minutos.

Sin dejar enfriar, se arrastra a un frasco cónico evitando toda pérdida, se agregan 20 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0,1 N correspondiente al hidróxido de sodio, se lleva 30 segundos a ebullición (para eliminar el CO<sub>2</sub>); se titula con NaOH N/20 el ácido liberado en presencia de fenolftaleína. El número de cm<sup>3</sup> corresponde a los milimolécúlas por litro.

Grandchamp y Vollaire Salva (213) estudiando la velocidad de saponificación de los ésteres del vino: acetado, propionato, butirato, isobutirato, lactato de etilo, observa que es posible su saponificación en una hora siguiendo la técnica descrita en el Decreto de Francia dictado el 1° de Febrero de 1930, constituyendo en primera aproximación el tenor de ácidos esterificados igual al tenor de acetato de etilo.

Procede en esta forma:

- 1°. Evalua la acidez volátil siguiendo el método oficial por arrastre con vapor de agua (método Cazenave Ferré).
- 2°. Para la evaluación de la acidez volátil después de saponificación se introducen 10 cm<sup>3</sup> de vino en el tubo burbujeador. Se neutraliza exactamente por NaOH N. hasta viraje de la materia colorante del vino. Se agregan entonces 2 cm<sup>3</sup> de NaOH N.

Se abandona durante una hora a la temperatura de 20°. Se acidifica el medio agregando al vino saponificado X gotas de  $\text{FO}_4\text{H}_3$  puro y se destila como en un título ordinario, por el método oficial.

La diferencia entre la acidez volátil después de saponificación y la del vino natural representa en ácido sulfúrico el tenor en ésteres del vino examinado.

La riqueza del vino en acetato de etilo será pues dado por la fórmula siguiente.

(Acidez volátil saponificada - Acidez volátil natural) 1,79.

La evaluación del acetato de etilo en particular, según la técnica de Peynaud ó la de Archinard, no se identifica con la evaluación de los ésteres saponificables. Según Peynaud el título del mismo, permitiría distinguir el aumento de la acidez volátil producidas por las bacterias acéticas de la "tourne" (torcido) ya que estas últimas sólo producirían una esterificación pequeña de los monoácidos simples, por otra parte permite la separación cuantitativa de los ésteres neutros no volátiles: del tartrato de etilo por ejemplo:

Zuchini y Posseto (214) afirman que la acescencia de un vino debe ser advertida con los sentidos.

Vista la importancia de la evaluación del acetato de etilo, ya que permite substituir un carácter organoléptico (olor) cuya apreciación dependerá de un factor personal, por una evaluación química cuantitativa, hemos realizado algunos ensayos siguiendo el método de Archinard, después de estudiar atentamente los trabajos del mismo.

T A B L A N° 55

Muestra	Acidez volátil en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> expresado en ácido acético g. por mil cm <sup>3</sup>		Acidez volátil real	Acetato de etilo en miliequivalentes	Acetato de etilo en g. por mil cm <sup>3</sup> .
		Libre	Combinado			
Vino blanco de mesa	1,08	0,060	0,012	1,014	1,125	99
Vino tinto de mesa	1,77	0,054	0,204	1,614	0,6	52,8
*Vino blanco con fuerte olor a acescencia.	2,97	--	--	2,97	2,4	211,2

\*muestra facilitada por la Facultad de Agronomía de Buenos Aires. Dicha muestra no se le había agregado SO<sub>2</sub> con el fin de estudiar el poder antiséptico del mismo.

En vista de haberse operado solamente con tres muestras de vinos, no consideramos sea factible, extraer conclusiones de los hechos observados.

Podemos en cambio decir que no hay una directa proporcionalidad entre la acidez volátil y el tenor en acetato de etilo, resultado que se podría preveer por la memoria de Pernaud a la que ya hemos aludido y según la cual el tenor de los mismos en dicho ester sirve principalmente para caracterizar una de las alteraciones patológicas del vino: la acescencia.

IV.-Legislación comparada: límites y tolerancia

LEGISLACION ARGENTINA

Ley Nacional de Vinos N<sup>o</sup> 12.372

promulgada por el Poder Ejecutivo

con fecha 12 de Agosto de 1938.

Art. 12 inciso e)

Tampoco podrán tenerse, poseerse, venderse y ser puestos en comercio, los vinos evariados y alterados por enfermedades. Estos caldos serán derramados ó destilados con intervención fiscal.

NOTA<sub>1</sub> La disposición precedente es análoga a la que figura como inciso 5<sup>o</sup> del artículo 4<sup>o</sup> de la Ley Nacional N<sup>o</sup> 4363, que ha estado en vigor hasta 1938.

NOTA<sub>2</sub>

Actualmente, no estando reglamentada la nueva Ley de Vinos N<sup>o</sup> 12372, se aplican las siguientes de la Ley anterior:

Ley Nacional N<sup>o</sup> 4363 Reglamentación

Art. 35. Se considerarán inaptos para el consumo:

- 1<sup>a</sup>. Aquellos vinos que por su sabor y olor demuestran alteración pronunciada.
- 2<sup>a</sup>. Los que además de ello contengan 2,2 g . por litro de acidez volátil expresada en ácido acético.
- 3<sup>a</sup>. Los que al exámen microscópico revelen la presencia de gérmenes de enfermedad en una proporción fácilmente apreciable.

LEGISLACION ARGENTINA

PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Reglamento Bromatológico de la Provincia de Buenos Aires. 2ª edición  
La Plata 1937.

Art.º 933 (2ª parte).

Quede igualmente prohibida la circulación y tenencia de vinos que contengan más de 2 gramos de acidez volátil, calculada en ácido acético, por litro.

NOTA— Esta disposición es análoga a la incluida en el artículo 38 - 2ª parte, del Codex Alimentarius Sud americano presentado al Segundo Congreso Sudamericano de Química, reunido en la ciudad de Montevideo en el mes de Diciembre de 1930.

La Comisión Redactora de dicho Códex estuvo constituida por Antonio Criotti y Tomás J. Humi. Argentina; F. Bruno Guggiari y Gustavo M. Crovato Paraguay; y Victor Coppetti y Antonio Peluffo Uruguay.



LEGISLACION ARGENTINA

PROVINCIA DE MENDOZA

Ministerio de Industrias y Obras Públicas.

Dirección General de Industrias.

Reglamentación de las Leyes 47 - 584 - 811 Nacional 4363 y las pertinentes impositivas, aprobada por Decreto N° 95 del 7 de Marzo de 1925.

Art.=12. Se considerarán vinos averiados ó enfermos:

- a). Aquellos que contengan en bodega 1,80 g ó más por mil de acidez volátil, calculada en ácido acético, y cuya observación microscópica acuse el micoderma aceti en actividad.
- b). Declárase también averiado, todo vino cuya acidez volátil calculada en ácido sulfúrico, sea mayor que la acidez fija.
- c). Vinos enfermos son aquellos que por sus determinaciones analíticas, observación microscópica y caracteres organolépticos, demuestran una alteración fundamental de sus componentes.

LEGISLACION ARGENTINA

PROVINCIA DE SANTA FE

Reglamento Bromatológico Municipal  
de Santa Fé- Código de Alimentos y Bebidas  
Ordenanza N<sup>o</sup> 2968, aprobada por el H. Consejo  
Deliberante de la capital de Santa Fé el  
28 de Junio de 1932.

Art.º 86 2<sup>a</sup> parte.

Queda igualmente prohibida la circulación  
de vino que contenga más de dos gramos de  
acidez volátil en ácido acético, por litro.

LEGISLACION BULGARA

Ley del 6 de Junio de 1932

Vinos, Bebidas Alcohólicas y Vinagres.

Titulo V. Composición del vino.

- a) Alcohol, como mínimo 9 % en volumen;
- b) Acidos volátiles, menos de 1 g. 6 por litro para los vinos blancos y hasta 2 gr. para los vinos tintos;
- c) Acido sulfuroso, hasta 200 mg. por litro, de los cuales como máximo 40 mg. pueden estar al estado libre.
- d) Acido sulfúrico, como máximo 2 g. por litro, expresado en sulfato de potasio. Está prohibido poner en venta vinos enfermos ó deteriorados, tales como los vinos agrios, empohecidos, que tengan un gusto ó un olor distinto del olor ó gusto normales.

LEGISLACION BULGARA

Reglamentación sobre Vinos

Publicada en el Diario Oficial Búlgaro

del 5 de Marzo de 1931

Art. 9. La venta de vinos que tienen un gusto agrio, un olor a vinagre y que contienen más de 2 g. de ácidos volátiles asimilables al ácido acético, quede prohibida.

LEGISLACION ESPAÑOLA

ESTATUTO DEL VINO

Decreto publicado en la Gaceta de Madrid

13 de Septiembre 1932

Art.º 65

Son considerados como vinos anormales, impropios para el consumo y para la venta, los productos siguientes cuya autorización será dada para su circulación si están destinados cuando son destinados para la fabricación de alcoholes y vinagres.

a) los vinos con una acidez volátil supera a 2 gramos por litro, expresada en ácido acético, aún si el aspecto de estos vinos es normal;

b) los vinos generosos y especiales de una acidez volátil real superior a 3 gramos por litro, expresada en ácido acético, aún si el aspecto de estos vinos es normal;

c) los vinos con ó sin acecencia atacados por otras enfermedades reveladas por simple degustación y confirmadas por medios técnicos según examen efectuados por las autoridades competentes.

LEGISLACION FRANCESA

DECRETO DEL PRESIDENTE DE LA REPUBLICA FRANCESA

del 1º de Febrero de 1930

Art.º 1º. párrafo 3º

No pueden ser considerados como vinos aptos para el consumo:

El líquido obtenido por representado de marcos que han producido ya la cantidad de vino habitualmente obtenida por prensado siguiendo los usos locales, leales y constantes.

El líquido obtenido por prensado de los orujos.

Los vinos atacados de acescencia simple que tengan una acidez volátil.

1º. Superior a 1 g . 80 por litro expresada en ácido sulfúrico

2º. Superior a 1 g . 50 solamente, pero que presenten netamente a la degustación los caracteres de los vinos picados, aunque los elementos constitutivos no sean sensiblemente modificados y su aspecto haya permanecido normal.

Los vinos atacados por otras enfermedades, con ó sin acescencia cuyo aspecto y gusto son anormales y caracterizados:

Sea por la presencia de dos como mínimo de los tres caracteres siguientes:

Acidez volátil superior a 1 g . 50 por litro, expresada en ácido sulfúrico;

Contenido en ácido tártrico total, expresado en bitartrato de potasio, inferior a 1 g . 25 por litro;

Contenido en amoníaco superior a 20 miligramos por litro.

LEGISLACION GRIEGA

sobre Comercio de Vinos

Ley Helénica del 30 Noviembre 1927

Art.º 3º El vino ofrecido en venta por sus fabricantes no deberá conterer:

.....

inciso e Más de 2 % de acidez volátil evaluo en ácido acético, pudiendo admitirse una to-lerancia del 10 % en exceso.

LEGISLACION HOLANDESA

DECRETO DEL 25 DE MARZO DE 1929

Sobre Comercio del vino

Art.º 7

inciso a) No ser anormalmente ácidos, ni enmohecidos, y no circular de cualquier otra manera en condición desleal.



LEGISLACION ITALIANA

Reglamento del 3 de Agosto de 1890

Art.º 137 Está prohibida la venta de vino sensiblemente alterado por enfermedades (avinagrado; acidez, amargor, viscosidad y similares), y también del vino averiado notablemente por sabor de moho o similares, o conteniendo materias nocivas.

NOTA El Decreto - Ley del 15 de Octubre de 1925 en el capítulo sobre Vinos establece:

Art.º 13 La denominación de vino está reservada al producto de la fermentación alcohólica del mosto de uva fresca ó ligeramente desecada, en presencia ó no de vinazas.

Serán considerados como no naturales todos los vinos que nos responden a la definición precedente, comprendidos aquellos que son obtenidos con uvas secas y aquellos preparados por la fermentación de soluciones azucaradas en presencia de borras de vino ó de orujas,

LEGISLACION MARROQUI

DECRETO VISIRIAT. DEL 7 DE AGOSTO DE 1934

Vinificación, Detentación, Circulación y Comercio de Vinos.

Artº 1º. Solamente puede ser designado con el nombre de vino la bebida proveniente exclusivamente de la fermentación alcohólica, completa ó incompleta, de la uva fresca ó del jugo de la uva fresca.

La denominación de vino dulce puede ser empleado para designar al mosto de la uva fresca en curso de fermentación destinada al consumo:

No pueden ser designados como bebidas y son impropias para el consumo:

.....  
.....

inciso 6º los vinos afectados por acescencia simple que tengan una acidez volátil superior a 1 g .50 por litro expresada en ácido sulfúrico, con una tolerancia igual al 10 % de este contenido máximo para los vinos cosechados en lugares de consumo

inciso 7º los vinos atacados de enfermedades que los hagan impropios para el consumo ó cuyo aspecto y gusto son anormales.

LEGISLACION NORTEAMERICANA

Foods inspections Décisions

Washington, 19 Septiembre 1927.

V I Ñ O S

- i - El vino es el producto obtenido por la fermentación normal alcohólica del jugo de uvas maduras y sanas, y por los tratamientos ordinarios de bodega; no contiene menos de 7 % ni más de 16 % de alcohol en volúmen, y para 100 cm<sup>3</sup> a 20° no más de 0,1 g . de cloruro de sodio ni más de 0,2 g . de sulfato de potasio; y en lo que concierne al vino tinto no más de 0,14 g . y para el vino blanco no más de 0,12 g . de ácidos volátiles resultantes de la fermentación y calculados en ácido acético.

LEGISLACION PERUANA

DECRETO DEL MINISTRO DE FOMENTO

Promulgado el 29 de Diciembre de 1930

Artículo 8º

Serán considerados impropios para el consumo los vinos cuya acidez volátil calculada en ácido acético exceda de 1 g . 800 por litro; la venta de estas bebidas será prohibida bajo pena de confiscación y multas.

Las mismas medidas serán aplicadas para los vinos picados que hubiesen sido rectificad<sup>os</sup> por cualquier procedimiento.

LEGISLACION RUMANA

Ley del 2 de junio de 1927

Capítulo sobre Vinos.

Art. 1<sup>o</sup>

inciso d) Acidez fija expresada en ácido sulfúrico:  
en proporción mínima de 2 g . por litro  
de vino.

inciso e) La acidez volátil expresada en ácido sulfúrico no debe exceder de 1,25 g . por litro para los vinos blancos y rosados, y 1,60 g . por litro para los vinos tintos.

LEGISLACION SUIZA

Decreto del Consejo Federal aprobado  
el 25 de Julio de 1917

Manuel Suisse des Denrées Alimentaires

pag. 309

Capítulo sobre Vinos en general

inciso 13. Los vinos que presentan netamente el olor ó el sabor del vino picado, deben ser declarados alterados, aunque estos contengan menos de 2 g. de ácidos volátiles por litro. Los vinos cuya cantidad de ácidos volátiles es superior a 2 g. por litro, sin presentar el olor ó el sabor del vino picado, deben ser declarados alterados en su valor específico.

LEGISLACION URUGUAYA

DIRECCION GENERAL DE ADUANAS.

Reglamento que establece las condiciones que deben reunir las sustancias alimenticias que se elaboren, expendan ó introduzcan al país, aprobado por el Ministro de Hacienda Montevideo, Octubre 2 de 1922.

Publicación Oficial editada en Montevideo 1923, pag. 16.

"Prohibiciones de caracter general para los vinos:  
inciso D: Serán retirados del consumo los vinos sensiblemente alterados por enfermedades, así como los que contengan una acidez volátil superior a 2 gramos por litro, expresado en ácido acético.

LEGISLACION YUGOESLAVA

Ley de Vinos del

9 de Diciembre de 1929.

Art. 6. Está prohibido detentar ó transportar con propósitos de venta, poner en venta y vender con el nombre de vino las bebidas e impropias para el consumo.  
El reglamento establecerá la lista de estas bebidas.



SINTESIS DE LAS EXPERIENCIAS Y COMPROBACIONES EFECTUADAS EN  
NUESTRO ESTUDIO.

De acuerdo con los resultados de nuestro estudio teórico y experimental establecemos:

a) que se confirma que en un sistema complejo de ácidos subsiste siempre la falta de relación directa entre la acidez total y la acidez real.

b) que la destilación está regida por una ley simple, reiteradamente verificada experimentalmente, según la cual la concentración de una sustancia en los vapores es proporcional a su concentración en solución, habiéndose comprobado que en las soluciones de ácidos diluidos (215) esa proporcionalidad es una constante; que esta constante tratándose de sustancias volátiles recibe el nombre de constante de volatilización:

que si expresamos por  $x$  y  $dx$  respectivamente la concentración de la sustancia considerada en la solución y en los vapores se tendrá:

$$\frac{dx}{x} = K \quad (A)$$

por su parte, el ácido acético en soluciones acuosas puras de título inferior a N/5 tiene una constante

$$K = 0,708 \quad (203)$$

c) que analizando esta simple fórmula, podemos llegar a estas otras comprobaciones, según las cuales:

en los métodos de determinación de los ácidos volátiles por destilación debe mantenerse el volumen constante de la muestra a analizar, pues al no cumplirse esta condición el líquido se diluirá o concentrará;

si se concentra podríamos obtener en un volumen y tiempo menor la totalidad de ácidos volátiles, pero al mismo tiempo aumentando la concentración de los ácidos fijos se facilitaría el arrastre de estos últimos, con los consiguientes inconvenientes;

para que el volumen se mantenga constante debe ser el calentamiento

uniforme, regulando las llamas de las mecheras y evitando sobrecalentamientos que además de hacer inconstante el volumen, en los casos que se opera con pequeña cantidad de muestra puede ocasionar esta pirogenación la ruptura de las cadenas carbonadas de los azúcares dando origen a ácidos volátiles;

por otra parte un calentamiento excesivo puede preveocar el arrastre del líquido sometido a la destilación;

que es necesario adoptar además balones de destilación de medidas fijas, porque si aumenta el volumen de los mismos la concentración de la substancia en los vapores por centímetro cúbico es menor, ya que en todo instante manteniendo constante la presión se cumplirá la ecuación (A) y como consecuencia de ello el arrastre de substancias volátiles en la unidad de tiempo también será menor; lo que nos podría inducir a adoptar el balón de dimensiones tan pequeñas como fuera posible, pero en este caso aumentará la preperción en los vapores de aquellos ácidos que no deben ser incluidos entre los ácidos volátiles y pasarán formando parte de los mismos;

que estas mismas razones subsisten para la determinación de la acidez volátil por destilación y arrastre por vapor de agua, ya que la saturación del vapor de agua dependerá de la composición de los vapores en el vaso de destilación.

d) que es necesario usar siempre agua destilada recientemente hervida, pues conteniendo el agua destilada anhídrido carbónico en cantidad variable, tiene una influencia preponderante en la evaluación de la acidez, razón que nos decide a recomendar la eliminación previa del anhídrido carbónico de la muestra que se analiza dando preferencia a la extracción en frío y por agitación al vacío después del estudio efectuado por Peynaud, habiéndose verificado en forma experimental que "después del calentamiento de una muestra de vino conteniendo 300 cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> hasta principios de ebullición y enfriamiento, repitiendo esta operación cuatro veces, se ha

"encontrado 25 cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>", operación larga, de cuidado, y que aún cuando se a erreres; en cambio, sometiendo al vacío 1-3 minutos y agitando 100 cm<sup>3</sup> de vino y en frío se elimina prácticamente todo el CO<sub>2</sub>.

e) que el arrastre del ácido acético en los métodos por destilación como medie el vapor de agua es prácticamente total, circunstancia que también ha sido ampliamente demostrada en un valioso trabajo de J. L. M. S. (203) relativo a la acción de las sustancias extractivas del vino sobre el título de las sustancias volátiles, donde se ha demostrado la constancia de la constante K en presencia de tales sustancias;

f) que el arrastre del ácido butírico es también total.

g) que cuando se adopten los métodos de Blarez y Cazenave-Ferré conviene recoger 150 cm<sup>3</sup> de destilado en un tiempo que oscila entre 40-50 minutos;

h) que la deceleración del líquido titulado en presencia de fenolftaleína, al proseguir la destilación, la atribuimos a que el arrastre del ácido láctico continúa y a la saponificación de la lactida que existe en el líquido destilado favorecida por la presencia de un ligero exceso de alcali; además de la descomposición lenta del acetato de etilo en medio ligeramente alcalino y a la necesidad de tener bien cuenta una ligera acción del CO<sub>2</sub> del aire cuando se deja el recipiente conteniendo el destilado en contacto con aquel.

## V. CONCLUSIONES GENERALES Y PROPOSICIÓN DE METODOS OFICIALES

### A Para la evaluación de la acidez total

1°... Consideramos que es aún necesario realizar mayor número de curvas de titulación para resolver definitivamente cuales son los indicadores más adecuados, siendo aconsejables por el momento el tornasol.

el azul de bromotimal, el rojo de arsaol y el rojo de fenol en general y la fenelftaleina para los vinos blancos.

2°.-que como Método Oficial aconsejamos el Método Oficial Argentino, empleando la solución de NaOH N/20 como solución valorada alcalina.

B Con respecto a la evaluación de la acidez volátil

3°.-Que el arrastre parcial del ácido láctico y aún mayor del SO<sub>2</sub> por el vapor de agua, obliga se le tenga en debida cuenta en la evaluación de la acidez volátil por arrastre, siendo entonces recomendable para la determinación cuantitativa de este último el procedimiento de Marcille.

4°.-Que la determinación de los ácidos volátiles debe ser efectuada solamente por destilación y arrastre con vapor de agua.

5°.-Que por su técnica sencilla y resultados equivalentes al método Blarez, debe acordarse preferencia al método Cazenave-Ferré adoptando el aparato cuyo esquema y dimensiones se han descrito precedentemente

6°.-Que sería justificada la aplicación de la siguiente fórmula para el cálculo de la acidez volátil expresada en ácido acético por mil centímetros cúbicos de solución:

$$N = \frac{(n + n')}{2} \cdot 0,3$$

representando:

N - número de cm<sup>3</sup> de solución de NaOH N/20

n - " " " " " " " I N/20 gastados para el SO<sub>2</sub> libre

n' - " " " " " " " " " " " combinada

En el caso de haberse comprobado la presencia de ácido salicílico o benzoico habrá que deducirle.

7°.- Que la observación microscópica y la evaluación del acetato de etilo complementan eficazmente la determinación anterior en los casos límites.

*Olivero R. Petroni de Rhodius*

VI.- DOCUMENTACION QUIMICA Y BIBLIOGRAFICA ARGENTINA Y EXTRANJERA

- (1) MENSIO (C.) e FORTI (C.). Enología. Torino. 1928 pag. 112
- (2) BLAREZ (Ch.). Vins et Spiritus. Paris. pag. 11-14.
- (3) GRAU (C.A.) y GOMEZ (R.E.). El ácido bórico natural contenido en algunos vinos argentinos. Actas y Trabajos de la Cuarta Reunión de las Sesiones Químicas Argentinas. Octubre 1939 pag. 395. (1940).
- (4) BAUMERT (G.). Berich. Deutsch. Chem. Ges. 1888, t. 21, pag. 3200
- (5) SOLTSIEN. Pharm. Zeit. t. 33, pag. 312.
- (6) RIPPER. Z. Angew. Chem, 1888, pag. 623.
- (7) RISING. Dep. Agric. Bull., t. 19, pag. 38.
- (8) GRAMPTON (J.). Dep. Agric., Bull. t. 13.
- (9) JAY et DUPASQUIER. Bull. Soc. Chem., 1895, t. 13, pag. 877; 1896, t. 15 pag. 33.
- (10) AGARELLO. Gazz. Chim. Ital., 1906, pag. 375.
- (11) BERTRAND et AGULHON. Ann. Analy., 1914, pag. 211; Ann. des fals., 1914, pag. 119.
- (12) ALLEN and TANKARD. Analyst, 1904, pag. 301.
- (13) BROWN (W.B.). Analyst, 1936, pag. 671.
- (14), (15) GAYON (U.) et LABORDE (J.), Manuels Pratiques d' Analyses Chimiques. Paris. 1912. pag. 114.
- (16) GUERIN (G.), A method for the Determination of the Total Acidity and of the Volatile Acids in Colored Wines. J. Pharm. Chim., 6 25, 49-92. Chem. Abst., (1907), t. 1, pag. 189.
- (17) REPITON (F.), Contribution a l' analyse vino acidimetrique en vue de la recherche des fraudes et fals. Mon. Sc. Quean., (1911) Ann, des Fals. et des Fraud., (1911) t. 1, pag. 379, 579.

- (18) MARRE (F.). Valeur relative des indicateurs colorés dans la détermination de l'acidité des vins. Rev. gen. Chim. pure et appliqués. Año 14 t. 15, n° 13, pag. 242. Anales de la Asoc. Quim. Arg., (1913), t. 1, pag. 92.
- (19) HARTMANN (B.C.). Titration of acidity in colored solutions. J. Assoc. Off. Agr. Chem., (1920), 3, 410-411. Chem. Abst. (1920),\* t.14, pag. 3285.
- (20) BRUERE (P.). Dispositif Phtaléinoscopique pour acidimetrie en milieux colorés. Ann. des Fals. et des Fraud., (1930), t.23, pag.68
- (21) MACMILLAN (A.M.) and TINGLE (A.). Acidimetry of red wines and fruits juices. J. Ind. Eng. Chim., (1920), 12, pag. 274-6.
- (22) VOLMAR (Y.) y CLAVERA (J.Ma.). Los indicadores fluorescentes en las medidas de la acidez de los vinos tintos. An. Soc. Españ. Fis. Quim., (1931), t. 29, pag. 247-54.
- (23) GALLART (F.M.). Los indicadores fluorescentes en las medidas de las medidas de la acidez de los vinos tintos (Observaciones al trabajo de Volmar y Clavera) An. Soc. Españ. Fis. Quim., (1931), t. 29, pag. 490-93.
- (24) FERRE (L.). L'acidité des vins et la nouvelle réglementation. Ann. des Fals. et des Fraud., (1931), t.,24, pag. 75.
- (25) GILLE (R.). Methode de dosage de l'acidité dans les milieux colorés notamment dans les vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1932), t. 25, pag. 146.
- (26) MARCILLE (R.). Observations sur les nouvelles méthodes officielles du dosage des acidités dans les vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1933), t. 26, pag. 286.
- (27) BRUERE (P.). Emploi conjugué d'indicateurs en acidimetrie. Ann. des Fals. et des Fraud., (1932), t. 25, pag. 322,325.

- (28) HOSSACK (J.). Acidimetry of Wines. *Analyst*, (1934), t. 59, n° 694, pag. 12-13; *Chemie et Industrie*, (1934), t. 31, pag. 1196.
- (29) GHIMICESCU (Ch.). *Ann Soc. Univ. Jassy*, (1935), t. 21, pag. 303-5; *Ann. Chim Analy.*, (1936), pag. 242.
- (30) GIMENEZ de ABELEDO (M.E.). Determinación de la acidez total. 3° Congreso Sud-americano de Química. Río de Janeiro. (1937). Vol. VI, pag. 41.
- (31) Mc CHARLES (C.H.) and PITMAN (C.A.). *J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, (1936), t. 8, n° 1, pag. 55-56; *Ann. Chim. Analytique* (1936), pag. 272.
- (32) HOLZBACH (F.), Dosage de l'acidité volatile des vins et les jus des fruits par "titrage a sec". *Ann. des Fals. et des Fraud.*, (1937), t. 30, pag. 35.
- (33) VIELES (P.). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1939), 6, 1127-9; *Chem. Abst.* (1939), t. 33, pag. 7038.
- (34) SCALA (A.). Applicazione di fisica e chimica all'Igiene. Torino. 1936, pag. 603. *Rev. Farmaceutica*, (1930), t. 72, n° 2, pag. 62.
- (35) NORMAS DE INTERPRETACION Y CLASIFICACION DE LOS PRODUCTOS REGIDAS POR LAS LEYES DE ADUANA Y DE IMPUESTOS INTERNOS. MINISTERIO DE HACIENDA. Buenos Aires. 1910, pag. 13
- (36) HAGER'S HANDBUCH DE PHARMAZEUTISCHEN PRAXIS. t. 2, pag. 931. sacado de la ley de vinos publicada por el Ministerio del Interior de Alemania del 9 de Dic. de 1920.
- (37), (38) ANALES DE LA SOC. ESPAÑ. DE FIS. Y QUIMICA. (1931), t. 29, pag. 247-54.
- (39) DECRETO DEL 27 DE MARZO DE 1932. *Ann. des Fals. et des Fraud*, (1932), pag. 179-181.
- (40) REV. FARMACEUTICA. (1930), t. 72, n° 2, pag. 62.
- (41) ASTRUC (H.) et AURBOUY (B.). Le dosage de l'acidité des vins. *Ann. Chim. Analy* (1932) pag 1.



- (42) SEMICHON (L.) et FLANZY (M.). Etude des substances acides entrant dans la composition des vins. Ann. des Fals. et des Fraud, (1930), t. 23, pag. 5.
- (43) GAYON (H.) et LABORDE (J.). Obra citada. pag. 113 y sig.
- (44) CLARENS. Acidimetrie des vins et des moûts, Prog. Agric. et Vinic., (1910), pag. 117; Ann. des Fals. et des Fraud., (1910) t. 3, pag. 119.
- (45) DUTOIT et DUBOUX. L' analyse des vins par volumetrie physico-chimique. Losanna. 1912, pag. 110-179.
- (46) CONVENCION INTERNACIONAL DE ROMA. 5 de Junio de 1930.
- (47) PAUL (TH.). Z:F., Untersuch. d. Nahrung-U-Genussmittelt, (1914), t. 28, pag. 509; Zeitschrf. Elektrochem., (1915), t. 21, pag. 80; (1917), t. 23, pag. 65; (1922), t. 27, pag. 435.
- (48) QUARTAROLI (A.). Sulla determinazione dell' energia acida dei vini. Staz. Sper. Agr. It., (1910), t. 43, pag. 687; (1912), t. 55, pag. 89.
- (49) VON der HEIDE. Die Säuren in Wein. Wein und Rebe, (1929), 10, 545,70.
- (50) HERZNER (R.), SEIFERT (W.), STRITAR (M.). Ueber die Konzentration der Wasser-Stoffionen im Traubenwein und ihre Beziehung zu seinem Säuren. Geschmack. Fortschr. Landwirtsch., (1927), t. 2, pag. 277.
- (51) CRISCI (P.). In torno alla pretesa proporcionalità fra il pH e il sapore acido delle soluzione acquose con speciale riguardo ai vini. Ann.Chim. Applio., (1930), Vol. 20, pag. 566.
- (52) DIETZEL (R.). Säuren Geschmack und Wasserstoffionen Kozentration, Kolloidzeitschrift, (1926), Bd. XL, 3, 240, 1248.

- (53) MORANI (V.) e MARIMPIETRI (L.). Ulteriori studi sul potere "tampon" dei vini, Ann. Chim. Applic., (1930), Vol. 20, pag. 313; La ricerca dell'aggiunta de acidi minerali nel vino mediante il potenziometro. Ann. Chim. Applic., (1930), Vol. 20, pag. 30.
- (54) AXENFELD (D.). Contribución al estudio del pH en los vinos y su aplicación para investigar el ácido sulfúrico agregado a los mismos. 3° Congreso Sud-americano de Química de 1937. Río de Janeiro. Vol VI, pag. 149.
- (55) MAGNANINI (G.) e VENTURI (A.). Staz. Sperimentali agrar. ital., (1902), t. 35, pag. 714.
- (56) KLING (A.), LASSIEUR (M.) et Mme. (A.). Appareil pour la détermination de la concentration d'une solution in ions hydrogène. Application a la recherche des acides minereaux dans le vinaigre. Ann. Chim. Analyt., (1922), pag. 135.
- (57) JORGENSEN) (C.). Dosage des differents acides dans les jus de fruits et les Denrées alimentaires. Ann. des Fals. et Fraud., (1923), t. 16, pag. 165.
- (58) TAUFEL (K.) und WAGNER (C.). Ueber Bedeutung und die Auswertung der Titrationskurven von Wein. Zschrg. Analyt. Chemie, (1927), t. 21, pag. 1-23.
- (59) GENEVOIS (L.) et RIBEREAU (J.)-GAYON. Coefficients tampons de Quelques vins. Bull.Soc. Chim. Fr., (1935), vol. 2, pag. 1286.
- (60) VENTRE (J.). Du rôle de l'acidité réelle dans la preparation et la conservation des vins. Ann. Ec. Agr. Montpellier, (1925), t. 18, n° 233, pag. 88-99. Bull. Soc. Chim. Fr., (1925), t. 14 pag. 776.
- (61) GUERASSIMOFF. L'acidité réelle des mouts de raisin et du vin,

- Ann. fals, et des Fraud., (1932), t. 25, pag. 353.
- (62) GUERORGUIEFF (I.). Le pH index pathodiagnostique de la maladie de la tournè chez les vins. Bull.O.I.V., n° 50, Juillet 1932; Ann. des Fals. et des Fraud. (1932), t. 25, pag. 431.
- (63) PAUL (Th.). Ber. (1916), 49, 2124-2137.
- (64) VON der HEIDE und BARAGIOLA. Der Unterschied zwischen Säuregehalt und Säuregrad des Weines dargelegt anzwei praktischen Beispielen. Zeitschrift. Analyt. Chem., (1914), t. LIII, pag. 249.
- (65) RUSPINI (A.). Valores de la acidez real de los vinos argentinos. Anales de la Asoc. Quim. Arg., (1936), t. 24, pag. 51.
- (66) PAUL (Th.) und GUNTHER. Zeitschrift. Analyt. Chem., (1911), t. 50, pag. 777.
- (67) GARINO - CANINA (F.). Staz. Sper. agr. ital. (1922), t. 55, pag. 89-104.
- (68) BREDIG (G.) und SIEBENMANN (K.). J. prakt. chem., (1927), 116, 118-128.
- (69) PEYNAUD (L.). Méthede chimique simple pour la determination du pH des vins. Ann. des Fals, et des Fraud., (1937), t. 30, pag. 390.
- (70) JAULMES (P.) et ESPEZEL (P.). Le dosage de l' acetal. dans les vins Ann. des Fals. et Fraud., (1935), t. 28, pag. 325.
- (71) ISSOGLIO (G.). La Chimica degli Alimenti. Torino, Ed. 1927, t. 2, pag. 717.
- (72) DARMOIS. Compt. rend. (1922), 174, 1062-1064.
- (73) BOUTARIC (H.A.) et BOUCHARD (J.). Sur un méthede simple pour l' etude de l' acidité des vins `exprimeés par la concentration des ions. Chimie et Industrie, (1936), t. 35, pag. 419 después de C.R.Acad. Agr. Fr., (1935), t. 21, n° 19, pag. 731-743.

- (74) DIETZEL (R.) und ROSENBAUM (E.). Z. Untersuch. Lebenam., (1927) t. 53. pag. 321-330.
- (75) KOLTHOFF (I.M.) y FURMAN (N.H.). Potenciometrio titulations John Wily e Suss., (1931), pag. 210.
- (76) BREMOND (E.). Dispositif simple et precis pour mesurer le pH des vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1939), n° 362-363, pag. 85.
- (77) ZILBERMAN (M.). Electrometric determination of acidity in Spiritous liquors. Spirto-Vodochmaya Prom., (1939), t. 16, n° 6, pag. 41-2; Chem. Abst., (1940), t. 34, pag. 3431.
- (78) AUERBACH (Fr.) und SMOLOZYK (E.). Zur Theorie und Praxis der elektrometrische Säuretitration. Zeit. physik. Chem., (1924), t.110, pag. 65-141.
- (79) BRAVO (G.A.). La concentratione degli ione idrogeno, Torino, 1929, Ed. VII, pag. 168.
- (80) ISSOGLIO (G.), Obracitada. pag. 709.
- (81) MENSIO (C.) e FORTI (C.). Obra citada. Energia acida dei vini, pag. 160.
- (82) BREMOND (E.). Bilan complet et repartition des sustances ionizables contenues dans les vins. Ann. des Fals. et Fraud., (1937), t. 30, pag. 136; Etude analytyque et physicochimique de l'acide des vins. Ann. des fermentations, t. 4, n° 2. pag. 86-102, Paris.
- (83) MENSIO (C.) e FORTI (C.). Obra citada, pag. 135, 99, 165.
- (84) ISSOGLIO (G.). Obra citada, pag. 656.
- (85) ARENA (A.). Alteraciones bacterianas de vinos argentinos, Rev. Fac. Agr. y Veter. de Buenos Aires., (1936), Entrega II, t. 8, pag. 155.
- (86) GAYON (U.) et LABORDE (J.). Obra citada, pag. 288-296.

- (87) ISSOGLIO (G.). Opera citada, pag. 676.
- (88) GARINO (E.) e CANINA.- Bull. Agr. Intelligence, 11, 387-9; Re-  
vististi de ampelografia, 1, n° 1, 2-8; Chem. Abst., (1921), t.  
15, pag. 3179.
- (89) MORRIS (M.). Industr. Eng. Chem., Ind. Ed., (1935), t. 27, n° 11  
pag. 1250-1252; Mm. Chem. et Ind., (1939), t. 36, pag. 389.
- (90) LANGLADE. L'acidité et la piqûre des vins. Mon. Vinic., (1909)  
114; Ann. des Fals. et des Fraud., (1909-1910), t. 1-2, pag. 291
- (91) HUGHES (E.). Les acides volatiles des vins. Prog. agr. et vit.,  
(1930), t. 93, pag. 300-1; Chem. Abst., (1930), t. 24, pag. 3318
- (92) FABRE (J.H.). Analyse des vins et interpretation des résultats  
analytiques, t. 2, 2<sup>a</sup> Ed., pag. 79.
- (93) SEMICHON (L.) et FLANZY (M.). Les acides volatiles des vins.  
Ann. des Fals. et des Fraud., (1931), t. 24, pag. 516.
- (94) BLAREZ (CH.). Opera citada., pag. 131.
- (95) BORGMAN - FRESENIUS. Analyse des Wines. Wiesbaden. (1898).
- (96) JEANPRÉTRE (J.). Mitt. Lebensmittel-unters. Hyg., (1931), t. 23  
n° 1, pag. 94; Chem. et Ind. (1931), t. 26, pag. 685.
- (97) WINDISCH (K.). Die Chemische Untersuchung und Beurteilung des  
Weines, Berlin. (1896).
- (98) COSTA (D.), in colaboraciones di CANNELA (CL.) e TROST (FR.).  
Sopra la determinazione dell'acidità dei vini. Ann. di Chim.  
Applic. (1929), pag. 189.
- (99) Mc CHARLES (C.H.) and PITMAN (C.A.). Ind. Chem, Anal. Ed.,  
(1936), t. 8, n° 1, pag. 55; Ann. Chim. Analyt., (1936), pag.  
272.
- (100) PREYSS (L.). Deutsche Ersiguid, (1924), 29, 281; Chem. Abst.,  
(1925), t. 19, pag. 148.

- (101) BOHANNES (A.). Modification of the method for determination of volatile organics acids: Chem. Abst., (1925), t. 19, pag. 3232.
- (102) GAYON (U.) et LABORDE (J.). Obra citada, pag. 113 y sig.
- (103) BLAREZ (CH.). Obra citada, pag. 125 y sig.
- (104) ANALES SOC. ESPAÑ. FIS. y QUIM.. (1922), t. 20, pag. 266.
- (105) "NOTICIAS SOBRE LOS INSTRUMENTOS DE PRECISION APLICADOS EN ENOLOGIA".- 6º, Edición, pag. 572. Ed. en francés.
- (106) POZZI (E.)-ESCOT. Petit appareil de laboratoire pour entraîner la vapeur. Bull. Soc. Chim., (1904), t. 2, pag. 932-934.
- (107) AMADIO (G.) é PARONETO (L.). Ann. Chim. Applic., (1936) pag. 173.
- (108) GAYON (U.) et LABORDE (J.). Obra citada. pag. 119.
- (109) FOUCRY (J.). J. Journal Chim., (1932), t. 16, pag. 376-82. of. Mathieu, (C.A.) 21 3418; Chem. Abst., (1933), t. 27, pag. 1982.
- (110) UPSON (F.W.), PLUM (H.M.) and SCHOTT (J.E.). An. Chem. Soc., 4, (1917), t. 39, pag. 731-742; Bull. Soc. Chim. Fr., (1917), t. 22, pag. 670.
- (111) LAMB (A.R.). An. Chem. Soc., 4 (1917), t. 39, pag. 746-747; Bull. Soc. Chim. Fr. (1917), t. 22, pag. 670.
- (112) LAGNEAU (CH.). L'acidité volatile des vins. Ann. des Fals. et Fraud., (1926), pag. 152, t. 19.
- (113) MALVEZIN (PH.). Dosage rapide de l'acidité volatile dans les vins et boissons fermentés., Ann. et revue de Chim. Analyt., (1911), pag. 169.
- (114) MALVEZIN (PH.). Ann. des Fals. et Fraud., (1919), pag. 151.
- (115) ROTA (M.G.). Rediconti de la Società Chim. Ital., (1916), pag. 37; Ann. Chim. Analyt. (1921), pag. 161.

- (116) MALVEZIN (PH.). Sur le coeficient de partage et son application au dosage de les acides volatiles du vin. Ann. et Revue Chim. Analyt., (1909), pag. 210.
- (117) GALLO (N.). Giorn. Uff. della Staz. Agr., (1909), t. 42, pag. 37.
- (118) OSBURN (O.H.), WOOD (H.C.) and WERKMAN (C.H.). Ind. Eng. Chem, An. Ed., (1936), t. 8, n° 4, pag. 270-275; Ann. des Fals. et Fraud., (1937), t. 30, pag. 299.
- (119) BLAREZ (CH.). Obra citada, pag. 125 y sig.
- (120) MARTIN (M.). Nouvelle appareil pour le dosage de l'acidité volatile des vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1931), t. 24, pag. 36.
- (121) LUCIAN-ROHIN. Journ. Chim. et Pharm, (1904), t. 19, (6), pag. 531.
- (122) GUERIN (C.). A mehod for the determination of the Total Acidity and of the Volatile Adides in Colored Wines. J. pharm. chim. (6), 25, 491-92; Chem. Abst., (1907), t.1, pag. 1891.
- (123) CRUESS AND BETTOLI (R.W.). A simple and rapid method for the estimation of volatile acid in wine. Of. Rpt. Sess. Internat. Cong. Vint., (1915), 263-7; Expt. Sta. Rec., (1917), t. 36, 112--3. Chem. Abst., (1917), t.11, pag. 2710.
- (124) MARESCALCHI (A.). Bolletion chimico farmaceutico, (1907), pag. 7; Ann. Chem. Analyt., (1917), pag. 189.
- (125) MALVEZIN (PH.). Microdosage de l'acidité volatile des vins. Bull. de l'association. Chemistes de sucrerie., Avril 1923; Ann. Chim. Analyt., (1923), pag. 237; Ann. des Fals. et Fraud., (1923), pag. 609.
- (126) WIDMER(A.). Mittel Lebensmittel unters. u Hygiene, (1925), pag. 161.; Ann. Chem. Analyt., (1926), pag. 25.

- (127) WOIDICH (K.). Oesterr. Chem. Ztg., (1929), t. 32, n° 22, pag. 190-191.
- (128) NORMAS DE INTERPRETACION Y CLASIFICACION DE LOS PRODUCTOS RE-  
GIDOS POR LAS LEYES DE ADUANA Y DE IMPUESTOS INTERNOS. Edición Oficial. Buenos Aires. 1910.
- (129) HAGERIS HANDBUCH der PHARMAZEUTISCHEN PRAXIS. t. 2, pag. 937, (Ed. 1936) Ley alemana de investigación química de los vinos dada a conocer por intermedio del Ministerio de Reich el día 9 de Diciembre de 1920.
- (130) REV. FARM. Arg. (1930), t. 72, n° 2, pag. 63.
- (131) Aprovato per Dor de la R.R. Stazione Agrarie e Speciali e dei Laboratori di Chimica Agraria del Regno al Congresso di Roma. Luglio 1904 é pubblicato negli "Annali di Agricoltura, 1905. Ministerio de Agricultura Industria e commercio (Direzione Gral. d'Agricoltura). Ann. Chim. Applic., (1929)., pag. 189 y sig.
- (132) CONVENCION INTERNACIONAL DE ROMA. 5 de Junio de 1930.
- (133) J. IND. ENG. CHEM. 1, 35.
- (134) GORE (H.G.), Apparatus for use in the Determination of Volatile Acids in Wines and Vinegar. U. S. Dept. Agr. Bur. Chem. Arc., 44; Chem. Arc., 44; Chem. Abst., (1910), t. 4, pag. 625.
- (135) WILEY (H.W.). United States Departement of agriculture, (1909); Bureau of Chemistry Circular, n° 44; Ann. des Fals. et des Fraud., (1909, 1910), t. 1-2, pag. 481.
- (136) ROETTGEN (TH.). Z. Nahr-Genussm. 19, 484 - 6; Chem. Abst., (1910), t. 4, pag. 1887.
- (137) KLEIBER (M.). Mitt. Lebensm. Hyg., (1923), t. 14, n° 3, pag. 131 142; Chem. Abst., (1923), t. 17, pag. 2920.
- (138) VAN BEYNUM (J.). Verslag. Landb. Onderzoek Rijksbouwproefstat,



- (1933), n° 39, pag. 57-75; Ann. Chim. Analyt., (1934), pag. 177
- (139) SEMICHON et FLANZY, Ann. des Fals. et Fraud., (1931), t. 24, pag. 516.
- (140) FABRE (J.H.) et BREMOND (E.). L'anhydride sulfureux et l'acidité volatile des vins., Ann. des Fals. et des Fraud., (1931), t. 24, pag. 345.
- (141) KUNZ. Ztschr. Unters. Nahr. Genussm., (1901), 4, 673.
- (142) MOESLINGER. Ztschr. Unters. Nahr. Genussm., (1901), 4, 1120.
- (143) PARTHEIL. Ztschr. Unters. Nahr. Genussm., (1902), 5, 1049.
- (144) RÖSLER. Mitt. u. arb. K. Versuch. Station. Zm. Klosterneuburg (1902). Wien.
- (145) SOSTEGNI e PRANDI. L'acido lattico nei vini. Le Staz. Sper. Agr. Ital., (1903), t. 36, pag. 410-416.
- (146) PARIS (G.). L'acido nei vini., Le Staz. Sper. Agr. Ital., (1907) t. 40, pag. 689-719.
- (147) BARAGIOLA e GODET. Berna, 1912.
- (148) MENSIO e GARINO-CANINA. Le Staz. Sper. Agr. Ital. (1914), vol. 47, pag. 385-409.
- (149) LABORDE. Ann. Chim. Analyt., (1918), pag. 23.
- (150) M.G. de ASTIS. Etude des acides organiques fixes du vin et en particulier de l'acide lactique., Ann. des Fals. et des Fraud., (1919), t. 12, pag. 29.
- (151) FERRE. Ann. des Fals. et des Fraud., (1928), t. 21, pag. 2.
- (152) HUGHES et CHEVALIER. Ann. des Fals. et des Fraud., (1930), t. 23, pag. 4.
- (153) VELAZQUEZ (E.). Contribución al Estudio del ácido láctico en los Vinos Argentinos. 3° Congreso Sudamericano de Química, Río de Janeiro, 1937. vol. VI. pag. 744.
- (154) MÜLLER. Bull. Soc. Chim. FR., (1896), t. 15, pag. 1206.

- (155) UTZ, Chem. Zeit., (1905), t. 29, pag. 363.
- (156) WINDISCH u ROETTGEN. Zeitschr. Unters. un Nahr. u Genussm., (1911), pag. 155.
- (157) Mme. LAMBERT. L'acide lactique dans le dosage de l'acidité volatile des vins., Ann. des Fals. et des Fraud., (1929), t. 22, pag. 189.
- (158) PARIS (G.). Rev. inter. falsif. 21, 73; Chem. Abst., (1908), t. 2, pag. 2838.
- (159) FONCES, DIACON et JAULMES. Sur l'acidité volatiles de vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1932), t. 25, pag. 149.
- (160) FERRE (L.) et ARCHINARD (P.). A propos du dosage de l'acidité volatile des vins., Ann. des Fals. et des Fraud., (1935), t. 28 pag. 9, 67.
- (161) SANCHEZ (J.A.). Química analítica de medicamentos. Buenos Aires, (1924), pag. 251.
- (162) LEBEAU (P.) et COURTOIS (G.). Traité de Pharmacie Chimique, t. 1, pag. 1007. Ed. 1938.
- (163) EDER (R.) et KUTLER (E.). Sur la titulation acidimétrique et la composition du acide lactique du comerce., Bull. Soc. Chim. Fr., (1927), t. 42, pag. 291.
- (164) HOLLEMAN (A.F.). Tratado de Química Orgánica, Barcelona (1925), pag. 232.
- (165) MARCILLE (R.). Le dosage de l'acidité volatile des vins sulfités. Ann. de Fals et des Fraud., (1922), t. 15, pag. 269.
- (166) MARCILLE (R.). Procédé general de détermination de l'acidité volatile corrigée des vins., Ann. des Fals. et des Fraud., (1929) t. 22, pag. 224.
- (167) MARCILLE (R.). Le dosage de l'acidité volatile des vins sulfités.

Ann. des Fals. et des Fraud., (1934), t. 27, pag. 348.

- (168) JAULMES (F.). La détermination de l'acidité volatile des vins  
Ann. des Fals. et des Fraud., (1934), t. 27, pag. 547.
- (169) MESTRE ARTIGAS (G.) et CAMPLONCH (J.). Le dosage de l'acidité  
volatileréelle des vins. Romen Boletin de l' Instituto Agronómi-  
cas. n° 1, Enero 1935; Ann. des Fals. et des Fraud. (1935), t.  
28, pag. 179.
- (170) BERTIN (M.). Dosage de l'acidité volatile dans les vins sul-  
fités, Ann. des Fals. et des Fraud., (1934), t. 27, pag. 68,  
172.
- (171) FABRE (J.H.) et BREMOND (E.). L'anhydride sulfureux et l'aci-  
dité volatile des vins, Ann. des Fals. et des Fraud., (1931),  
t. 24, pag. 345.
- (172) GARINO (E.) e CANINA. Staz. Sper. Agr. Ital., (1922), 55,80-8;  
Chem. Abst. (1923), t. 17, pag. 3599.
- (173) PERAZZO (A.) et ARBECHI (A.C.). Acidité volatiles des vins  
avec anhydride sulfureux Chemie et Industrie, (1934), t. 32,  
pag. 182.
- (174) PEYNAUD (E.). Le dosage de l'acidité volatile des vins sulfités  
Ann. des Fals. et des Fraud., (1937), t. 30, pag. 131-225.
- (175) ESTALELLA (J.). Una anomalía en la determinación de la acidez  
volátil de los vinos. Ann. Soc. Españ. Fis. y Quim., (1922),  
t. 20, pag. 265.
- (176) ESTALELLA (J.). El problema de los aldehidos en los vinos Nue-  
vo estudio de la acidez volátil real y orgánica de los vinos.  
( An. Soc. Españ. Fis. y Quim., (1923), t. 21, pag. 33.
- (177), (178) GAYON (U.) et LABORDE (J.). Obra citada, pag. 113 y sig.
- (179) MARCILLE (R.). Dosage rapide de l'acide sulfureux., Ann. des

Fals. et les Fraud., (1922), t. 15, pag. 398.

- (180) MARTINI (M.) et NOURRISON (A.). Méthode de dosage de l'acide sulfureux dans les vins., Ann. des Fals. et des Fraud., (1922), t. 15, pag. 25..
- (181) BENVEGNIN (L.) et CAPT (F.). Le dosage de  $\text{SO}_2$  libre et total dans les vins rouges. Ann. des Fals. et des Fraud., (1934), t. 27, pag. 260.
- (182) BOUGAULT (M.). Ann. des Fals. et des Fraud., (1932), t. 25, pag. 138.
- (183) COPPETTI (V.). Le dosage de l'acide sulfureux. Ann. Chim. Analyt. (1921), pag. 327.
- (184) WOIDICH (K.). Mikrochemie, (1930), t. 8, n° 2, pag. 147-150; Ann. Chim. Analyt., (1930), pag. 341.
- (185) PHOTIADIS (PH.). Z. Analyt. Chem., (1932), t. 91, n° 5, pag. 181-182; Ann. Chim. Analyt., (1933), pag. 479.
- (186) IUBAQUIE (L.). Dosage de l'acide sulfureux total dans les vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1937), t. 30, pag. 6.
- (187) LEVY (L.). Nouvelle méthode de Dosage de l'anhydride sulfureux total dans les vins, Ann. des Fals. et des Fraud., (1913), t. 6, pag. 595.
- (188) PELLERIN(G.). Guide pratique de l'expertchimiste en Denrées alimentaires, 2° Ed. (1910), pag. 206.
- (189) MATHIEU (L.). Characterization et dosage rapide de l'acide sulfureux dans les vins, Rev. Ritic., (1910), pag. 463; Ann. des Fals. et des Fraud. (1910), t. 3, pag. 212.
- (190) MONIMART. Dosage de l'acide sulfureux dans les vins blancs., Rep. Pharm. (1912), pag. 149; Ann. des Fals. et des Fraud., (1912), t. 5, pag. 254.
- (191) FERRE (L.). Prog. Agric., (1912), pag. 438; Ann. des Fals. et

- des Fraud., (1912), t. 5, pag. 314.
- (192) Ann. des fals. et des Fraud., (1926), t. 19, pag. 418.
- (193) DOUZARD (E.). Amer.J.of. Pharm. (1909), pag. 563; Ann. des Fals. et des Fraud., (1910), t. 3, pag. 172.
- (194) FISCHLER (M.) u KREZDORN (H.) Z.Untersuch. Lebensm., t. 75, n° 1 pag. 38-39., (1938).
- (195) FABRE (J.H.). Obra citada, pag. 164.
- (196) SUMLEAUM a GHIMICESCU (CH.). Ann. Sc. Univ. Jassy, (1935), t. 2i, pag. 377-383; Ind. et Chim., (1936), t. 36, pag. 1005.
- (197) MINISTERIO DE HACIENDA. NORMAS DE INTERPRETACION y CLASIFICACION DE LOS PRODUCTOS REGIDOS POR LAS LEYES DE ADUANA Y DE IMPUESTO INTERNOS. BUENOS AIRES, 1910.
- (198) SANCHEZ (J.A.). Obra citada. pag. 521.
- (199) Ann. des Fals. et des Fraud., (1935), pag. 581.
- (200) JAULMES (P.). La défécation a la chaux et le dosage de l'acidité volatile., Ann. des Fals. et des Fraud., (1935), t. 28, pag. 540.
- (201) JAULMES (P.). Etude de l'intrainement par la vapeur d'eau de quelques acides interessant en l'enologie. Ann. des Fals. et des Fraud., (1928), t. 21, pag. 384.
- (202) BANCHI (G.) e GIANNOTTI (M.). SULLA VOLATILITA dell'acido boricco. Ann. Chim. Appl., (1930), vol. 20, pag. 271.
- (203) JAULMES (P.). Influences des matieres extractives sur le dosage de l'acide volatile., Ann. des Fals. et des Fraud., (1935), t. 28, pag. 590.
- (204) MENSIO (C.) e FORTI (C.). Obra citada, pag. 137.
- (205) CHELLE (L.). Etude sur les méthodes de dosages des éthers dans les vins. Bull. Pharm. Bord., (1908), pag. 145; Ann. des Fals. et des Fraud. (1908-1909), t. 1-2, pag. 48.

- (206) PEYNAUD (E.). L'acetate d'ethyle dans les vins atteints d'ascence. Ann. des Ferm., (1936), t. 2, pag. 367.
- (207) RIBERAU (J.), GAYON et PEYNAUD (L.). Eterification chimique et biologiques des acides orgaiques du vin., Bull. Soc. Chim. Fr., (1936), t. 3, pag. 2325.
- (208) PEYNAUD (L.). Le dosage de l'acetate d'ethyle dans les vins. Ann. des Fals. et des Fraud., (1938), n° 352, t. 31, pag. 158.
- (209) SCURTI (F.) e PLATO (G.). de, Ann. Staz. Chim. Agr., (1909), pag. 325; Ann. des Fals. et des Fraud. (1909), t. 2, pag. 392.
- (210) ESPIL (E.) et PEYNAUD (L.). Bull. Soc. Chim. Fr., (1936), t. 3, pag. 2324; id. (1937), t. 4, pag. 904.
- (211) DANGOUMAC (A.) et DESBORDES (G.). Bull. Soc. Chim, (1937), (5), 4 , pag. 911-18; Chem. Abst., (1937), t. 31, pag. 6406.
- (212) ARCHINARD (P.). Le dosage del ester acetique et les vins alterés impropes aux consume, Ann. des Fals. et des Fraud., (1939), n° 366, t. 32, pag. 254.
- (213) GRANDCHAMP (L.E.) et VOLIAIRE et SALVA. Dosage rapide des esters des acides gras volatiles. Ann. des Fals. et des Fraud., (1939), n° 366, t. 32, pag. 244.
- (214) POSSETTO. La chimica del vino., pag. 84.
- (215) JAULMES (M.). Recherches sur l'acidité volatile des vins., Bull. Soc. Chim. Fr., (1930), pag. 134.

*Olivero R. Petrovi de Rodic*

