

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la desferrización de los vinos blancos por el ferrocianuro de potasio

Nazar Anchorena, Alberto

1936

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Nazar Anchorena, Alberto. (1936). Estudio de la desferrización de los vinos blancos por el ferrocianuro de potasio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0208\\_NazarAnchorena.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0208_NazarAnchorena.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Nazar Anchorena, Alberto. "Estudio de la desferrización de los vinos blancos por el ferrocianuro de potasio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1936. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0208\\_NazarAnchorena.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0208_NazarAnchorena.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO  
DE LA  
DESFERRIZACION  
DE LOS  
VINOS BLANCOS  
POR EL  
FERROCIANURO  
DE POTASIO

=====

1 9 3 6

TESIS:

presentada para optar al titulo de Doctor en Química, por:

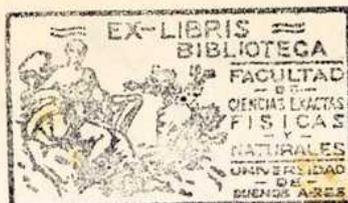
ALBERTO NAZAR ANCHORENA



*Hesis* 208

P A D R I N O   D E   T E S I S :

DR. T O M A S   J.   R U M I



Señores Profesores:

Presento a vuestra consideración este modesto trabajo, fruto de una especial predilección por la industria vitivinícola, movido por el deseo de dilucidar un tema que es motivo de las más animadas controversias en el continente europeo. He llegado así a conclusiones que no me atrevo a considerar definitivas, por mi poca experiencia en esta clase de trabajos y por la necesidad de conocer profundamente temas relacionados con esta industria, lo que no me han permitido mis estudios universitarios, aún cuando hacia allí me han encaminado.

Quiero hacer resaltar ante todo, la dedicación y enseñanzas que debo a los que fueron mis profesores.

Al Dr. Tomás J. Rumi, quien me sugirió el tema de este trabajo proporcionándome en todo momento los elementos necesarios y su opinión autorizada; a los doctores Gaudy y Guerrero Estrella que me facilitaron sus laboratorios y cuyas indicaciones me fueron siempre útiles, y a todos los que de un modo u otro, me prestaron su cooperación; debo manifestarles mi más sincero reconocimiento.

— CAPITULO I —

Breve reseña de las causas naturales y accidentales  
de la presencia del Hierro en los Vinos.

\*\*\*\*\*

La presencia del hierro en los Vinos comenzó á llamar la atención de los enólogos europeos, recién al final de la guerra mundial; en los años 1917-18 aparece un gran número de vinos con tenores en hierro tan elevados, que dió lugar a la depreciación de estos por defectos de limpidez y sabor desagradable por demás notables al consumidor, que rechazaba estos productos.-

Dado que el hierro es uno de los constituyentes indispensables del protoplasma de todos los tejidos organizados, no resulta rara su presencia en las uvas en dosis variables de 2-3 mgr. en el jugo de la uva y hasta 10-15 mgs. en la pepita; estas dosis no pueden considerarse constantes para un mismo tipo de uvas, sinó que dependen de un gran número de factores.-

M.E. Hughes Director de la Estación Enológica de Montpellier (1) publica un interesante estudio sobre la base de las cantidades de hierro existentes en las uvas durante la maduración.-

Estudia dos tipos de cepas ubicadas en la misma viña situada en Montpellier.-

A continuación transcribo los tenores de hierro por él encontrados:

<u>Fechas de análisis</u>	<u>Cepas</u>	
	<u>Aramon</u>	<u>Alicante-Bouschet</u>
21/8/1928	menos de 1 mgr.	menos de 1 mgr.
31/8/1928	-	-
10/9/1928	2 "	2½ "
22/9/1928	4 "	4, 5 "
1/10/1928	4 "	4, 5 "

(1) H. Hughes de Falisif. & Fremont (1929) 407-10

La consecuencia de estos dosajes, es que el hierro comienza a existir en cantidad apreciable en las uvas durante su maduración.-

Dá cuenta también de la influencia del suelo en las cantidades de hierro y encuentra pequeñas variaciones para las cepas Aramon, ubicadas en tres zonas diferentes del Herault: Montpellier 4 mgs. por 0/00; Boiseron 4, 5 mgs., por 0/00 y Florensac 3, 5 por 0/00.-

Sobre la influencia que se debe atribuir á los agregados de sales de hierro al estado ferroso y férrico en los suelos como fertilizantes, Fabfe y Bremmond (II) dan los siguientes datos:

Números	Tratamientos efectuados en los suelos	Tenor en hierro en total gr por litro
2	Se agregaron 500 g. de sulfato férrico por pié de viña en 1 año	0. 013
3	Testigos sin agregados del Nro. 2	0. 012
4	Se agregaron 500 gs. de sulfato ferroso por pié de viña por año durante tres años.	0. 014
5	id. durante 1 año.	0. 010
6	Testigos de los números 4 y 5.	0. 010

Estos dosajes han sido efectuados en vinos obtenidos de cepas Carignan usando racimos no reventados y fermentando en toneles de madera con adición de 20 g. de SO<sub>2</sub> por hectólitro; la conservación de los mismos ha sido hecha en recipientes de vidrio.-

Estos autores deducen que el agregado de sales en el suelo no aumenta apreciablemente la cantidad de hierro.-

El Clima influye también en la cantidad de hierro presente en la uva, así se observa que a otoños secos corresponden mayores cantidades; esto se debe probablemente á que el polvo arrastrado por los vientos y que se deposita en las uvas, posee cantidades

más ó menos estimables de hierro, según la constitución del terreno; no es eliminado por el lavado natural que significan las lluvias.-

A continuación van datos de dos cosechas de la misma uva y de la misma viña: año 1927 maxima 39 mgs. por litro, mínimo 6 mgs. por litro; año 1928 maximo 25 mgs. por litro y mínimo 5 mgs. por litro, los tenores medios son 15 y 16 mgs. por litro respectivamente, estos datos son del trabajo de Hughes sobre 20 muestras de vinos de Montpellier.-

Mathieu (III) atribuye en gran parte la presencia del hierro y cobre, sobre todo de este último, al agregado de compuestos para combatir las enfermedades de las viñas que siempre van acompañadas de adhesivos para aumentar la persistencia del producto sobre la uva.- Los años secos permiten apreciar mejor el aumento, pues su duración en la uva es mayor.-

Es notable el grave inconveniente que el cobre representa para los jugos de uva naturales, pues tanto él, como el hierro contenido en ellas, pasan íntegramente á los mostos mientras que en los vinos, la fermentación arrastra la mayor parte del cobre á las borras, disminuyendo las causas de enturbiamiento.-

Si la totalidad del hierro del jugo de uva pasa al vino no sucede lo mismo con el contenido en las partes sólidas, pues, estas no ceden más que una fracción, según su estado de solubilidad y una serie de factores como: el tiempo de contacto de los ollejos y pepitas con los mostos en fermentación es decir, la maceración para los vinos tintos y el grado de prensado para los vinos blancos etc..-

Dosajes efectuados en mostos y luego en los vinos producidos por ellos, de distintas zonas de Agrelo y Carrodilla, provincia de Mendoza, que detallo á continuación, demuestran que la totalidad

del hierro del mosto pasa al vino.-

La molienda ha sido efectuada en aparatos esmaltados y los caldos han sido fermentados en toneles de roble; evitando así toda causa de un posible enriquecimiento en hierro que influyera sobre los resultados.-

Cepas	Fe en mostos mgs. por litro.	Fe en vino mgs. por litro.
Torrentel (Chacras de Coria)	60	3 mg.
Semillón (Carrodilla)	5,4	5, 5
Prensa Semillón	5,4	7
Pinot Blanco	6	6
Pinot negra (Vinificada en Bl.)	6	6
Pedro Gimenez (Pedregal)	5,2	5

Es lógico que los mostos de la segunda prensa introduzcan porciones más elevadas de hierro en los vinos.-

No dejó de llamarnos la atención la cantidad excesiva de hierro presente en el mosto torrentes, observación esta que nos ha movido a realizar repetidas investigaciones.-

El resultado de ellas, nos llevó a la conclusión de que esta cantidad tan elevada de hierro, provenía de haber sido pasteurizado el mosto en latas y en las que se conservó por espacio de tres meses.-

El mosto embotellado se conservaba perfectamente limpido, pero hecha la prueba de estada al aire, se puede apreciar una intensa casse.-

Fabre y Bremmond (INe) dan como normales para los vinos tintos de Algeria la dosis de 0.010 gr. á 0.012 de hierro total por litro y para los blancos 0.010 gr. á 0.011 gr.-Consideran que estas cantidades son inevitables y no pueden acarrear los inconvenientes de una casse férrica; siempre que estos vinos fueran fer-

mentados y estacionados en vasijas de madera.-

Antiguamente existía una aversión por el material de hierro para vinificación; esto parece ser hoy justificado por los numerosos accidentes provocados por el contacto del hierro con la uva o el vino.-

Los ácidos orgánicos disuelven el hierro en frío y rápidamente en presencia del aire; esto hace que vinos en contacto directo con el hierro presenten un sabor típico desagradable.-

Por otra parte su oxidabilidad al aire transforma los iones ferrosos en férricos y posteriormente éstos por combinación dan tanatos azules ó galotanatos negros que son causa de los cambios de color; hay además aparición de enturbiamientos y depositos de fosfato férrico y materias gomosas coaguladas por las sales férricas, etc.-

Los aparatos en hierro que han surgido de la mecanización de los métodos de vinificación, resultan pues peligrosos siempre que este metal esté en contacto directo con el vino y las razones de orden económico que han favorecido su aplicación en la industria vinícola, no compensan a menudo los inconvenientes posteriores que ellos causan.-

El sulfitaje, que es una practica normal en la elaboración vinícola, viene á contribuir facilitando el ataque de los aparatos de hierro; acción á la que se suele agregar el ácido sulfúrico que algunos bodegueros inescrupulosos emplean para acidificar los mostos para posteriores adulteraciones.-

Vá a continuación una tabla extractada de Fabre y Bremmond sobre vinos blancos; de la cosecha del año 1926 vinificadas con racimos prensados simplemente, fermentados con adición de 20 gms. de anhídrido sulfuroso por hectolitro y conservados en damajuanas de vidrio.-

Cepages	Alcohol %	Acidés total gr. o/oo.	Acidés volatíl gr. o/oo.	Extracto seco gr. o/oo.	Cenizas gr. o/oo.	Hierro total gr. o/oo.	SO2 total gr. o/oo.	Exposición al aire.
Ugni blanc.....	9.90	2.80	0.84	10.40	2.4	0.005	0.012	Buena
Macabéc.....	8.80	2.90	0.37	17.40	1.65	0.009	0.011	Buena
Clafete pointue....	10.50	2.60	0.40	20.60	2.50	0.010	0.005	Buena
Blanc de Fouka.....	9.00	2.80	0.69	17.60	2.75	0.010	0.006	Buena
Mersegura.....	10.65	2.40	0.40	23.40	2.85	0.011	0.010	Buena

Se vé que los diversos vinos blancos obtenidos en material exento de hierro no tienen cantidades de este metal que pueda provocar posteriores inconvenientes.- Dosando el hierro de un vino blanco obtenido por mezcla de los racimos de las cepas antes mencionadas que había sido vinificado utilizando aparatos mecánicos de hierro y efectuando luego la conservación del vino en cubas del tipo corriente de siderocemento, encuentran 0.060 gs. de hierro por litro, presentando el vino manifestaciones de una casse férrica muy intensa y un sabor típico desagradable.-

El inconveniente de las cubas construidas en siderocemento se debe a que ellas estan constituidas por armaduras metálicas en forma de arcos de hierro unidos entre si.- Estas armaduras metálicas que sirven para soportar los marcos, tambien de hierro, de las puestas superior é inferior, se encuentran protegidos por un hormigón de 8 á 12 cm. de espesor; este hormigón (bastante poroso) se halla recubierto interiormente por una argamasa de cemento alisada que tiene un espesor de 1,5 á 2 cm. que constituye la parte estanca de las cubas.-

Debemos señalar que la constitución de esta argamasa de cemento es á menudo rica en hierro (se ha encontrado hasta 3 %) de lo que resulta un enriquecimiento progresivo del contenido en hierro por el vino.-

Por otra parte los marcos metálicos de las puertas de las cubas ordinarias poseen siempre una parte de hierro no protegida que se encuentra en contacto inmediato con los líquidos conservados.-

Por estas razones cuando se posee vinos conteniendo una cierta cantidad de anhídrido sulfuroso, como es el caso general, no debemos sorprendernos verlos enriquecerse poco á poco en forma desastrosa en hierro total.-

También ceden algo de hierro los materiales de madera y de vidrio, pero en cantidad que por lo pequeña no tiene gran influencia sobre las cualidades propias de los vinos.-

En *Industry and Engineering Chemistry* (IV) se ha publicado un interesante trabajo de E.U. Searle y F.L. Laque de la Compañía Internacional de Niquel y R.A. Dohrow de Canadá.-Estudian la resistencia de los metales usados en esta industria, exponiendo a su acción 7 muestras de vinos; y así como también la atacabilidad de los vinos por los metales, agregando citratos metálicos á tres vinos y observando sus cambios.-

El ensayo de corrosión lo efectúan dosando la solubilidad de los metales por pesaje antes y después de estar expuestos a la acción del vino y comparando con la tolerancia de los vinos para los metales.-

El Inconel, aleación constituida de 80 % Ni, 6 % Fe y 13 % Cr es adecuada para todos los usos vinícolas. El Ni; metal-monel (que es Cu 29 %, Ni 68 %, Fe 1,5 %) la 18-8 aleación (que es 8 % de Ni, 74 % de Fe, 18 % de Cr) el aluminio y el Cu pueden ser usados

---

(H) *Industrial and Engineering Chemistry* . Vol. 26 p. 617. Junio 1934

en ciertos equipos; el Fe, latón y metales latonados, tienen muy limitada aplicación.-

Del estudio del efecto que los metales ejercen en el vino, se ha observado que el brillo y el color son afectados, antes que el bouquet y el sabor presenten síntomas de alteración.-

Agregan que pequeñas cantidades (3 mgs o/oo) de Fe, y latón pueden causar cambios en el brillo y color.- El Cu sólo en proporciones apreciables tiene un pequeño efecto en el brillo de los vinos dulces tintos. Ningún otro metal afecta el brillo. El Cu. y Cr. tienen una acción sobre el color de poca cuantía. El Ni y Zn no tienen casi efecto sobre el color.-

El objeto de este estudio es introducir cubas metálicas que tienen la ventaja de su fácil limpieza y esterilización, mientras que en las cubas ordinarias sólo es posible lograrla quemando azufre, con el inconveniente de la posterior absorción del SO<sub>2</sub> por el vino.-

Entre otras ventajas que pueden citarse para su aplicación está la facilidad con que se puede pasar del vino tinto al blanco (un simple lavado arrastra todo el color), como también la eliminación de las pérdidas y los gastos de tonelería; a su vez la dureza de los metales permite una utilización más eficiente del espacio, porque se pueden usar paredes mucho más delgadas.-

Este trabajo abre un campo nuevo en el estudio de la elaboración vinícola; pero no considero que pueda ser aceptado sino después de ensayos delicados sobre vinos finos, pues, es conocida la influencia del estacionamiento sobre madera en el mejoramiento de los mismos.-

Hemos visto las posibles causas del enriquecimiento en hierro; vamos ahora a considerar muy brevemente las causas que contribuyen a la disminución de este metal.-

14.9

Las insolubilizaciones consecutivas por oxidación, las borras y depósitos aún exclusivamente constituidas por microorganismos son ricas en hierro: la levadura fija hierro y si la dosis fijada es elevada parece perder su poder de multiplicación: los coloides coagulan y fijan las sales de hierro sobre los tanatos; también los coágulos con gelatina y caseína que se emplea en uno de los métodos para desferrisar los vinos

Vemos pues que el exceso del hierro puede desaparecer por múltiples causas, pero es más interesante y más técnico evitar las causas que provocan su aumento, que buscar los medios para eliminarlo, y esto se consigue fácilmente con la conservación en buen estado del material de vinificación, cubriendo las partes de hierro con barnices protectores, gomalaca, etc. es decir, evitando el contacto directo de este metal o de elementos que lo posean con el mosto o posteriormente con el vino.

-----

## C A P I T U L O II

### INCONVENIENTES QUE OCASIONA EL HIERRO EN EL VINO.

Se conocen dos grados de oxidación del hierro: el bivalente y el trivalente. Bajo estas dos formas puede existir en el mosto y en el vino. La maceración del mosto al ponerlo en contacto con el oxígeno transforma los iones ferrosos en férricos; pero en la fermentación se elimina el oxígeno del mosto que en parte es consumido por la levadura y en parte es arrastrado por el anhídrido carbónico. -Además en la fermentación se forma ácido sulfhídrico, que como gas reductor transforma las sales férricas en ferrosas. El ácido sulfhídrico producido, es suficiente para causar distintos efectos, aunque no se sabe ciertamente cual es la cantidad que se produce durante la fermentación.

También en los trasiegos se disuelve generalmente una cantidad importante de oxígeno que actúa sobre las sales ferrosas transformandolas en férricas: las cuales por combinación con determinados elementos del vino tales como tanatos, fosfatos, etc., alteran su limpidez por ser insolubles, en el mismo. Estas combinaciones insolubles del hierro son las que dan origen a las llamadas "casses" de las que vamos a hablar en particular.

La "casse" blanca. Se ha hablado por primera vez de la "casse" blanca en el año 1901, año en que A. Bouffard describió un enturbiamiento lechoso que luego se sedimentaba con color blanquecino; agregó que el precipitado estaba formado por calcio y posiblemente hierro, considerando que el único método para evitar la formación del enturbiamiento, era el ácido cítrico.

Passerini, años más tarde, observó el mismo fenómeno en vinos

de los alrededores de Arezzo y Siena, pero afirmaba que el precipitado estaba formado por lactato de hierro.

W.J. Baragiola fué el primero que en compañía de P. Huber (1909) reconoció que la "casse" blanca esta constituida por un precipitado de fosfato férrico a veces mezclado con tanato férrico y explico la propiedad del vino turbio de clarificarse a la luz del sol y enturbiarse en la oscuridad, diciendo que la sensibilidad a la luz se debia a que la sal férrica se reducía a sal ferrosa soluble, mientras que en la oscuridad este fosfato ferroso se oxidaba transformándose en sal insoluble. Finalmente reconocieron que el agua oxigenada producía casi inmediatamente el enturbiamiento, más aún si el ensayo se verificaba en la oscuridad.

Poco despues, J. Laborde publicó un trabajo sobre este mismo asunto y opinaba que el enturbiamiento se debía a la presencia de sales de hierro, pero que el precipitado estaba constituido principalmente por fosfato de calcio, tanto que se arriesgó a decir que la "casse" blanca era una "casse" de calcio.

En 1915, H. Weil confirmo todas la experiencias realizadas por Baragiola y dos años más tarde, H. Fonces-Diacon dio a conocer los resultados de sus experiencias sobre la "casse" blanca, que en general estaban de acuerdo con las de Baragiola.

Sobre la prioridad en el conocimiento de la casse blanca se ha discutido bastante, atribuyéndose los franceses Fonces-Diacon y Laborde el haber sido los primeros que reconocieron que el hierro es capaz de ligarse, no sólo con el tanino, sino tambien con el ácido fosfórico; sin embargo es a Baragiola a quien se debe el haber aclarado cuales son los elementos que forman el precipitado, a pesar de que Granchamps escribe en el año 1924, lo siguiente: "El hierro se combina fácilmente a los tanoides del vino para formar tanatos y al ácido fosfórico para formar fósforos, de los cuales

Pag. 12  
Fonces-Diacon (1917) y Laorde nos han señalado la presencia en los vinos propensos a la "casse" blanca".

L. Casale se ha ocupado profundamente de la "casse" férrica y según él, participan en el enturbiamiento, además de los fosfatos y tanatos, materias colorantes y otras cosas. La mezcla de todas estas materias depende de la concentración y del equilibrio físico-químico del vino y agrega que no se puede establecer una diferencia exacta entre las "casses" negra y blanca, aunque en la primera hay más tanino y materias colorantes. Contrariamente a ~~xxx~~ otros investigadores, Casale dice que un aumento en la concentración de iones hidrogenos fomenta el enturbiamiento (aumento de acidez) y que el ácido cítrico y sus sales alcalinas tienen una acción especial en la disolución de todos los precipitados.-

La formación del precipitado se combina con una oxidación de las materias precipitables causada por las sales férricas. El pH óptimo para la precipitación en soluciones artificiales de tanino y fosfato, es 3 aproximadamente; las experiencias en los vinos resultan más complicadas pero también para éstos se puede comprobar la existencia de un pH en que la precipitación tiene un valor máximo. Con una dosis grande de ácido sulfúrico o sales del mismo se puede retardar el enturbiamiento, pero no evitarlo.-

El comienzo de la "casse" blanca es un velo blanquecino que se intensifica poco a poco, pasando luego a una opalescencia azulada (como se observa a menudo en disoluciones coloidales); hasta aquí no se separa ningún precipitado y esto es lo que se conoce como la "casse" azul del vino; después comienza a precipitar un sedimento blanco fino que va en aumento poco a poco, variando el color a gris y a veces a gris violeta. Si las partículas de enturbiamiento son firmes, tenemos la "casse" blanca.

El hierro trivalente se une con el ácido fosfórico para dar

fosfato férrico blanco, ésta es la casse blanca, pero si hay mucho tanino se manifiesta preferentemente la casse negra que a veces llega a disimular completamente la "casse" blanca formada.-

La "casse" blanca se manifiesta cuando hay un contenido bajo de acidez y una cierta pobreza de ácido tánico. Por consideraciones teóricas que desarrollaremos más adelante se deduce que no es necesaria la presencia de una gran cantidad de hierro para que se produzca la "casse" blanca, siempre que haya una concentración suficiente de fosfato.

Experimentalmente se ha comprobado esta turbidez en vinos con gran contenido en ácido fosfórico.-

La presencia de un exceso de fosfato, puede provenir de haber sido agregada una gran cantidad de fosfato Thomas, como abono químico en la viña.-

Los caracteres que permiten reconocer la aparición de la "casse" blanca y distinguirla en particular de las otras variedades de "casses" o de una coagulación de las materias albuminoideas, son los siguientes: El enturbiamiento no aparece sino después de varios días de contacto con el aire, da al vino un tinte blanco y hay formación de un depósito más o menos voluminoso que contiene hierro trivalente, ácido fosfórico, calcio y materias orgánicas, este depósito es soluble en ácido clorhídrico y también por adición de hidrosulfito.-El ácido cítrico disminuye e impide la formación del precipitado.-

Ninguna de estas características es rigurosamente específica y es difícil dar una definición exacta de la "casse" blanca.-  
La casse negra.-El tanino aún a débiles concentraciones forma con el hierro una combinación violácea, que no es otra cosa que un complejo en el cual, el metal está disimulado, como lo indican las coloraciones obtenidas por el sulfocianuro sin agregar ácido clor-

hídrico. La formación de estos complejos entre el hierro y el tanino, se opone a la casse blanca propiamente dicha, al disminuir la cantidad de hierro combinable con el ácido fosfórico. Por otra parte la formación de estos complejos es capaz de engendrar otras variedades de casses férricas: "casse azul" o "casse" negra, que resulta precisamente de la formación y de la insolubilización de esta combinación tanino-hierro, que se designa como tanato de hierro pero que no puede ser asimilada a una sal ordinaria.

El tanino del vino capta tanto más hierro trivalente cuanto su concentración es mayor y el pH más elevado. Se comprende pues perfectamente la nota de Laborde según la cual los vinos ricos en hierro, cuando son ácidos son principalmente susceptibles de ~~XXXX~~ "casse" blanca y cuando son poco ácidos de "casse" azul: un pH elevado favorece una formación en iones férricos y por tanto la tendencia a precipitar estos como fosfato férrico o "casse" blanca. Se comprende que en los vinos tintos ricos en tanino el hierro se combina por acción de masa y da la "casse azul" disimulando la "casse" blanca.

Con frecuencia a la "casse" blanca se superpone una ligera "casse" azul es decir, que generalmente se encuentran los caracteres de ambos.

Potencia de "casse". - En los fenómenos de precipitación, intervienen no sólo los equilibrios de oxidación y reducción, sino también los equilibrios físicos de precipitación, lo que complica el estudio. La precipitación depende de las condiciones impuestas: temperatura, luz, aereación y también de la constitución física, química y biológica, pudiendo darse el caso de vinos ricos en hierro que ~~XXX~~ sean menos "cassant" que otros con cantidades **m u y** inferiores de este metal.

Se llama potencia de "casse" a la intensidad del enturbia-

miento comparada con una escala convenida en condiciones especificadas. La potencia de "casse" es tanto más elevada cuanto más hierro hay y puede aumentarse agregándole a un vino, una sal de hierro, tal como  $SO_4Fe$ .

Algunos vinos precipitan muy difícilmente debido a que tienen el hierro en forma de ión complejo, cuyas propiedades son completamente diferentes; pero al abrigo del aire, este ion complejo se transforma en férrico.

El cobre tiene una acción catalizadora en la "casse" férrica, tanto que una adición de 1 mgr. de cobre por litro a un vino "cassant", es suficiente para hacerlo mucho más "cassant" aún. Algunos vinos si sufren un enriquecimiento accidental en cobre, se vuelven "cassant" y esta influencia aumenta con el tenor en cobre.

El anhídrido sulfuroso, a partir de cantidades de 150 a 200 mgr., por litro, disminuye la intensidad de la casse y puede llegar a impedirla, pues disminuye el tenor límite en ion férrico, destruyéndolo a medida que se forma.

Otras influencias importantes en la práctica, pero todavía oscuras, actúan modificando el estado físico-químico del vino; así el encolado disminuye y la filtración aumenta el poder de "casse" de un vino, sin que haya en la constitución química modificación aparente. También la conservación en toneles disminuye progresivamente hasta la desaparición completa, la tendencia a la "casse" férrica, no pudiéndose explicar este hecho solamente por la pequeña disminución de hierro que se observa.

Mecanismo de la oxidación del hierro. - En presencia del oxígeno, los iones ferrosos se oxidan progresivamente a iones férricos y se renuevan a medida que la oxidación avanza con detrimento de las moléculas no disociadas a fin de mantener el equilibrio. Los

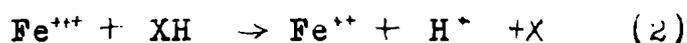
iones ferricos formados en combinacion~~nes~~ con los diversos constituyentes del vino, dan compuestos ferricos maso menos disociados, en los que las moléculas no disociadas están en equilibrio móvil con los iones férricos libres y este equilibrio se rige por la ley de acción de las masas.-

Mientras los compuestos férricos formados con solubles, el vino queda limpio, pero si uno de ellos es insoluble, se precipita cuando su concentración es suficiente, siendo ésta tanto más elevada, cuanto mayores sean las concentraciones de los iones constituyentes (ley de acción de las masas).-

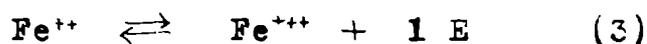
Cuando en un vino hay oxígeno disuelto, la reacción de oxidación del hierro, se puede expresar así:



pero los iones férricos tienden a reducirse por elementos oxidables, como las materias tánicas y el ácido sulfuroso y esto se puede representar esquemáticamente así:



La velocidad de cada una de estas reacciones es mayor cuando las concentraciones de los elementos reaccionantes son más elevadas, es decir, que a medida que eummeta la concentración de los iones férricos, disminuye la velocidad de la primera reacción y aumenta la de la segunda, hasta que, al ser iguales, se establece el equilibrio:



Este equilibrio es el factor esencial de la casse.-

Precipitación del fosfato férrico.- Una sola de las funciones ácidas del ácido fosfórico se combina en el vino, porque su concentración en hidrógeniones es inferior a la constante de disociación de la primer función y superior a la de las otras. El ácido fosfó-

rico está en el vino en su mayor parte bajo la forma de ión fosfato monovalente.

Cuando los iones férricos aparecen, se producen la reacción siguiente:



Los valores relativos de  $m$  y  $n$  no son constantes. Por otra parte se ha mostrado que según la concentración y la acidez se pueden formar fosfatos férricos con proporciones muy variables de los constituyentes aún en medio simple.

Las concentraciones están ligadas por la ley de acción de masas:

$$p^m \cdot f^n = K P \quad (5)$$

$f$  y  $p$  son las concentraciones de iones férricos y fosfatos y  $P$  la concentración de las moléculas no disociadas de fosfato férrico las que no se precipitan hasta que  $P$  alcance un cierto valor  $P$  o sea:

$$p^m \cdot f^n = K P' \quad (6)$$

$K \cdot P'$  es el producto de solubilidad del fosfato férrico..-

Un vino tendrá más probabilidades de ser "cassant" y con más intensidad cuando las concentraciones  $p$  y  $f$  sean más elevadas.-

Se puede afirmar que el Ca no interviene en la "casse" blanca del mismo modo que el Fe y el  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , porque adiciones de Ca importantes, aunque aceleran la floculación, no aumentan la intensidad de la "casse".

En un vino, dada la concentración en iones fosfato, la posibilidad de "casse" está determinada por la concentración de iones férricos. La "casse" se declara cuando  $f$  alcanza un valor que satisface la relación (6) tanto más pequeño, cuanto más grande es  $p$ .-

A medida que la reacción (4) se desplaza hacia la derecha precipitándose, el fosfato, la concentración de los iones férricos disminuye y para que se mantenga el equilibrio (3) es necesario

que se formen nuevas cantidades de los mismos a expensas de los iones ferrosos, en consecuencia la reacción (1) se desplaza a su vez a la derecha. A esto se debe el hecho ya señalado anteriormente de que los vinos "cassant" consuman mas oxigeno que los no "cassant".-

La precipitación cesa cuando la concentración en Fe total disminuye, y por consiguiente las concentraciones de los iones ferrosos y férricos  $f$ , desciende por debajo del valor  $f'$  y el  $P$  de-  
bajo de  $P'$ . Hay ademas otros factores que limitan el desarrollo de la "casse" principalmente una disminución en la concentración del oxigeno disuelto, disminución que desplaza el equilibrio hacia la izquierda y por consiguiente disminuye  $f$ .

En definitiva; el elemento determinado de la "casse" férrica es la concentración en iones férricos libre, aunque es necesario precisar los factores restantes.-

## C A P I T U L O   I I I

### MÉTODOS DE DOSAJE DEL HIERRO EN LOS VINOS BLANCOS

Las condiciones industriales de nuestro país que significan una carencia casi completa de técnicos y de laboratorios especializados en los establecimientos vinícolas, me han indicado la necesidad de buscar un método que a su sencilla realización, una la exactitud suficiente para conocer las cantidades del hierro en el vino y poder así, seguir su evolución.

Se han propuesto y utilizado una gran cantidad de métodos basados en diversas reacciones químicas, pero como los que interesan son los que permiten dosar el hierro en sus diferentes formas, sólo vamos a dar una breve reseña y concretaremos al estudio de los más adecuados.

Uno de los métodos más antiguamente conocidos fue el de Margueritte basado en la oxidación que ejerce el permanganato en solución ácida sobre las sales ferrosas de acuerdo a la siguiente ecuación:



El permanganato se decolora hasta la completa transformación de los iones ferrosos en férricos.

Este método no es suficientemente sensible para dosajes de muy pequeñas cantidades de hierro sobre todo cuando se opera en muestras de ensayo de 20 cc. en las que la cantidad de hierro muchas veces es inferior a 0,03 mgr.

Mathieu publicó en el Boletín de la Asociación de químicos azucareros de Francia (5) un procedimiento colorimétrico que en resumen es como sigue:

---

(5) 37, 207-8 (1919).-

Se evapora el vino en cápsula de platino, se calcina y se disuelve en ácido clorhídrico; se efectúan las mismas operaciones en otro tubo conteniendo agua destilada al que finalmente se agrega cloruro férrico, hasta obtener en ambos igualdad de tinte.

Este método tiene el inconveniente que, por la calcinación, el hierro desado es el total y no los iones ferrosos y férricos.

Malvezin y Rivalland (6) han propuesto otro método basado en la reducción de las sales férricas por medio del disulfuro de sodio usando como indicadores salicilate de sodio que en presencia de sales ferrosas da coloración violeta; esta técnica tampoco permite el dosaje por separado de los iones, además la calcinación previa hace que estos métodos sean engorrosos para personas no técnicas.

Una gran cantidad de técnicas similares a las anteriores han propuesto diversos autores, pero recién en el año 1929, Ribereau Gayen (7) dió un método rápido y sencillo para la determinación colorimétrica de los iones férricos.

La técnica indicada es la siguiente: "Se prepara una solución de cloruro férrico disolviendo un gramo de hierro puro en ácido clorhídrico y se lleva a 100 cm<sup>3</sup> con agua destilada, a partir de esta solución se preparan otras seis, cuyos títulos en hierro sean: 3, 6, 9, 12, 15 y 18 mgr. por litro, soluciones que pueden ser conservadas mucho tiempo. En el momento en que se va a efectuar el dosaje, se toman seis tubos de igual diámetro colocando en cada uno 10 cm<sup>3</sup> de una de las soluciones preparadas anteriormente de cloruro férrico. A los tubos conteniendo 3, 6 y 9 mgr/l se les agrega una gota de ferrocianuro de potasio en solución a 10 gr/l recién preparada y en los restan-

---

(6) Ann. Chim. Anal. Chim. Ap. 3, p.90-2 (1921)

(7) Anales de falsificaciones y fraudes 22, p.522 (1929)

"tes dos gotas de la misma solución; finalmente con el fin de oxidar el cloruro ferroso formado por la influencia de hongos reductores en las soluciones de cloruro ferrico se agrega a cada tubo 3 gotas de agua oxigenada a 12 volúmenes."

"Las coloraciones obtenidas después de agitación constituyen una escala colorimétrica de comparación en que cada tubo se distingue notablemente del anterior. Esta escala se conserva por algunas horas."

"El dosaje se efectúa así: Se colocan diez  $\text{cm}^3$  del vino a analizar en un tubo de ensayo de igual diámetro que los precedentes, se agregan tres gotas de ferrocianuro de potasio a 10 gr. por litro y después de agitación, tres gotas de agua oxigenada a diez volúmenes.

"Al añadir el vino toma inmediatamente un color azul que se compara con los testigos, esto es una operación muy sencilla que el comparado: Walpole y se obtiene una aproximación de 2 mgr. por litro del tenor en hierro".

Pueden presentarse dos casos en que es necesario modificar el método:

a) Vinos pobres en hierro que presentan un tinte ligeramente verdoso, inconvenientes que casi siempre se subsanan colocando un tubo con vino atrás del correspondiente de la escala. Si esta precaución es insuficiente, se debe tomar una nueva muestra y agregarle sólo una gota de ferrocianuro de potasio.

b) Cuando la cantidad de hierro sobrepasa los 18 mgr. por litro, las diferencias de color se vuelven difíciles de apreciar, por lo que es necesario repetir el ensayo diluyendo los 10  $\text{cm}^3$  de vino en 10  $\text{cm}^3$  de agua. Si el tenor de hierro obtenido no llega a los 30 mgr./l. el resultado puede considerarse satisfactorio, pero si es mayor de 30 mgr/l debe tenerse en cuenta que 3 gotas de ferrocianuro de potasio al 1% no pueden desplazar más de 0,3 a 0,35 mgr. de hierro; luego debe repetirse

el dosaje. Adicionando 20 cm<sup>3</sup> de agua destilada, 5 gotas de ferrocianuro de potasio y 5 gotas de agua oxigenada.

Este dosaje es muy rápido (quince minutos mas o menos para 10 vinos comprendida la preparación de los testigos) y no necesita mayor instrumentación para efectuarlo.

De la comparación de éste método con el de clacinação previa y dosaje colorimétrico con sulfocianuro, ha obtenido Ribereau Gayon los siguientes datos.

<u>METODO POR CALCINACION</u>	<u>METODO POR RIBEREAU GAYON</u>
mgr. / l.	mgr. / l.
44	48
34	34
28	28
23	20
21	17
13	12
10	6

En el último ensayo se nota una diferencia notable; Ribereau Gayon lo atribuye a que la calcinación, ha hecho aparecer hierro que no estaba al estado de catión.

Habiendo ensayado este método en diferentes vinos de la República, sólo creo necesario hacer unas pequeñas aclaraciones para su empleo:

En la escala testigo es necesario agregar al tubo que tiene 9 mgr. de hierro una gota de ferrocianuro de potasio, para que alcance el máximo de tinte y en los siguientes 3 gotas y no 2 como indica el método, esto se debe a la variación del tamaño de las gotas lo que no ha especificado Ribereau Gayon.

Otro de talle es la agitacion un vez agregado el ferrocianuro de potasio, para que se combine con el hierro, porque en caso contrario al agregar el agua oxigenada el ferrocianuro de potasio no combinado pasa a ferricianuro, que dá compuestos incolores con el hierro restante; esto es causa de un error por defecto y es necesario tenerlo muy en cuenta, pues obliga a repetir en muchas ocasiones el análisis.

Damos a continuación los datos <sup>que hemos</sup> obtenidos en diferentes ensayos:

<u>V I N O</u>		<u>ENSAYOS: HIERRO EN MGR./L.</u>						
Prev. de Mendoza.		a	b	c	d	e	f	g
1	Tipo Santernes.....	-	-	6	3	8	8	4
2	Pinot Tinto (Vinif. en blanco)	9	7-8	4-5	4	3,5	5	4,5-5
3	Tipo Mesela.....	7-8	7-8	7,5-8	5	5-7,5	7	7,5
4	Semillon 1934.....	5	7	5	4	5,5-6	5	5,5-6
5	Pinot Blanco 1934.....	3	2,5	4	4	4	4	4
6	Semillon 1934 (Agregado).	7	8	7	5	5	5	5
7	Semillon 1935 (Agregado).	6	6	6	5	6	6	6
8	Pedro Gimenez (Pedregal)	4	4,5	3	3,3	3	3	3
9	Semillon (Pedriel) 1934.	7	7,5	4	3	3,5	3	3,5
10	Prensa Semillon.....	9	8	7	5	7	6	7,5
11	Semillon 1935 (Pedriel).	6	7	5,5	5	6	5,5	5,5
12	Pinot Blanco 1933 (Agr.)	9	10	3	4	5,5	5	4,5
13	Pinot Blanco (Rivadavia)	6	7,5	3	6	4	3	3
14	1 mas 10 mgr. de hierro	-	-	19	-	15	16	15
15	3 mas 15 mgr. de hierro	-	-	21	-	22	20	20
16	11 mas 5 mgr. de hierro	-	-	10	-	10	10	10
17	6 mas 15 mgr. de hierro	-	-	24	-	21	20	21

Del estudio comparativo de los datos obtenidos, se puede observar ciertas anomalías, que no son debidas a defectos del método, sino a errores en su realización, así, la muestra 9 en los ensayos a y b señala un tenor en hierro más elevado que en los siguientes, lo que se debe a que en estos ensayos no se colocó detrás del tubo escala, otro conteniendo vino.

En el ensayo d por no haber agitado inmediatamente al agregar el ferrocianuro, se obtuvieron resultados inferiores a los correspondientes de los otros ensayos.

Para obtener la concordancia en los resultados alcanzada en los ensayos e, f y g, es necesario adquirir cierta práctica visual, pues la diferencia entre dos tubos próximos de la escala es de 3 mgr. y el método da sin dificultad el mgr.

Es muy importante para no cometer errores innecesarios el uso de drogas para análisis exactas de hierro, pues de lo contrario se pueden obtener escalas con mayor cantidad de hierro que la determinada teóricamente, -

Ribereau Gayon hace notar como prueba concluyente en favor de su método, que determinando experimentalmente la dosis de ferrocianuro de potasio exactamente necesaria para obtener en un vino dado la coloración máxima, se encuentra que el hierro y el ferrocianuro de potasio intervienen en la proporción del ferrocianuro férrico; es decir, que la coloración es dada en el vino por el mismo compuesto que en la escala.

Phillipe Malvezin (8) considera la necesidad del dosaje de los iones ferrosos ya que la experiencia ha constatado ser el que ocasiona

---

(8) Anales de Falsificación y Fraudes, 1930, p. 412.

las sales ferricas.

Propone un método para el dosaje de las sales ferrosas, que completa al de Ribereau Gayon. El principio del método es comparar el color de un volumen determinado de vino tratado por una solución de ferricianuro de potasio al uno por ciento, con el color tomado en iguales condiciones por una solución ferrosa de título conocido.

La técnica es la siguiente: Se preparan dos soluciones, una de hierro a 0,1 y por litro en iones ferrosos y otra en ferricianuro de potasio al uno por ciento. Esta es inestable y debe ser frecuentemente verificada.

Para preparar la solución ferrosa se debe disolver en 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico al tercio 0,1 gr. de hierro para análisis; esta operación debe realizarse en un matraz de 200 cm<sup>3</sup>. que se coloca en un soporte inclinado. Se adapta al matraz, por medio de un tapon de goma, un tubo acodado y a éste una pipeta de 50 cm<sup>3</sup> de capacidad cuyo extremo cae al fondo de un erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>.

Se elige una pipeta con la abertura muy pequeña y se la fija de modo que la punta sea la que esté sumergida en el líquido del erlenmeyer. El objeto de este dispositivo es impedir la absorción de aire por el matraz.

Se introducen en el matraz 0,1 gr. de hierro y 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico, se arma el aparato colocando en el erlenmeyer 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada con 2 o 3 gr. de bicarbonato de sodio. Se lleva el líquido del matraz a ebullición y cuando se ha disuelto todo el hierro se quita la llama, lo que provoca por el enfriamiento la entrada de una parte del agua bicarbinatada del erlenmeyer, se produce un desprendimiento de anhídrido carbónico que impide una absorción ulterior. En esta forma la solución se enfría sin temor de una oxidación por el aire atmosférico.

Se completa el líquido del matraz hasta 1000 cm<sup>3</sup> con agua destilada teniendo así una solución ferrosa que encierra 0,0001 de hierro por centímetro cúbico.

Preparación de la escala. Se mezcla un cm<sup>3</sup> de la solución ferrosa, 19 cm<sup>3</sup> de agua destilada y 5 gotas de la solución de ferricianuro de potasio al 1 % se tiene así una solución que contiene 0,005 gr. de hierro por litro.

Dosaje.- Se toman dos tubos iguales y se introduce en un tubo 5 cm<sup>3</sup> de la solución precedente, en el otro 5 cm<sup>3</sup> del vino a ensayar y en ambos 5 gotas de ferricianuro de potasio al 1 %, se mezcla y compara las coloraciones obtenidas. Si la del tubo con vino es más intensa, se lleva a identidad de color, agregando en este tubo agua destilada por medio de una bureta graduada en cm<sup>3</sup>.

Si se obtiene en el vino una coloración más verde que la de la escala se remedia colocando detrás del tubo testigo otro semejante con el vino ensayado.

Para realizar varios ensayos simultáneamente resulta largo llevar a identidad de color cada tubo, por lo que es más conveniente utilizar una escala.

Inmediatamente antes de efectuar los dosajes y una vez preparados los tubos conteniendo 5 cc. de las muestras a analizar, se toman seis tubos en los que se coloca, 0,4;0,6;0,8;0,10;0,12;0,14 cm<sup>3</sup> de la solución al 1 % de sulfato ferroso, se lleva luego a 10 cm<sup>3</sup> con agua destilada y se agregan 5 gotas de ferricianuro de potasio al 1 % a cada tubo, se tiene así una escala que permite simplificar y hacer más rápidas las determinaciones.

Un detalle muy importante es efectuar la comparación del color, no antes de los 5' ni mucho después, pues la combinación no es inmediata

y si se deja pasar más tiempo se corre el peligro de que se produzca la precipitación del azul de Turnbull, lo que sería causa de error, sobre todo en vinos ricos en hierro.

El siguiente ejemplo nos indica la importancia que tiene efectuar la comparación en el tiempo indicado:

VINO DE UVA PINOT BLANCO (Cosecha 1920)	
Comparación efectuada a los	mgr./l. de Fe.
1 minuto	5 mgr.
5 "	7 "
30 "	5 "
60 "	4 "
24 horas	líquido claro con precipitado en el fondo.

A continuación damos datos diversos de dosajes <sup>que hemos</sup> efectuados diariamente en los mismos vinos, que demuestran la concordancia del método; lógicamente es necesario para que esto suceda, que el vino se encuentre en el mismo estado de equilibrio:



como ha ocurrido en nuestro caso, a pesar de haber efectuado los dosajes con diferencia de varios días.-

V I N O S	Cantidad de Iones ferrosos en mgr/l.				
	a	b	c	d	e
1 Santornes.....	4,5	4,5	4	4,5	4,5
2 Pinot (uva tinto vinif.en blanco)...	3,5	3,5	4	4	3,5
3 Tipe Rhin (cosecha 1920-)... ..	6	5	5,5	7	6
4 Semillon 1934.....	3	3	3,5	4	3
5 Pinot Blanco.1934.....	3,5	3,5	4	3,5	3,5
6 Semillon 1934 (Agrelo).....	4	5	4,5	4,5	4,5
7 Semillon 1935 (Agrelo).....	3,5	4	4,5	4	4
8 Pedro Gimenez (Pedregal).....	1,5	1,5	2	1,5	1,5
9 Semillon 1934 (Pedriel).....	3,7	3,5	3,5	3,7	3,5
10 Prensa Semillon.....	6,5	6,5	7	6,5	7
11 Semillon 1935 (Pedriel).....	6,5	6	6	6	6
12 Pinot Blanco 1933 (Agrelo).....	4,5	4,5	5	4,5	5
13 Pinot Blanco (Rivadavia).....	2,5	3	3	3	2,5
14 00 con 10 mgr. de Fe.....	14	15	14	14,5	14
15 1 con 15 mgr. de Fe.....	19	20	22	-	-
16 13 con 10 mgr. de Fe.....	11	10,5	10	10	-
17 6 con 15 mgr. de Fe.....	20	19	17	-	-

Las diferencias anotadas en algunos casos y sobre todo cuando el tenor de iones ferrosos es más elevado, se debe a errores de observación que solo se pueden eliminar con una práctica muy larga. Cuanto mayor es la intensidad de color, más difícil resulta poder establecer pequeñas diferencias; así, en un vino con 20 mgr. de hierro bivalente se pueden obtener valores entre 19 y 21 mgr.; en cambio en un vino con 8 mgr. estos pueden variar entre 7,75 y 8,25 mg.

En el año 1933, Ferré y Michel (9) publicaron un método que llamaron

(9) Anales de falsificación y fraudes, 1933, p.20.

sulfocianométrico, considerado que presenta diferentes ventajas sobre el método de Ribereau Gayon.

El método no debe considerarse original de estos autores, pues ya Cosrouge (10) indicaba una técnica basada en el empleo del sulfocianuro, pero se colocaba en condiciones que impedían su aplicación práctica modificado luego por Ribereau Gayon, su empleo dió excelentes resultados.

Ferré y Michel, afirman que para que la coloración azul tomada por el vino adicionado de ferrocianuro sea comparable con la coloración de la escala, es necesario que la intensidad colorante del ferrocianuro férrico, sea la misma en la escala que en el medio orgánico complejo constituido por el vino, la experiencia ha mostrado que bajo la acción de diversos factores la coloración resulta más o menos intensa. Estos mismo autores, hacen luego notar la influencia del pH sobre la intensidad colorante del ferrocianuro férrico en medio sintético. Preparaban un medio mineral a base de Cl H y un medio orgánico a base de ácido tartárico de tal modo que tengan la misma acidez titulable N/10, pero acideces reales (pH) diferentes y observaban que la intensidad colorante es máxima con ácido clorhídrico N/10 y N/100, para concentraciones mayores de ClH (N, 2N) la intensidad colorante disminuye y termina por ser nula.

La causa importante de error es la que proviene de la acidez iónica del medio, construyendo una curva que represente la intensidad colorante por un mismo tenor en hierro, observan Ferré y Michel que a un pH entre 1 y 1,5 se obtiene el máximo de coloración con los iones férricos;

---

(10) Bull. de la Soc. Chim. 1922, 60 p.127.

luego decrece a partir del pH 2,5 que es el límite mínimo en los vinos y ya a 3,5 no representa más que la tercera parte del hierro trivalente en existencia.

Las curvas obtenidas con vino son similares a las obtenidas en medios sintéticos. En la zona del pH de los vinos blancos naturales, sólo los iones ferrosos dan su máximo de coloración con ferrocianuro. Cuando es hierro trivalente la intensidad de color no corresponde a la totalidad del hierro existente y la diferencia es mayor cuanto más pequeña es la acidez real.

El método sulfocianométrico está basado en la coloración roja obtenida por el agregado de sulfocianuro de potasio en el vino, coloración que es debida al sulfocianuro férrico no disociado, pues se establece un equilibrio:



Hay que colocar los factores que regulan este equilibrio en condiciones de favorecer la formación de sulfocianuro férrico para producir un aumento en la coloración.

Los ensayos han mostrado que la formación de sulfocianuro férrico sólo tiene lugar en presencia de ácido clorhídrico y que la coloración es constante a un pH de 1,5 para la misma concentración en hierro y sulfocianuro.

El método propuesto es el siguiente:

1°) Se prepara una solución testigo de cloruro férrico obtenida por ataque de hierro puro con ácido clorhídrico a una concentración de 200 mgr. por litro, se asegura la conservación de esta solución colocando en el frasco algunos pedazos de alcanfor;

- 2°) se prepara una solución de sulfocianuro de potasio al 5 %;
- 3°) se prepara una solución de ácido clorhídrico al 50 %; y
- 4°) se prepara una solución de perhidrol a 12 volúmenes.

**Técnica: Iones férricos.** En dos tubos de ensayo de igual diámetro, se introduce 1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico al 50 % y 5 cm<sup>3</sup> de sulfocianuro de potasio al 5 %. Uno de los tubos recibe 5 cm<sup>3</sup> de vino, mientras que el otro 5 cm<sup>3</sup> de agua destilada y 3 gotas de agua oxigenada. (La adición de agua oxigenada es indispensable porque la solución testigo de cloruro férrico contiene siempre una cierta proporción de iones ferrosos.)

Con un cuentagotas se establece el equilibrio de coloración por adiciones sucesivas de solución titulada de cloruro férrico.

**Iones ferrosos.** Se efectúa su determinación en el tubo que contiene vino al que se le agrega 3 gotas de agua oxigenada; en presencia de iones ferrosos se produce un aumento de color que se iguala como antes calculando así la cantidad de hierro total y por diferencia se obtiene el número de miligramos de hierro bivalente por litro.

Aplicado así el método sulfocianométrico da aproximaciones de 1 a 2 mgr. por litro aún en presencia de azúcar e de anhídrido sulfuroso.

La suma de los iones ferrosos y férricos corresponde en todos los casos al hierro total dosado después de la destrucción de materia orgánica por calcinación.

Cuando la cantidad de hierro total pasa los 30 mgr. las diferencias de color son más difíciles de apreciar por lo que conviene diluir el vino disminuyendo así la precisión del método.

Los sulfatos y fosfatos en las proporciones en que se encuentran en el vino, tiene una acción despreciable. En cuanto a la reducción del sulfocianuro férrico por las materias orgánicas del vino, no tienen

lugar sino despues de un cierto tiempo de contacto, por esto la exactitud del dosaje no se modifica si se tiene el cuidado de efectuar la comparación enseguida despues de la formación del sulfocianuro férrico.

Consignamos a continuación algunos resultados <sup>que hemos</sup> por éste metodo obtenidos:

V I N O		LOCALIDAD	Fe		Fe		Fe	
1	Criollo	Dto. Rocitos	7	7	6,5	2	2	2
2	Criollo	Angaco Norte	vest.	0,5	vest.	vest.	vest.	vest.
3	Semillon	Pie de Palo	15	15	14,5	4	4	4
4	Criollo	Dto. Rocitos	7	7	7	3	3	2,5
5	Crielle	25 de Mayo	15	15,5	15	5	6	5
6	Crielle	Valdivia	3,5	4	4,5	1	1,5	1
7	Criollo	Angaco Sud	19	18	20	vest.	vest.	0,5
8	P. Gimenez	Rocito	6	6	7	3	1,5	3
9	Crielle	Angaco Sud	13	12	12	5	5	6
10	Crielle	Angaco Norte	10	9	10	7,5	6,5	7
11	Moscato	Angaco	12	13	13,5	8	8,5	8
12	Blanco	Neuquen	2,5	4	-	1	-	-
13	Blanco	Neuquen	2,5	-	-	2	-	-
14	Blanco	Neuquen	1,5	-	-	Vest.	-	-
15	Pinet Blanco	Neuquen	1,5	-	-	Vest.	-	-
16	Crielle	Valdivia	6	5	5,5	5	5,5	5
17	Blanco	San Carlos	4	4,5	5	1,5	1,5	1
18	Blanco	Cafayate	18	17	17	15	16	15
19	Blanco	El Carmen	4	3,5	3,5	1,5	1,5	1,5
20	n° 11	10 mgr. de hierro por l.	21	22	23	18	18	17,5
21	" 8	5 " " " "	11	11	12	8	7	8
22	" 7	5 " " " "	24	24	24	5	6	6

Estos ensayos demuestran que es un método practicamente aplicable al vino y de muy fácil realización, sobre todo si se construye una escala de acuerdo a las indicaciones de Ribereau Gayon.

De las observaciones practicadas en la realización de los diferentes métodos de dosaje del hierro en los vinos, cree conveniente hacer notar las ventajas que representa la simplicidad y eficacia del método al sulfocianuro que permite, con elementos muy simples realizar un dosaje con la precisión necesaria para impedir los posteriores inconvenientes que puede ocasionar un exceso de hierro.

Los métodos al ferrocianuro y ferricianuro son interesantes y pueden resultar un auxiliar de gran valor en algunos casos complejos de sales férricas.

Complejos de hierro en el vino..- No vamos a discutir su existencia, sin a indicar algunos datos de este asunto que es hoy tan debatido en Europa. Ribereau Gayon señala que el hierro está más o menos disimulado a sus reactivos habituales: sulfocianuro, precipitación de fosfato férrico etc., hechos que significan que el hierro en los vinos no está al estado de sales simples como se cree, sino de combinaciones poco disociadas o de complejos más o menos estables, que son destruidos por adición de un ácido fuerte.

Ribereau Gayon asegura que la totalidad del hierro trivalente está en forma de complejos más o menos estables, según la constitución del vino, siendo unos destruidos por la acción del ferrocianuro de potasio y otros no.

Indica que en combinaciones simples cuyo pH. es el del vino, la precipitación del hierro por el ferrocianuro de potasio es inmediata y total, lo que supone que no es sólo una cuestión de pH. Genevois afirma la existencia de complejos u Casale opina del mismo modo.

Dubaquié señala que así como en la marcha analítica para precipitar:

los metales con ácido sulfhídrico es necesario una cierta acidez, cuando el medio no tiene esta relación nada autoriza a afirmar que sea una combinación excepcional del metal, la que impide la precipitación.

Dubaquíé admite hoy la existencia de estas combinaciones que dice son destruidas por el ferrocianuro, en lo que difiere de los sustentado por Ribereau Gayon.

Por las experiencias realizadas al estudiar los métodos de dosaje en las que he podido observar la exactitud de lo expuesto por Ribereau Gayon, en sus trabajos sobre complejos del hierro, se puede considerar posible la existencia de estos y como consecuencia resulta necesario conocer en que proporción se encuentra el hierro combinado bajo esta forma.

=====

## C A P I T U L O   I V

### METODO PARA LA SEPARACION DEL HIERRO

El antiguo sistema francés: Los franceses no trataban de precipitar el hierro, sino, por el contrario, mantenerlo en solución; para ello empleaban el ácido cítrico que disuelve las sales de hierro. Por una circular del Ministerio de Agricultura del 26 de enero de 1910, se permite la adición del ácido cítrico y se agrega que en la ordenanza del 13 de diciembre de 1907 (artículo 3) se detallan aquellos casos en que éste es permitido.

La Administración Agrícola opina que una adición de 0,5 gr. de ácido cítrico puro por litro de vino, es eficaz para evitar los enturbiamientos que resultan de la formación de sales insolubles de hierro.

En combinación con fuertes cantidades de azufre, la adición de ácido cítrico es un medio eficaz para impedir la casse blanca pero siempre se debe temer que el vino se enturbie, cuando la cantidad de azufre disminuya o cuando el ácido cítrico se descomponga por la acción de ciertas bacterias.

El sistema francés actual: Un sistema patentado en Francia, estriba en la acción del oxígeno sobre el vino. Granachamp, Malvezin y Piedallú, fueron los primeros en demostrar que se puede desferrijar los vinos haciendo difundir el oxígeno puro en el vino por medio de un distribuidor excepcionalmente fino (bujía Chamberland) lo que provoca una oxidación mucho más rápida y completa que el aire. Por este medio, el hierro se transforma totalmente en trivalente y por combinación con el tanino, precipita como tanato de hierro.

Cuando se satura de oxígeno a un vino blanco "cassant", la velocidad de oxidación del hierro y formación del fosfato férrico es muy grande en las primeras doce horas. Después de 24 horas, la casi totalidad del hierro "cassant" puede ser eliminada por un colage. En todo caso, filtrando después de tres días, la eliminación del hierro "cassant" es completa.

Para favorecer la precipitación y la formación del tanato de hierro, se agrega antes del tratamiento, tantos gramos de tanino como mgr. de hierro contiene por litro de vino.

Conviene antes de la inyección de oxígeno, dosar el anhídrido sulfúrico; Grandchamps indica que el contenido mínimo de anhídrido sulfúrico debe ser 70 mgr. por litro, siendo la acción de éste la de protector contra una acción demasiado intensa del oxígeno para otras materias oxidables.

Para mostrar la cantidad de hierro eliminada por éste tratamiento, Grandchamps da el siguiente extracto de Pouget y Bonnier. (11).-

	<u>CONTENIDO DEL HIERRO</u>		DISMINUCION DEL HIERRO
	Antes del tratamiento y después.		
Vino A	63,4 mg/l	23 mg/l	60 %
" B	32,3 "	22,8 "	30 "
" C	23,9 "	8 "	67 "
" D	13,7 "	9,6 "	30 "
Mosto	82,5 "	27,5 "	67 "

De estas cifras, se observa que se ha separado de 1/3 a 2/3 del hierro total, quedando cantidades importantes que pueden aun

Provocar la casse blanca o negra. En el caso más favorable la cantidad que queda de hierro en el vino es de 8 mgr. por litro; cantidad que para su alejamiento total necesitaría todavía 4,5 gr. de ferrocianuro por hectólitro de vino.

Mejores resultados son los obtenidos por Schätzlein y comunicados a la Junta del Reich para las investigaciones vinícolas de Neuenahr, 1932.

Schätzlein realizaba ensayos con dos tipos de vino, uno natural con 6,4 de alcohol por ciento y uno mejorado con 8,5.

El contenido en ~~anhídrido sulfúrico~~ total era de 87 mgr/l para el vino natural y 50 mgr/l para el tratado. Por el tratamiento con oxígeno, el tenor en hierro que era de 11,2 mgr. por litro, había disminuido a 3,6 mgr.

De las pruebas efectuadas con el fin de considerar si se habían producido modificaciones en el gusto o en el olor, no se obtuvo diferencia notable entre los vinos tratados, como tampoco el color de los mismos fué modificado.

En Alemania, C.V. Von der Heide, indica que éste tratamiento no ha sido especialmente mencionado en la ley del vino y por lo tanto se debe considerar prohibido. Agrega que la cantidad de tanino que se permite agregar en Alemania, es de 10 gr. por hectolitro de vino; siendo necesario para el tratamiento con oxígeno, dosis en muchos casos mayores a ésta.

Grandchamps indica la cantidad de 60 mgr. de ~~anhídrido sulfúrico~~ por litro como mínimo para el tratamiento y aunque Schätzlein la redujo a 50 mgr. por litro, es necesario modificar también en este punto la ley alemana. Von der Heide termina expresando que la única ventaja que tienen el tratamiento de oxígeno sobre el de ferrocianuro, es que los vinos, aún con una aplicación defectuosa de

éste procedimiento, no son peligrosos para la salud humana, como puede suceder con una clarificación abundante de ferrocianuro.

René Martín (12) propone agregar ácido cítrico siempre que ~~xx~~ sea suficiente una cantidad de 50 gr. por hectolitro para mantener el hierro en solución. Ribereau Gayon aconsejó agregar además una pequeña cantidad de goma arábiga que actúa como coloidal protector, oponiéndose a la precipitación del fosfato férrico y en cierta medida a los enturbiamientos provocados por materias albuminoides.

Algunos vinos que encierran un exceso importante de hierro estabilizado por adición de goma arábiga, pierden por aireación su brillo cristalino, sin enturbiarse, tomando un color que parece presagiar una turbidez próxima. Colocados al abrigo del aire, la limpieza se vuelve normal; éste fenómeno es debido a la presencia de fosfato férrico en solución coloidal.

La adición de goma se puede limitar en la práctica a 20 gr. por hectolitro de vino combinada con una adición de ácido cítrico y anhídrido sulfuroso. La goma actúa solamente sobre un pequeño exceso de hierro, al cual el ácido cítrico no puede, en la dosis permitida, mantener en solución.

En el caso en que el ácido cítrico y la goma sean impoñentes René Martín, indica eliminar previamente el hierro "cassant" con una oxidación intensa y prolongada (según la técnica de Grandchamp) seguida de un colage.

El método de Conrado Montoneri. - (13) Montoneri, en vez de quitar

---

(12) Anales de Falsificación y Fraudes, 1934, p. 528.

(13) L'Italia vinícola ed agraria, 1931, n° 31 de agosto.

hierro, trata de eliminar los ácidos que se combinan con él, es decir, fosfórico y tánico; a este fin mezcla el vino con cloruro férrico causando así intencionalmente la casse blanca y negra; la cantidad necesaria de cloruro férrico debe ser averiguada analíticamente.

Trauth y M. Baksler, (14) objetan que este procedimiento no es más simple que la clarificación azul y temen una excesiva abundancia de hierro, lo que traería un apresuramiento catalítico del proceso de oxidación del vino, es decir una vejez prematura.

También la adición de cloruro férrico modifica el gusto y el bouquet de los vinos apareciendo el sabor metálico. Porque si bien hay alejamiento de los ácidos fosfóricos y tánico, hay en cambio un aumento de hierro y de cloruro.

Hanaek dice que el vino es un sistema demasiado complicado y que los ácidos fosfóricos y el tánico están ligados de diferentes modos no reaccionando como ecuaciones simples de iones. Además la cantidad de los ácidos orgánicos presentes tienen una influencia importante sobre la precipitación.

Para vinos del centro de Europa se necesitan cantidades demasiado grandes de cloruro de hierro para provocar la precipitación total. Como el precipitado es proporcionalmente pequeño, el peligro del enturbiamiento aumenta por la gran cantidad de hierro restante en el vino, que amenaza además el color y el gusto de éste.

W. Seifert, también ha opinado en contra de éste procedimiento pues siempre queda una cantidad importante de fosfato férrico en solución.

El sistema antes usado en Alemania. - No se conocía otro sistema para la separación del hierro que airear el vino, para que por oxida-

(14) Weinland 3 (1931) 7-809.-

ción este metal se transforme en trivalente, añadiéndose luego tanino para causar intensamente la casse negra y finalmente se clarifica con gelatina para ayudar el arrastre de tanato precipitado. Después de una filtración o trasiego se efectúa un agregado de anhídrido sulfuroso para reducir el hierro que queda en solución.

En muchos casos este procedimiento daba resultados satisfactorios, pero en otros, después de poco tiempo, el vino se enturbiaaba porque la cantidad de hierro separado no había sido suficiente para evitar la casse, siendo necesario repetir el tratamiento, sin obtener muchas veces resultados satisfactorios, porque el equilibrio era tan inestable que cualquier operación efectuada en la bodega, enturbiaba nuevamente el vino.

La clarificación con ferrocianuro y cinc.- En el año 1900, en Hamburgo, se expendía un producto prohibido para clarificación que estaba compuesto de ferrocianuro de potasio y sulfato de cinc. Este procedimiento si bien tenía la ventaja de desferrizar el vino, en cambio añadía a éste una cantidad de cinc que podía originar posteriores inconvenientes.

Enrique Porrys (15), menciona el empleo de éste producto con las siguientes proporciones:  $\text{SO}_4 \text{Zn}$  90,04 gr/l y 153,2 gr/l de  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$  y reconoce que la aplicación de tal procedimiento requiere un control severo, pero omite hacer notar el inconveniente del agregado de  $\text{SO}_4 \text{Zn}$ .

Otros procedimientos que son modificaciones de los que hemos mencionado, se han propuesto en diferentes países, pero no han tenido mayor trascendencia.

---

(15) Bol. soc. quim. Perú, 2, 19-24, (1936).-

El único procedimiento realmente eficaz para el tratamiento de la cassee, ~~se~~ el propuesto por Mosslinger, y los franceses dicen que el procedimiento se conocía ya en Francia, pues Grandchamps lo mencionó en el año 1919, para la curación de la cassee.

Desde 1923, el procedimiento ha sido usado en grandes y conocidos establecimientos Alemanes, con gran beneficio para los vinos. C.V. Von der Heide, dice que éste procedimiento debe considerarse como indispensable entre las prácticas vinícolas.

---

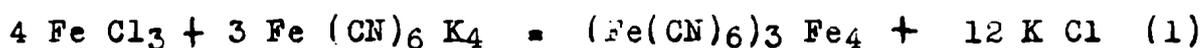
## C A P I T U L O   V

### LA CLARIFICACIÓN AZUL

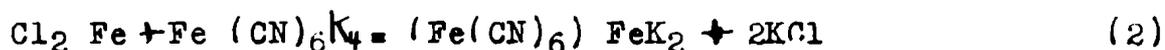
a) Ventajas:

El fin primordial de éste procedimiento es **añejar** la mayor parte de las sales de hierro, para evitar los inconvenientes en la limpieza.

La reacción química se presenta así:



es decir, se forma el precipitado de azul de prusia, que dió origen al nombre del tratamiento. Este precipitado de color azul oscuro se nota en los vinos viejos, pues en los nuevos a veces los sedimentos son de un color más claro, esto demuestra que se realiza también otro tipo de reacción, pues las sales ferrosas son también precipitadas según la ecuación:



Teóricamente la cantidad necesaria de ferrocianuro de potasio para precipitar un gramo de hierro trivalente es de 5,67 gr. y para precipitar un gramo del mismo metal bivalente, 7,56 gr. (El ferrocianuro cristalino, contiene tres moléculas de agua.)

Chelle, (16) ha llegado a la conclusión de que la reacción en el vino no corresponde a ninguna de las igualdades anteriores y que la proporción de los elementos precipitados parece una función de las propiedades de absorción de los coloides, tales como el ferrocianuro férrico. Los ensayos realizados por éste autor, agregando las cantidades de ferrocianuro que indican las ecuaciones (1) y (2) han indicado que dependen del tipo de vino las cantidades neces-

---

(16) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, 1927.-

rias para la precipitación total del hierro y que en el precipitado entran cantidades variables de hierro y ferrocianuro, siendo μpués, la reacción, mucho más compleja.

El tratamiento de los vinos por el ferrocianuro, no sólo ~~tendría~~ la ventaja de evitar las casses férricas, sino también la de eliminar otros metales como el cobre, cinc y plomo, que forman con él, combinaciones insolubles.

Se puede objetar que la presencia de estos metales en apreciable cantidad no es normal en la uva, pero la lucha contra las plagas, ha hecho imprescindible para la desinfección de las viñas, el uso de sales como el sulfato de cobre, arseniato de plomo, etc. Otro motivo de su presencia, es el uso, durante la vendimia, de envases de cinc o de hierro galvanizado mal recubiertos o con deficientes capas de parafina, a pesar de conocerse la acción disolvente de los ácidos del mosto sobre estos metales.

Las combinaciones del ferrocianuro con el cobre y el cinc, por ser más insolubles, precipitan antes que el hierro. Si se mezcla un vino conteniendo hierro, cinc y cobre con cantidades crecientes de ferrocianuro, se precipitan primero el ferrocianuro de cinc blanco, luego el de cobre y finalmente las combinaciones azules del hierro.

Las reacciones químicas de precipitación del cobre y del cinc son semejantes a la del hierro:



Otros inconvenientes que se evita con este procedimiento, aparte de los defectos en la limpidez provocados por los metales, es el sabor metálico que ellos causan. Ya el calcio da al vino un

sabor peculiar que los prácticos llaman "pastoso" y que aparece cuando el vino es desacidificado descuidadamente; mucho más sensibles a la lengua son las sales de cobre y de cinc que dan al vino un sabor amargo, picante y un sabor a metales indescriptible, si la cantidad es mayor de 5 mgr. por litro; las sales de hierro en mayor proporción, dan un sabor que recuerda en algo al de la tinta.

En 1924, Mallman, (17) indicó que el ferrocianuro de potasio precipita las materias albuminoideas y por eso clarifica el vino. Trauth, (18) y Th. Schätzlein, (19) confirman que con la clarificación azul se precipitan las albúminas, pero solamente Vogt, (20) ha tratado de aclarar el problema de la precipitación de la albúmina en la clarificación azul, determinando el contenido de nitrógeno del sedimento, clarificado con una cantidad determinada de ferrocianuro. Como la cantidad de nitrógeno del ferrocianuro es conocida, se puede calcular la cantidad de nitrógeno que ha sido sustraída del vino. Vogt opina que este nitrógeno, está en forma de albúmina y llega a la conclusión que las cantidades de albúmina separadas en diferentes tratamientos, no son comparables y varían de 15 a 150 mgr. por litro. Los vinos nuevos pierden mayor cantidad de albúmina que los vinos viejos.

La causa de la precipitación en el vino no es el ferrocianuro, (aunque es un medio para precipitar albúminas) sino el azul de prusia coloidal, que arrastra las substancias nitrogenadas, posiblemente en parte por absorción.

---

(17) Deutsche Weinzeitung, 61, 480 (1924)

(18) Wein und Rebe 8, (1926) III.

(19) Lehrheft über Weinbehandlung (1926) 42.-

(20) Weinbau Kellerwirtschaft 10, (1931).

Normalmente precipitan abundantes cantidades de materias albumi-  
noideas, cuando el vino nuevo, casi claro, es fuertemente aireado du-  
rante el primer trasiego; porque probablemente hay una oxidación de  
estas materias albuminoideas hasta su madurez definitiva. Si des-  
pués del segundo trasiego, se efectúa la clarificación azul, se con-  
sigue de golpe lo que sólo se obtendría después de un tiempo mucho  
más largo.

C.V. Von der Heide, (21) opina que la clarificación azul coope-  
ra considerablemente a una madurez rápida, con la considerable ven-  
taja que esto significa.-

b) El ensayo previo a la clarificación:

Las cantidades de ferrocianuro de potasio necesarias para la  
precipitación del hierro son diferentes según el estado en que se  
encuentre; así, para un gramo de hierro bivalente se necesitan 7,56  
gramos de ferrocianuro de potasio y para un gramo de hierro triva-  
lente 5,67 gr.; esto ya implica una dificultad para aplicar los mé-  
todos colorimétricos de dosaje del hierro que hemos citado. Pero  
aún cuando pudiéramos dosificar el ferrocianuro teóricamente nece-  
sario no habríamos resuelto el problema, pues la existencia de sa-  
les de cobre y a menudo de cinc, lo complican al ser precipitados  
por su menor solubilidad con el ferrocianuro, antes que el hierro  
presente. El dosaje aislado de cada uno de estos iones sería la ver-  
dadera solución, pero en la práctica presenta inconvenientes que  
limitan su aplicación.

Mosslinger, (22) proponía un procedimiento colorimétrico; mez-  
claba el vino acidificado con una solución de ferro y ferricianuro  
pudiéndose así formar azul de prusia y azul de Turnbull, y las co-

(21) Wein und Rebe 1933.

(22) Comunicación del Departamento de Higiene del Reich.

laboraciones obtenidas las comparaba con una escala de diluciones de azul de prusia.- Mosslinger no consideró en este procedimiento la presencia de cobre y cinc.-

A. Hanak (23) ha propuesto un método así: Dos tubos con vino se oxidan con agua oxigenada, al primero se agrega ferrocianuro de potasio, la coloración así obtenida se debe al hierro contenido en el vino y el sobrante de ferrocianuro; y en el segundo se añade además de ferrocianuro, sal de hierro para que todo el ferrocianuro que queda en exceso, se transforme en azul de prusia. Este procedimiento tiene los siguientes inconvenientes:

- 1<sup>o</sup>) Al oxidar con agua oxigenada la cantidad de ferrocianuro de potasio hallada, solo tiene valor cuando no quedan iones ferrosos,
- 2<sup>o</sup>) no tienen en cuenta la presencia de sales de cobre y cinc; y
- 3<sup>o</sup>) el azul de prusia da color verdoso en solución con el ferrocianuro sobrante, lo que es también causa de error.

El mismo Hanak en un trabajo posterior (24) reconoce su error diciendo: "...es falso calcular la adición de ferrocianuro basándose en la cantidad de hierro hallada analíticamente".-

Ribereau Gayon propone (25) un nuevo procedimiento colorimétrico simple y rápido, que tiene en cuenta la posibilidad de la combinación progresiva del ferrocianuro con el hierro, pero él mismo dice: "...no puede ser aconsejada su aplicación en la práctica sino después de un control en un gran número de vinos de naturaleza diferente".

---

(23) Z. Unters Lebensm 59 (1930) 506.

(24) Weinland 4 (1932) 70.-

(25) Bull. Intern. Vin. 1934. n<sup>o</sup> 77, pag. 50.

De lo que antecede resulta que todos los procedimientos que teóricamente dosifican la cantidad de ferrocianuro a emplear están condenados al fracaso. El único remedio del problema resulta la aplicación de un método empírico.

En el año 1925 se publicó el llamado procedimiento de Geisenheim, (est. Enológica) que transcribo a continuación con las últimas modificaciones. (26)

Se preparan las siguientes soluciones:

- 1º En un matraz aforado se disuelve 0,5 gramos de ferrocianuro y se completa con agua a 100 cm<sup>3</sup> esta solución corresponde a 5mgr de ferrocianuro por centímetro cúbico. Para evitar los errores de la humedad ocasional del ferrocianuro, se usa del mismo que va a emplearse en la clarificación. La disolución debe guardarse en una botella oscura para evitar la acción de la luz.
- 2º Una solución de tanino al 0,2 se prepara disolviendo 2 gr. de tanino puro en agua mezclada con 120 cm<sup>3</sup> de alcohol a 96º (para impedir el moho) y se lleva a 1000 cm<sup>3</sup>.
- 3º Se disuelven 2 gr. de gelatina en 200 cm<sup>3</sup> de agua a 25º C. con adición de 8 gr. de ácido tartárico y 120 cm<sup>3</sup> de alcohol a 96º y se completa a 1000 cm<sup>3</sup> con agua destilada.

El examen se efectúa en la forma siguiente:

Examen previo: en cinco tubos de ensayo se colocan 100 cm<sup>3</sup> de vino en cada uno y se añaden:

- |       |                     |                                 |
|-------|---------------------|---------------------------------|
| al 1º | 0,1 cm <sup>3</sup> | de la solución de ferrocianuro; |
| al 2º | 0,3                 | " " " " " "                     |
| al 3º | 0,5                 | " " " " " "                     |
| al 4º | 0,7                 | " " " " " "                     |
| al 5º | 0,9                 | " " " " " "                     |

O sea 5,15,25,35, y 45 grs. de ferrocianuro por hectólitro de vino. A cada tubo agrega 1 cm<sup>3</sup> de la solución de gelatina agitando nuevamente. Generalmente el precipitado cae rápidamente y se puede filtrar después de 10 minutos; pero conviene a menudo filtrar después de 2 o 3 horas.

El líquido filtrado se divide en dos partes: En una porción se investiga si ha quedado hierro en solución; para lo cual se pone ~~en~~ una gota de una solución que contiene 5 gr. de ferrocianuro y 5 gr de ferricianuro en 100 cm<sup>3</sup> de agua acidificada con 1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico al 10 %. Si la solución toma un color azul o verde indica que hay hierro en el vino.

En la otra parte se investiga la presencia de ferrocianuro, agregando una gota de solución saturada de alumbre férrico y 1 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico al 10 %, si toma color azul o verdoso hay ferrocianuro en exceso.

La observación del color debe repetirse 10 o 20 minutos después, mirando mejor los tubos verticalmente, pues así la capa de líquido es mayor, permitiendo apreciar mejor las diferencias de tinte.

Puede suceder que en un tubo se encuentre hierro en exceso y en el siguiente ferrocianuro.

Exámen principal: El fin de este es determinar la cantidad exacta de ferrocianuro que se precipita totalmente.-

Se toman 4 tubos y suponiendo que la cantidad de ferrocianuro encontrada en el exámen previo, estuviera comprendida entre 0,5 y 0,7 cm<sup>3</sup> se agrega:

al 1º:	10 cm <sup>3</sup>	de vino y	0,54 cm <sup>3</sup>	de solución de ferrocianuro.
al 2º:	10 cm <sup>3</sup>	"	"	"
al 3º:	10 cm <sup>3</sup>	"	"	"
al 4º:	10 cm <sup>3</sup>	"	"	"

Y se vuelve a investigar hierro y ferrocianuro como se ha dicho.

De este modo, se investiga primero la cantidad aproximada de ferrocianuro que precipita el hierro, cobre y cinc existentes en el vino, (ejem. entre 25 y 35 grs.) y luego por el exámen principal se determina la cantidad con aproximación de 1 gr.

Esta exactitud es suficiente, porque se emplean siempre 3 gr. de ferrocianuro menos que el determinado por estos ensayos, para evitar una clarificación exagerada. Así, suponiendo que la cantidad esté comprendida entre 31 y 33 gr. de ferrocianuro, la dosis a emplear es de 29 gramos.

Para evitar errores posibles se hace un :

Exámen final: Este tiene por objeto asegurar que la cantidad de ferrocianuro encontrada no era excesiva y averiguar las cantidades de tanino y gelatina con las cuales se alcanza, en un tiempo conveniente, la precipitación total.-

En una probeta graduada se colocan 100 cm<sup>3</sup> de vino y se agrega la cantidad encontrada de ferrocianuro en el ensayo principal disminuida de 3 gr., se agita fuertemente; se agrega de 1 cm<sup>3</sup> de solución de tanino, se agita y se añade 1 cm<sup>3</sup> de gelatina 0,2 % y se vuelve a agitar. Después de 12 horas el precipitado debe depositarse completamente; en caso que esto no ocurra conviene repetir el ensayo variando las cantidades de tanino y gelatina. Después de las 12 horas se filtra y examina el líquido filtrado, este no debe contener ferrocianuro, pero si una pequeña cantidad de hierro en exceso.-

A menudo estas operaciones se simplifican en la práctica, pues se adquiere facilidad para apreciar la cantidad adecuada, sin la necesidad de recurrir a tantos ensayos.

Posteriormente a éste método, Luckew (27) publica otro basado en el anterior; pero utilizando 3 soluciones de ferrocianuro diferente con lo que introduce dificultades inútiles; además al no agregar gelatina tetarda la filtración en 24 horas y finalmente disminuye el margen de seguridad al no efectuar el exámen final.

M. Ribereau Gayon, (28) propuso, con el fin de evitar la absorción del ferrocianuro por el papel del filtro que había comprobado, reemplazar en el ensayo previo la filtración por la centrifugación hecha inmediatamente después de la adición de ferrocianuro y cola, de preferencia de pescado, y añadía que éste ensayo debe ser efectuado muy poco antes del tratamiento propiamente dicho.

El método propuesto es el siguiente:

Agregar, en una serie de tubos conteniendo 10 cm<sup>3</sup> de vino, cantidades crecientes de ferrocianuro, correspondiente por ejemplo, a 3, 6, 9, 12 gr. por hectolitro, una solución de cola de pescado correspondiente a 1,5 gr. de cola seca por hectolitro; centrifugar los tubos de 10 cm<sup>3</sup> según la necesidad con una pequeña centrífuga de mano, que permite muy fácilmente y a muy poco precio operar en la misma Bodega; decantar enseguida el líquido, agregar 2 gotas de alumbre de hierro saturado y 2 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico al 10 % (estas adiciones que dan el máximo de sensibilidad, son las recomendadas en Alemania) y buscar a partir de que adición de ferrocianuro aparece una coloración azul; mientras el exceso de ferrocianuro ~~aparece~~ ~~es~~ es muy débil, la coloración no es visible sino al cabo de algunos instantes, mirando el tubo longitudinalmente o comparándolo con un tubo de vino no tratado con ferrocianuro que ha recibido las mismas adiciones de alumbre férrico y ácido.- No es necesario in-

-----  
(27) Wein Und Rebe 10 p. 326, (1928).-

(28) Boletín Internacional del vino número 77. Octubre 1934.-

investigar el hierro. Si por ejemplo se encuentra un exceso de ferrocianuro con 13 gr. por hectólitro y no hay tal exceso con 9 gr., habrá que emplear en el tratamiento 6 gr. por hectólitro después de haber controlado sobre una muestra de ensayo, un poco mayor, que esta dosis no deja efectivamente exceso.-

La cantidad a emplear resulta a menudo inferior a cero, pero el tratamiento puede ser con todo útil para eliminar el cobre o las materias albuminoideas; estas son dificultades particulares que el Químico deberá examinar con gran cuidado; tendrá que observar la influencia del estado de aireación del vino y poner toda su atención en las manipulaciones sufridas; el resultado será a menudo más satisfactorio después de reposo prolongado del vino al abrigo del aire.

Chelle, Dubaquier y Turbet (29), refiriéndose al método alemán de Geisenheim, dicen: " El método habitual para la determinación del ferrocianuro a utilizar en la clarificación parece presentar seguridad, los errores de la dosis extrema de ferrocianuro susceptible de ser completamente eliminados, errores de pipeta, retención de mínimas cantidades de ferrocianuro por el papel de filtro, etc., son compensadas globalmente por la disminución de cuatro gramos de ferrocianuro en la cantidad de reactivo, correspondiente al último ensayo que no reacciona más que con las sales de hierro".

Ribereau Gayon contesta a éste trabajo (30) y después de una serie de consideraciones confirma sus conclusiones anteriores,

Los puntos en discusión son:

Separación inmediata del precipitado: El texto alemán dice que se puede buscar el ferrocianuro en exceso al cabo de diez minutos, pero aconseja esperar hasta dos o tres horas, sin fijar límite supe-

(29) Bulletin des Travaux de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux, p.27  
1935.-

(30) Collage Bleu, 1935.

rior señalando esperar doce horas en la contraprueba destinada a fijar definitivamente la dosis a utilizar.

Ribereau Gayon indica la necesidad de la investigación inmediata del ferrocianuro en exceso, por el hecho siguiente: en ciertos vinos especialmente los licorosos, la reacción y precipitación del hierro con el ferrocianuro no es inmediatamente completa. En consecuencia el ensayo previo en el que se busca a partir de que dosis de ferrocianuro no hay más exceso, indica cuando se espera varias horas o varios días para buscar ese exceso, una dosis superior a la que es inmediatamente precipitada, como se ha podido comprobar en los ensayos siguientes:

En un jugo de uva, mantenido al abrigo del aire, se realizó el ensayo de acuerdo al método propuesto por Ribereau Gayon con 3,6,9 12,15 gr/~~litro~~ y en todos, después de centrifugar se obtuvieron resultados positivos al investigar ferrocianuro. Repetido el ensayo con 1,2,3 gr/~~litro~~ se volvió a encontrar exceso en todos los tubos; esto parecería indicar que la muestra estaba exenta de hierro o con éste metal disimulado de tal modo que no reaccionaba inmediatamente con el ferrocianuro; sin embargo <sup>(sometido a una aireación se noto a los 2 días un)</sup> enturbiamiento constituido en su mayor parte por compuestos de hierro trivalente, es decir manifestaciones de una case intensa.-

Dosado el hierro por el método colorimétrico al sulfocianuro, se encontró que la muestra poseía la cantidad de 60 mgr. por litro de hierro total.

Para comprobar la posible existencia de una combinación progresiva, se hicieron las siguientes experiencias: se añadieron a una serie de tubos de jugo de uva, dosis variables de ferrocianuro por Hl. y en cada caso 12 gr. de gelatina y 2 gr. de tanino.

Cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ agregada gr/Hl.	Tiempo antes de la separación del pre- cipitado.	Ensayo de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ en exceso.
3 gr	15 minutos	positivo
3 "	30 "	"
3 "	60 "	"
3 "	90 "	"
3 "	2 horas	"
3 "	8 "	negativo
3 "	24 "	"
3 "	48 "	"
6 "	2 "	positivo
6 "	4 "	"
6 "	8,30 "	negativo
9 "	6 "	positivo
9 "	8,30 "	negativo
12 "	8,30 "	"
15 "	17 "	"
18 "	24 "	"
36 "	24 "	"

La velocidad de reacción es variable, pero en general es mayor en las primeras horas; la diferencia es ya importante cuando se espera dos o tres horas.

De la separación no inmediata del precipitado, pueden resultar dos inconvenientes que señala Ribereau Gayon:

- a) El vino tratado por la dosis así determinada contiene durante un tiempo más o menos largo, ferrocianuro no combinado al hierro. Esto dice el texto alemán-debe ser de cualquier modo evitado, pues con la acidez del vino, el ferrocianuro se descompone en ácido

cianhídrico y esta descomposición comienza inmediatamente". Los trabajos de autores alemanes y los efectuados recientemente en ~~Italia~~ Italia por M. Salvarezza, (31) demuestran la formación de pequeñas cantidades de ácido cianhídrico por la descomposición de ferrocianuro de potasio en medio ácido.

Las experiencias de Chelle, que demuestran la ausencia de ácido cianhídrico en las condiciones en que las ha efectuado no modifican la cuestión, pues los resultados encontrados por él, comprenden un número reducido de vinos que no permiten generalizar, sobre todo si se considera la complejidad y las variaciones de constitución posibles en el vino.

b). La precipitación puede continuar con formación de un depósito azul en el vino filtrado, hecho muy grave si el vino es embotellado. En efecto, hemos constatado el resultado siguiente: En un vino blanco del Departamento San Carlos (Salta) tratado con dosis anormal, (pero que en realidad es inferior a la indicada por el ensayo previo con contacto prolongado del ferrocianuro con el vino) se encontró, que después de la filtración inmediata, a los 15 días se había formado un residuo constituido por compuestos de hierro y cianuro y al cabo de un mes se formaba un depósito azul. Resultados similares han encontrado Chelle y colaboradores en un vino licoroso.

Pudiendo efectuarse el fraccionamiento del vino de 5 a 14 días después de efectuado el tratamiento, como indica C.V. Von der Heide, se puede apreciar los graves inconvenientes en tales vinos de la aplicación del ensayo previo alemán.

Chelle y colaboradores dicen: "En el método habitual (Geinsenheim) la muestra se filtra después de 10 o 15 minutos de contacto del ferrocianuro con el vino, este tiempo es muy reducido en rela-

-----  
(31) Ann. Chim. Applicata, 1934, 24, 446.-

"ción al del tratamiento, que se prolonga hasta 8 días en las cubas, Si la muestra se filtra a las 24 horas, se encuentra para algunos vinos, que la cantidad de ferrocianuro absorbida sin trazas revelables, es más elevada; por ejemplo: para un Sauternes es necesario 9gr de ferrocianuro por hectólitro para que no quede exceso después de la filtración a los 10 o 15 minutos, en cambio, se necesitan 13 gr. si el ensayo se prolonga 48 horas; en muchos vinos similares se nota esta variación así que la filtración a los diez o quince minutos, da un margen de seguridad muy amplio."

Ribereau Gayon critica estas conclusiones, pues la seguridad en la aplicación de éste método que ellos encuentran, se debe en realidad a que han aplicado la principal modificación que él había preconizado o sea buscar la presencia del eventual exceso de ferrocianuro inmediatamente después de la adición del reactivo y no al cabo de un tiempo.

Chelle considera que el ferrocianuro se combina a la larga con el hierro restante, es decir que es una cuestión de tiempo; en cambio Hanak (32) ha demostrado que los vinos pueden tener simultáneamente hierro y ferrocianuro sin combinar y agrega que sólo en casos muy raros la precipitación total no se alcanza en 24 horas. Por esto la presencia de hierro en exceso de acuerdo al ensayo alemán, no significa la ausencia de ferrocianuro; luego el método no debe buscar el hierro, sino el ferrocianuro en exceso.-

Otro motivo que debe tenerse en cuenta para efectuar inmediatamente el ensayo del ferrocianuro en exceso, es la aireación que puede sufrir el vino y que al oxidar lentamente al hierro puede modificar la dosis de ferrocianuro a emplear.

Aún cuando la separación inmediata presenta todas las ventajas

-----

(32) Zeit, f, Unters, Lebensm 1930, 60, 291.-

citadas, se presenta el caso, quizá el más importante de todos: el de restringir la aplicación del "collage bleu" a un cierto número de vinos y no la permite o la hace ineficaz en otros, cuando la presencia de una gran cantidad de hierro da la posibilidad de una casse intensa a la menor aireación. Así lo demuestran los ensayos siguientes:

He tratado un vino licoroso con la dosis indicada de 3 gr. por hectólitro, después de centrifugación inmediata, filtré a los cuatro días; al someterlo a una pequeña aireación se puso de manifiesto un enturbiamiento intenso; luego la clarificación fué, ineficaz.-

En el jugo de uva mencionado, el ensayo previo que efectué de acuerdo a Ribereau Gayon, indicaba que no debía ser tratado, a pesar de esto efectuado el tratamiento con tres gramos por hectólitro, no se eliminó el peligro de un posterior enturbiamiento, lo que fue comprobado a los dos días de filtrado; 6 gr. y 9 gr. de ferrocianuro, tampoco resultaron eficaces. Finalmente, tratado con 18 gramos, luego con 36 y filtrado a las 48 horas, la muestra quedaba en perfectas condiciones después de ser sometida a una aireación; tampoco se notó precipitaciones posteriores de azul de prusia e investigada la presencia de ácido cianhídrico con el método de Bosselman, se obtuvo resultado negativo.

Parecería pues, que el método alemán al no fijar término superior en el tiempo de contacto del ferrocianuro con el vino, consideráse la posibilidad de la combinación progresiva y no como dice Ribereau Gayon: "el texto alemán parece desconocer este hecho".-

En principio resulta aconsejable la modificación de Ribereau Gayon, pero no siempre es posible una regulación exacta por lo cual deberá quedar al criterio del químico, el tiempo de contacto del ferrocianuro con el vino.- Esto trae evidentemente la exigencia de un

contralor químico riguroso de cada caso, del que con frecuencia pueden carecer nuestros establecimientos vinícolas.

Centrifugación o filtración.- Ribereau Gagnon, para investigar la posible presencia de ferrocianuro en exceso, aconseja reemplazar en el método de ensayo previo, la filtración por la centrifugación, debido a que el papel de filtro retiene cantidades más o menos importantes de ferrocianuro.

Transcribimos a continuación una tabla comparativa de las dosis límites determinadas por filtración y por centrifugación, por M. Desbordes.- Los resultados se expresan en gramos por hectólitro.-

VINOS	Método Habitual ensayo desp. de		Met. por Centrif. ensayo despues de	
	10m.	48 h.	10 m.	48 h.
Sauternes, no aireado.....	9	13	5	11
Sauternes, aireado 8 días.	5	11	3	11
Entre Deux Mers, no aireado	21	21	17	20
Entre Deux Mers, air. 8 días	19	21	17	19
Blanco Export, no aireado..	17	17	15	16
Blanco Export, air. 8 días.	15	19	13	16

Como se puede observar, las dosis límites encontradas, son inferiores para la centrifugación, siendo sin embargo las diferencias, menos apreciables si la separación del depósito de azul de prusia se efectúa después de 48 horas de contacto en lugar de 10 o 15 minutos.

Chelle indica que estos vinos tratados sin ninguna deducción con la dosis más elevada de ferrocianuro encontrada en el ensayo por centrifugación después de 48 horas de contacto, es decir 20 gr. para el Entre-Deux-Mers, 16 gr. para el vino Export y 11 gr. para el

Sauternes, e investigada la presencia de CNH sólo en el Sauternes se ha encontrado un residuo de ácido cianhídrico. Chelle atribuye la presencia de ácido cianhídrico, no a la naturaleza de este vino, sino a los errores en los métodos de ensayo.

Utilizando la centrifugación para evitar los errores imputables al papel de filtro, la dosis resulta hasta 4 gr. inferior a la encontrada por filtración.

En las experiencias realizadas en distintos vinos, hemos encontrado entre otros, los resultados siguientes:

TIPOS DE VINOS.	DOSIS CENTRIFUGACION gr. por Hl.	DOSIS FILTRACION gr. por Hl.
Blanco Seco San Carlos (Salta)	6	4,5
Blanco Agrelo (Mendoza)	6	7,5
Blanco Dulce Angaco (B. Juan)	10	12,-
Blanco (Neuquen)	--	1,-

Estos ensayos han sido efectuados separando el depósito a los 15 minutos.

En muchos otros vinos se han obtenido resultados similares. Evidentemente las diferencias anotadas que no permiten establecer un término medio para la cantidad que absorbe el papel de filtro, se debe a las variaciones de tamaño y tipo en el papel empleado y en algunos casos a la necesidad de repetir la filtración, es decir, habría que standardizar la filtración para obtener resultados comparables y estos siempre estarían sujetos a las variaciones según el observador.-

La centrifugación resulta mucho más simple y ventajosa, aunque conviene agregar que muchas veces resulta difícil la separación inmediata del precipitado por lo que conviene usar una centrífuga e-

léctrica y no a mano, como recomienda Ribereau Gayon, pues la centrifugación hay que prolongarla a veces por espacio de quince o veinte minutos y se necesita una mayor velocidad que la que se puede alcanzar con una centrífuga de mano. El tiempo de centrifugación debe quedar a criterio del que efectúa el ensayo, ya que depende de la constitución particular de cada vino.

Se ha sugerido que en la práctica del tratamiento de clarificación el filtrado también retendría ferrocianuro, pero se comprende que sólo será al principio de la operación, porque la materia filtrante, se satura rápidamente. Por esta razón Schmittner (33) indica que es oportuno efectuar la búsqueda de ferrocianuro en exceso en los vinos tratados antes de filtrarlos.

Realización del ensayo previo inmediatamente antes de la clarificación. - Para que el ensayo previo sea válido, la concentración de los iones ferrosos y férricos debe ser la misma que en el momento en que se efectúa el tratamiento. Ribereau Gayon indica con acierto que se debe efectuar el ensayo inmediatamente antes del tratamiento y para esto agrega que es conveniente que el ensayo se efectúe en la misma bodega.

La modificación del equilibrio es causada por la aireación que puede sufrir el vino. La aireación del vino efectuada con anterioridad al ensayo previo aumenta el margen de seguridad al desplazar el equilibrio en el sentido de la flecha:



pues la cantidad necesaria de ferrocianuro es menor para precipitar los iones férricos que para los ferrosos, pero puede impedir el tratamiento o reducir su eficacia en algunos vinos en que la dosis de hierro es pequeña

Chelle señala el caso del Sauternes antes mencionado en que des-

---

(33) Weimund Rebe 1934, XVI, 199

pués de 8 días de contacto con el aire la cantidad de ferrocianuro inmediatamente combinable es 4 gr. menor que en el mismo vino ensayado después de estacionamiento al abrigo del aire.-

Ribereau Gayon señala la posibilidad de que el vino sufra una oxidación después del ensayo previo y antes del tratamiento; puede suceder que un vino sea trasegado poco antes del ensayo, operación que es común; y salvo que se operen en condiciones especiales al abrigo del aire el vino sufre una fuerte aireación, generalmente hasta la completa saturación en oxígeno. Sin embargo, la oxidación del hierro ~~no~~ no es inmediata y recién alcanza su límite a las 8 o 10 horas a temperatura elevada o después de varios días a la temperatura ambiente. Si el tratamiento se efectúa después de un tiempo resulta que la dosis indicada por el ensayo previo realizada inmediatamente después del trasego, resulta excesiva en el momento de ~~se~~ efectuarlo.

Margen de seguridad.- El método alemán indica como indispensable disminuir en 3 gr. la dosis límite (ej. 31 gr/Hl.) de ferrocianuro en el tratamiento como margen de seguridad. Chelle por un error en la interpretación del texto considera que la disminución es 4 gr. de la dosis que no deja más ferrocianuro en exceso (ej. 30 gr/Hl.) y no como dice el método de Geisenheim: "...la disminución se debe efectuar sobre la dosis intermedia (dosis límite), entre la que deja en el vino un exceso de hierro (ej. 30 gr.) y la que deja un exceso de ferrocianuro (32 gr.)". Es decir, Chelle aumenta el margen en dos gramos sin ningún motivo y con el inconveniente que puede resultar demasiado reducida la dosis de ferrocianuro a emplear.

El margen de seguridad resulta apreciablemente aumentado con las modificaciones del ensayo previo que hemos señalado, sin embargo la gran cantidad de casos posibles, por la complejidad de cons-

titución del vino, los errores y las diferencias de apreciación del exceso de ferrocianuro según el observador, aunque este se realice captando la menor traza de azul de prusia sobre el sulfato de ~~bari~~ bario; permiten indicar que no se puede descartar un **e x c e s o** en el tratamiento y la necesidad de dejar al criterio del técnico una serie de detalles, lo que hace casi imposible un riguroso control oficial.

### c) Marcha del tratamiento industrial.

#### Precauciones que han de tenerse en cuenta al extraer la muestra.-

Se debe extraer la muestra de la parte media del recipiente en que está contenido el vino, valiéndose para ella de una pipeta de vidrio o en su defecto de una manguera de goma.

En general, los metales no deben ser usados en esta operación, pero si hubiese que recurrir a su empleo, se dejará que salga un litro antes de tomar la muestra.

En el caso de que haya dos o mas tipos de vino, se tratará de hacer la mezcla homogénea, ya sea mediante trasiegos o bien utilizando un agitador de madera cuando el tamaño de los recipientes haga imposible o difícil su manejo.

Cuando se trata de una partida integrada por varias unidades, es indispensable sacar una muestra de cada recipiente, pues el generalizar el resultado de un barril a los demás, conduce a menudo a ~~xxx~~ errores fatales. A este fin se colocaran etiquetas en cada una de las cubas, así como en las muestras correspondientes; las cubas una vez extraídas las muestras no deben tocarse hasta el momento del tratamiento que debe efectuarse lo antes posible.

Sustancias empleadas en la clarificación.- Generalmente se utiliza la acción conjunta del ferrocianuro, tanino y gelatina. Mosslin-

ger mezclaba el ferrocianuro con carbón (animal) mientras que Von der Heide afirma que no existe ninguna razón técnica para ello; en todo caso si hubiese que tratar un vino con carbón es preferible hacerlo separadamente y con 4 o 5 días de anticipación al método del ferrocianuro.

Las razones por las cuales se aconseja efectuar el tratamiento con carbón, previamente, estriban en que el carbón para decolorar, contiene siempre impurezas metálicas principalmente hierro, que serían en parte cedidas al vino y por tanto es conveniente que se restablezca el equilibrio del hierro antes de proceder a la clarificación azul.

K. Woidich encontró que el carbón para decolorar contiene 0,04 a 0,23 % de Fe en  $Fe_2 O_3$  y pequeñas cantidades de  $MnO_2$ . (33b).

Teniendo en cuenta que se necesitan unos 30 grs. de carbón, para decolorar 100 litros de vino, la modificación del equilibrio del hierro puede ser importante y hace necesario aumentar la cantidad de ferrocianuro hasta en 4 grs. por Hl.

Desde luego debe tenerse presente que la adición de carbón sin un fin determinado es inadmisibles y sólo debe emplearse cuando se quiere disminuir el color del vino en mayor grado que lo hace la clarificación azul por sí sola.- El bouquet de los vinos mosela sufre por el tratamiento con carbón una modificación tan apreciable que según los entendidos pierde totalmente su carácter.-  
Técnica de la clarificación. Las sustancias empleadas en la clarificación deben ser disueltas previamente y por separado según se indica a continuación:

Gelatina: Debe ponerse en cacerola enlozada y añadir el doble de agua tibia, cuidando de que la temperatura no exceda de  $30^{\circ}C$ . Se a-  
33b) Mitt.d.Lebens. Versuchsanstalt, Oktober, 1931, 16; Weinland 1929,

gita fuertemente hasta completa disolución y luego se mezcla con un litro de vino de la cuba.

Tanino: Se disuelve en uno o dos litros de vino, agitando.

Ferrocianuro: Se disuelven 20 grs. de ferrocianuro en 100 cm<sup>3</sup> de agua tibia. Hay que poner cuidado en esta operación pues una pérdida de substancia supone que parte del hierro del vino sin precipitar. No debe emplearse vino para hacer la solución.

Una vez preparadas las soluciones en ésta forma, se echa primero la de tanino en el barril mientras se agita fuertemente, después se agrega la de ferrocianuro y se agita de nuevo y por último de preferencia después de varias horas, la solución de gelatina.

El precipitado azul sedimenta rápidamente, así que después de 5 a 14 días el vino puede ser decantado y filtrado. Después de este trasiego es conveniente dejarlo en reposo algunas semanas antes de proceder a su embotellamiento.

La filtración se puede hacer con filtros de amianto de "Seitz" o de "Komet" pues el amianto de mala calidad puede contener hierro que echaría a perder la clarificación. Por las mismas razones debe evitarse todo contacto del vino con metales.-

De cada vino clarificado, se debe extraer después de la filtración una muestra para que el químico examine si ha sido bien hecha. Desde el envío de la muestra para el ensayo previo, hasta que la clarificación se dé por terminada, no debe tocarse el vino con ningún motivo.

El sedimento de la clarificación se adhiere fuertemente a la madera y al vidrio pero se puede limpiar fácilmente con una solución caliente de soda cáustica al 10 %.-

Cuando se debe efectuar la clarificación.-Cualquiera que sea el momento en que se practique la clarificación azul resulta eficaz, pero si es la bodega productora la que efectúa el tratamiento, entonces

conviene elegir el momento más propicio.

Después del primer trasiego no conviene, porque generalmente, el vino contiene pequeñas cantidades de azúcar que todavía no ha fermentado y además porque aireándolo, precipita gran cantidad de albúmina.

El momento más conveniente es entre el segundo y tercer trasiego, pues es en este momento cuando empieza la verdadera maduración del vino. Pocas semanas después del segundo trasiego, cuando el vino ha recobrado su equilibrio, conviene efectuar la clarificación con ferrocianuro y trasegerlo a lo más, estores días después.

Efectuada la clarificación y el trasiego conviene filtrar antes de embotellarlo, pues después de 15 días de reposo, siempre precipitan algunos copos de ferrocianuro que antes permanecían en solución coloidal y que por tanto pasa en la primer filtración, aun cuando se hubiese empleado el mejor filtro y es precisamente por esta causa que se aconseja no embotellar el vino inmediatamente después de la clarificación.

Inconveniente; el ácido etanhídrico  
su investigación.-

Hemos visto que la clarificación azul presenta ventajas de orden técnico, que a primera vista lo indicarían como un procedimiento eficaz para la obtención de vinos blancos de primera calidad, pues el problema de la turbidez desaparece, no hay pérdida de brillo, y aún más; el proceso del envejecimiento de los vinos se adelanta por la separación inmediata de una gran cantidad de sustancias, las que se combinan con el ferrocianuro o son englobadas y arrastradas al fondo por el precipitado; esta separación sólo se consigue de manera incompleta con una serie de trasiegos hechos con los espacios de tiempo más o menos largos que se requieren entre una y otra operación para restable-

ser el equilibrio.

Al lado de estas ventajas surge un grave inconveniente; la posible formación del ácido cianhídrico a partir del medio ácido constituido por el vino.

El ferrocianuro de potasio no es tóxico, como lo hace notar Bouis quien en su "Tratado de química legal" (pag. 687) dice: "Agreguemos" "que los prusiatos amarillos y rojos no son tóxicos como los cianu-  
ros simples"; opinión que confirma Riche (34), Gautier (35), Grimault (36), Engel (37) y muchos otros autores.

Chelle, (38) hace notar corroborando las opiniones anteriores, que el ferrocianuro de potasio se ha recomendado como diurético; así Gilkmet, escribe; (39) "Se ha ordenado el ferrocianuro de potasio en do-  
sis de 0,5 a 1 gr. varias veces per día, como diurético ligero no es  
venenoso y puede servir de contra veneno a las sales de cobre".

Buehardet estableció que el ferrocianuro de potasio tiene más o me-  
nos las mismas propiedades que el nitrato de potasio y está en la mis-  
ma dosis; lo recomienda como diurético y para combatir las enfermeda-  
des del hígado.

Finalmente Pouchet (40) refiere que esta sal podría ser usada como

---

(34) Manual de química legal y farmacia p. 369.

(35) Química Orgánica, p. 368.

(36) Química Orgánica, p. 145.

(37) Elementos de Química Médica y Biológica p.632.

(38) Boletín de la Sociedad de Farmacia de Burdeos, p. 121.

(39) Química Farmacéutica 2a. edición, p. 759.

(40) Précis de Pharmacologie p. 450.

purgante en dosis de 50-60 gr. haciendo notar que puede provocar accidentes mortales si tal cantidad se ingiere con una solución ácida (limonada sulfúrica o tartárica) por la posible puesta en libertad de ácido cianhídrico.

El ferrocianuro que pudiera quedar en exceso despues de la clarificación azul no representa un peligro por si mismo pues estas consideraciones lo colocan en la categoría de producto inocuo, pero en cambio resulta de todo punto de vista peligroso, por la posible formación de ácido cianhídrico cuya toxicidad es reconocida.

Además no debe olvidarse, como lo hace notar Massé, que no es razón suficiente que un producto no sea tóxico para que pueda ser introducido en la alimentación diaria. (ver capítulo VI)

Comportamiento del ferrocianuro en soluciones ácidas. Este punto ha sido perfectamente estudiado por diversos autores entre ellos Reichard, Chelle, Salvarezza, etc. quienes han llegado a conclusiones concordantes.

Malvesin (41) reconoce la formación de ácido cianhídrico a partir del ferrocianuro de potasio en presencia de ácido sulfúrico, que puede existir en el vino a consecuencia de los sulfitajes, pero considera más lógico atribuirle a la acción del ácido tartárico sobre el ferrocianuro de potasio, ya que en este se basa el procedimiento de Clarke para la preparación económica de éste ácido.

En igual forma uno de los procedimientos clásicos de preparación del ácido cianhídrico consiste en tratar el ferrocianuro de potasio con ácido sulfúrico en solución acuosa al 30%, la reacción es la siguiente:

-----  
(41) An. de Chimie Analytiquep. 154, 1921.



Reichard (42) observa el comportamiento de soluciones débilmente ácidas de ácido sulfúrico, acético, láctico, tartárico y bitartrato de potasio destiladas con ferrocianuro de potasio y encuentra que ponen en libertad ácido cianhídrico a la temperatura de ebullición, y que las cantidades de ácido cianhídrico obtenidas sólo dependen de la cantidad de ferrocianuro agregado.

Chelle (43) destila soluciones acuosas de ácido sulfúrico y llega a la conclusión que hay tanto más desprendimiento de ácido cianhídrico cuanto más se prolonga la destilación, y que la cantidad de ácido cianhídrico es mayor que la que correspondería si ocurriera la reacción (I) Esto se debe a una descomposición parcial del ferrocianuro doble de hierro y potasio.

Este autor encuentra que abandonando a la temperatura del laboratorio una solución sulfúrica diluida adicionada de ferrocianuro de potasio, al cabo de unos días aparece una coloración azul que se acentúa con el tiempo, lo que demuestra que el ácido cianhídrico es puesto en libertad en frío (reacción de Guignard con papel picrosódico positiva) simplemente por contacto del ferrocianuro con la solución ácida. El color azul se debe a la formación de ferrocianuro de hierro y potasio, por combinación del ferrocianuro sin descomponer con el hierro que proviene de la descomposición parcial de éste.

Finalmente, como trabajos definitivos, podemos citar los de Mario

-----  
(42) Z. Natur Gesms. 47. 337-49, 1924.

(43) Boletín de la Sociedad de Farmacia de Burdeos 1927. p. 121.

Salvarossa (44) quien ha realizado experiencias a la temperatura ordinaria. A 200 cm<sup>3</sup> de soluciones de diversos ácidos agrega 50 mgr. de ferrocianuro de potasio y determina el ácido cianhídrico puesto en libertad, haciendo burbujear durante una hora a través de la solución, una corriente de anhídrido carbónico y recogiendo los gases en solución N/100 de nitrato de plata ligeramente acidulada con ácido nítrico.

Los resultados obtenidos fueron:

S O L U C I O N E S		OME ENCONTRADO EN MGR.
Ácido tártrico	4,5 %	0,160
" acético	3,6 "	0,081
" láctico	5,4 "	0,160
" cítrico	4 "	0,270
" málico	4 "	0,162
" succínico	4 "	0,081
" fosfórico	4 "	0,175
Mezcla de los ácidos anteriores		0,162

Se puede así observar como en el espacio de pocas horas el ferrocianuro de potasio puede descomponerse con formación de ácido cianhídrico por acción de los ácidos que intervienen en la composición del vino a la temperatura ambiente.

Sigue luego la influencia de la concentración de los ácidos; realiza experiencias con ácido clorhídrico a diversas concentraciones adicionado de ferrocianuro y determina después de dos días en dichas soluciones la presencia de ácido cianhídrico, obteniendo mayores can-

(44) Ann. di Chim. Applic. p. 446 (1934).

tidades para concentraciones mayores, pero sin que se pueda establecer un factor <sup>de</sup> proporcionalidad.

Con el fin de conocer la acción de los distintos ácidos los coloca al mismo pH. y a los dos días dosa el ácido cianhídrico

SOLUCIONES	OME en mgf.
Acido tartárico	0,378
" láctico	0,382
" málico	0,390
" cítrico	0,405

La acción de descomposición resulta así característica de cada ácido y es máxima para el ácido cítrico; conviene anotar que este ácido es frecuentemente utilizado en la vinificación de los vinos blancos.

Finalmente determina las cantidades de ácido cianhídrico producidas con el tiempo y el pH de una solución que contiene los diversos ácidos del vino en las proporciones que en él intervienen.

Termina concretando este autor el resultado de sus experiencias así; 1) La descomposición del ferrocianuro de potasio depende de la naturaleza del ácido, 2) para un mismo ácido depende de la concentración hidrogenionica.

Estos resultados pueden considerarse definitivos y demuestran de una manera irrefutable la posibilidad de la formación del ácido cianhídrico a partir del ferrocianuro, en soluciones ácidas.

Comportamiento de un exceso de ferrocianuro en el vino.- El ferrocianuro no combinado inmediatamente con el hierro, ocasiona serios inconvenientes, siendo el principal su posible descomposición con for-

mación de ácido cianhídrico. otro serio inconveniente es la formación al cabo de un tiempo, de un color azulado debido a una combinación del ferrocianuro con el hierro que proviene de la parcial descomposición de éste.-

Chelle comprobó la descomposición del ferrocianuro en exceso al obtener ácido cianhídrico destilando vinos que contenían esta sal.

Este no es el caso corriente, puesto que aún pasteurizando los vinos no se los somete a temperaturas tan elevadas.

Hemos así creído conveniente estudiar en particular el comportamiento de diversos vinos sometidos a la clarificación azul, según el método de Geinsenheim.

Hemos usado para la determinación de ácido cianhídrico el método de Beselmann, después de haberlo sometido a diversos ensayos que citamos más adelante.

Los vinos se comportan en general como las soluciones ácidas, pero no de un modo tan uniforme, lo que se debe a las variaciones en la constitución según los diferentes tipos.

La descomposición es función del tiempo y puede ser acelerada por diversos factores, siendo una de los más importantes la acción de la luz. Las siguientes experiencias así lo demuestran.

TIPO DE VINO	FERROCIANURO EN EXCESO	EXPOSICION A LA LUZ	EXCESO DE FERROCIANURO	C H H
gauternes	3 gr./hl	ninguna(x)	positivo	negativo
" "	3 " "	1 día	positivo	positivo
" "	3 " "	3 "	negativo	0,54 mgr.
semillón	2 " "	ninguna(x)	positivo	negativo
" "	2 " "	1 día	negativo	0,20 mgr.
" "	5 " "	4 días	negativo	0,76 mgr.

(x) se investigó inmediatamente después de la adición de la sal al vino.

simultaneamente fueron analizados los vinos sin estar expuestos a la acción de la luz y se observó que el exceso de ferrocianuro fué negativo despues de 8 días para el Santornes y de 12 días para el semillón.

La siguiente tabla se obtuvo sometiendo distintos vinos a la clarificación azul de acuerdo a las indicaciones de C. Von der Heide, con las modificaciones al ensayo previo que hemos propuesto.

V I N O S	ENSAYO PREVIO; DOSIS LIMITE	CLARIFICACION; CANT/ DE FERRO CIANURO AGREGADA/	ENSAYO DE CNH CUALITATIVO
Santornes	9 gr.Hl	6	negativo
Blanco (San Carlos)	4,5 " "	1,5	"
Blanco (Cafayate)	7,5 " "	4,5	"
Moscatel (Angaco)	6 " "	3	"
Jugo de Uva	39 " "	36	"
Oriello (Dto.Pesitos)	12 " "	9	"

Estos resultados se pueden considerar bastante halaguetos pues permiten afirmar que el azul de prusia no se descompone por la acción de los ácidos del vino a la temperatura ordinaria y que la clarificación azul bien efectuada parece estar exenta de peligro, sobre todo si se cumple con la prescripción de no pasteurizar los vinos; pero no podemos generalizar los resultados dado que una pequeña parte de ácido cianhídrico escapa el análisis (hasta el 40 % en algunas cases) y la dificultad de establecer exactamente la constitución de cada vino para determinar las leyes que rigen las reacciones de formación del azul de prusia y de descomposición del ferrocianuro de potasio.

Tempece se puede llegar a conclusiones uniformes sobre la cantidad máxima de ferrocianuro que se puede agregar a un vino para que no deje en libertad ácido cianhídrico, la tabla que va a continuación

nos demuestra que si bien en algunos casos es la dosis límite dada por el ensayo previo, en otros ésta resulta inferior.

V I N O S	DOSIS LIMITE; ENSAYO PREVIO	DOSIS MAXIMA DE FERROCIANURO QUE NO DA CNH.
Sauternes	9 gr./hl	10 gr/hl
Semillon	7,5 "	7,5 "
Moscatoel (Angaco)	6 "	8 "
Oricello (Desemperados)	6 "	6 "
Jugo de Uva	39 "	45 "

Es evidente que cuanto más nos acerquemos a la dosis máxima, más eficaz será el tratamiento, pero con esto también disminuimos el margen de seguridad. Se podría objetar que esta dosis máxima se puede determinar, pero no hay que olvidar también que cualquier modificación que sufra el equilibrio del vino, es suficiente para alterarla.

Salvagesse, ha determinado el aumento de la producción de CNH con el tiempo y ha llegado a la conclusión que en los vinos clarificados con exceso de ferrocianuro se forma CNH, el que en dosis pequeñas no es revelado por el análisis porque es retenido por el vino <sup>como</sup> compuesto no definido (cianhidrinas).

Investigación del ácido cianhídrico.- El dosaje del ácido cianhídrico resulta un auxiliar indispensable en el "Collage bleu"; de la pauta de como ha sido efectuado el tratamiento. La complejidad del vino no permite efectuar directamente la determinación de modo que hay que separarlo previamente por destilación de las sustancias que lo enmascaran.

Para la determinación cualitativa, hemos tenido resultados satis-

Factorios usando la reacción del azul de prusia, que se ha efectuado de acuerdo a las indicaciones de Ghelle (45)

Los cianuros alcalinos tratados con sal ferrosa, forman el cianuro ferroso, de acuerdo a la reacción:



y este último con un exceso de cianuro pasa a ferrocianuro:



que en presencia de sales férricas da origen al azul de Berlin:



Este método ha sido usado por Arne Wiehever para la búsqueda, tanto cualitativa como cuantitativa del CNH.

Se han propuesto una serie numerosa de técnicas para aplicar esta reacción. Donigós aconseja hacer actuar directamente el sulfato ferroso (que contiene siempre algo de sulfato férrico) para obtener después de acidificación el color azul buscado. Ghelle indica que no ha obtenido sensibilidad por estas diversas técnicas para pequeñas cantidades de cianuros y agrega que el grado de alcalinidad del medio, bajo la acción del sulfato ferroso, tiene un rol muy importante.

La técnica que indica Ghelle es la siguiente: "Tomar un volumen de solución del cianuro alcalino y una gota de fenftaleína, agregar gota a gota sulfúrica normal hasta justa decoloración. Agregar una gota de una solución saturada caliente de borato de sodio, hasta tinte rosado, medir luego un volumen de una solución acuosa de sulfato ferroso al 2 %; agitar y esperar 5 minutos (después de la edición del sulfato ferroso, conviene observar si la alcalinidad del medio persiste). Acidificar con un volumen conveniente de ácido clorhídrico puro. Según el volumen (X) de la solución cianurada, las cantidades de sulfato ferroso y de ácido clorhídrico, varían y los mejores resultados se han obtenido así;

X	SO <sub>4</sub> FE	Cl H	LIMITE DE LA REACION EN LA MUESTRA DE ENSAYO.
100 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	0,20 mgr.
5 "	3 gotas	7 gotas	0,01 "
1 "	1 "	4/5 "	0,005 "

Estos límites son alcanzados efectuando una pequeña modificación; Luego de la edición del ácido clorhídrico se espera un cuarto de hora de modo que el color azul alcance el máximo de intensidad, y se agrega un poco de cloruro de bario en solución; el sulfato de bario que se precipita arrastra toda la materia colorante y el precipitado queda azulado.

Otro método de determinación del ión cianógeno, que tiene una sensibilidad mayor, es el propuesto por Liebig basado en la transformación de del cianhídrico en sulfocianuro por medio del polisulfuro de amonio. La sensibilidad es de 1/1.000.000.

Si se hace actuar sobre el cianuro alcalino sulfuro amarillo de amonio y se calienta a baño maría hasta sequedad, se produce la reacción:  $CHK + S_2(NH_4)_2 \rightarrow SCHK + S(NH_4)_2$ .

El residuo se toma con un poco de ácido nítrico y después de filtrar para separar el azufre, se agregan tramas de sal férrica, obteniéndose color rojo sangre. Este método es muy indicado para soluciones simples y para la búsqueda cualitativa, pero no para la determinación cuantitativa, porque como han demostrado Szegoe y Cassoni (46) la coloración que asume la solución depende de diversos factores y varía la intensidad con el tiempo.

(46) Giorn. Chim. Ind. Applicata 281, 1933.-

Salvarezza indica que el método más preciso para el dosaje del ácido cianhídrico es el de Bosselmann (47) cuya técnica transcribimos;

"En 200 cm<sup>3</sup> de vino calentado a ebullición en balón con refrigerante a reflujo, burbujea anhídrido carbónico; los vapores arrastrados por la corriente de anhídrido carbónico pasan a través de dos frascos lavadores, conteniendo el primero; 10 cm<sup>3</sup> de solución de bicarbonato de sodio al 6 %, calentada a 80/90 para retener el anhídrido sulfuroso, casi siempre presente en el vino; luego burbujea en 10 cm<sup>3</sup> de solución de bicloruro de mercurio N/100 acidificada con ácido clorhídrico al 10 % y calentada a 50/60 para retener aldehidos. Los gases finalmente burbujan en solución de nitrato de plata N/100 que retiene el eventual ácido cianhídrico presente. El ensayo se prolonga por espacio de una hora.

La confirmación cualitativa se puede hacer del siguiente modo;

"Se coloca el precipitado de cianuro de plata (previamente separado del nitrato de plata sobrante) en un pequeño aparato destilador con refrigerante descendente y por medio de un tubo a broma, se agregan 5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico N/100 y 5 cm<sup>3</sup> de agua destilada; se destila lentamente y se recoge sobre 5 cm<sup>3</sup> de hidrato de potasio N/100, una tercera parte del líquido del balón.

No debe nunca agregarse el ácido sulfúrico directamente sobre el cianuro de plata, pues el ácido cianhídrico por su volatilidad, puede irse, no encontrándose luego, como hemos comprobado en diversos ensayos. El ácido sulfúrico recién debe agregarse cuando se ha comprobado que el aparato destilador no tiene pérdidas y se ha colocado la solución de hidrato de sodio donde se va a recoger el ácido cianhídrico.

En la solución alcalina se puede investigar cualitativamente ácido cianhídrico, ya sea por el método de Ghelle del azul de prusia o el de

Liebig al sulfocianuro. El dosaje efectuado sobre esta solución con el método de Denigés, no ha dado resultado, pues siempre hay alguna pérdida de ácido cianhídrico, dado que no se puede separar completamente el cianuro de plata, por la forma del aparato receptor.

El dosaje se efectúa directamente así; el nitrato de plata N/100 en exceso, es separado del cianuro de plata por filtración teniendo cuidado de lavar luego repetidas veces el precipitado. La solución filtrada se lleva a 100 cm<sup>3</sup> y se agregan 2 o 3 cm<sup>3</sup> de solución saturada en frío de alumbre de hierro y amonio, previamente decolorada con unas gotas de ácido nítrico; finalmente se titula con solución de sulfocianuro de potasio N/100 el exceso de nitrato de plata y por diferencia se calcula la plata precipitada como cianuro.

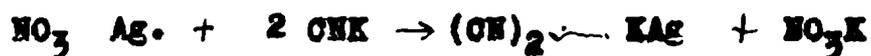
La filtración tiene dos fines; 1) facilitar la investigación cualitativa, pues el papel de filtro con el precipitado de cianuro de plata se introduce directamente en el aparato de destilación; 2) evitar que el cianuro de plata descomponga el sulfocianuro férrico e impida, así, obtener un final de reacción neta. Se podría sin embargo suponer que habría posibilidad de error por absorción de nitrato de plata por el papel<sup>de</sup> filtro, sin embargo, experiencias realizadas en éste sentido no nos han confirmado tal suposición.

La reacción al sulfocianuro de potasio, ha permitido obtener aproximaciones de 0,0000135 gr.- Una pequeña opalescencia del nitrato de plata que es perceptible con cantidades de 0,000027 gr. de ácido cianhídrico en 200 cm<sup>3</sup> de vino, indica directamente la presencia de este ácido en el vino, cuando la investigación cualitativa no sería de realización fácil.

Para la puesta a punto del método de Besselmann, hemos dosado el ácido cianhídrico residual en las soluciones preparadas a ese efecto, por medio del método de Denigés, con resultados excelentes.

Denigés ha señalado que se puede dosar ácido cianhídrico por medio del nitrato de plata amoniacal, usando como indicador el ioduro de potasio.

La reacción es así:



El menor exceso de nitrato de plata actúa sobre el indicador dando ioduro de plata coloidal que produce un enturbiamiento blanquecino.

Si se prepara una solución de nitrato de plata amoniacal, e la que se agrega unas gotas de solución de ioduro de potasio, se obtiene un líquido opalescente, que se vuelve límpido por adición de un pequeño exceso de cianuro.

El reactivo se prepara así: Nitrato de plata N/1000, 10 cm<sup>3</sup>; amoniacal 2 cm<sup>3</sup>; agua 5 cm<sup>3</sup>; ioduro de potasio al 10 % , 5 gotas. Se agita y se completa a 100 cm<sup>3</sup> con agua destilada.

Para efectuar el dosaje se coloca en el tubo de ensayo de caras paralelas, 1,2,3 o 4 cm<sup>3</sup> de la solución potásica de cianuro a determinar y se agrega por medio de una bureta el nitrato de plata N/10000 (Preparado en el momento del dosaje) hasta persistencia de enturbiamiento.

La ecuación que indica la cantidad de ácido cianhídrico en mgr. es la siguiente:

$$\text{CNH en mgr.} = 0,0054 (N-x)$$

N es el número de cm<sup>3</sup> de nitrato de plata gastado.

0,0054 es la cantidad de ácido cianhídrico que corresponde a 1 cm<sup>3</sup> de reactivo y x es un factor de corrección, que corresponde al volumen de solución argéntica, necesario para percibir el enturbiamiento, que excede al que exige la reacción teórica y varía con el volumen final.

x es el volumen del líquido cianurado.

- e + N = 20 ∴ x = 2,0
- e + N = 15 ∴ x = 1,0
- e + N = 10 ∴ x = 0,5
- e + N = 5 ∴ x = 0,05

(e+N) no debe ser mayor que 20; en tal caso deben tomarse fracciones más pequeñas del líquido que contiene cianuro.

Para observar la influencia de la temperatura en la cantidad de ácido cianhídrico separada por el método de Bosselmann, se sometieron soluciones acuosas de cianuro de potasio (10 mgr. por litro) a una corriente de anhídrido carbónico durante una hora. El volumen de solución empleada en todos los casos fué de 200 cm<sup>3</sup> con medio neutro al tornasol. El ácido cianhídrico arrastrado se recibe directamente en 5 cm<sup>3</sup> de solución de nitrato de plata N/100 sin intercalar los lavadores que indica Bosselmann, pues como se trata de soluciones no son necesarios.

Ensayos.	Temperaturas.	Investigaciones de CNH en el liq. resid.		Investigac. de CNH recib. en el nitrato de plata.	
		Qualitat. Ghelle	Quantitat. Denigée	Qualitat. Ghelle	Quantitat. Volhard.
1	18°	Negativo	1,85 mgr.	Posit.	7 % del CNH agreg.
2	50/60°	"	1,65 "	"	18 % " " "
3	100°	"	Vestig.	"	98 % " " "
4	100°	"	"	"	95 % " " "

Para comprobar si el anhídrido carbónico arrastra ácido cianhídrico, que podría precipitar con el nitrato de plata, se hizo un ensayo en blanco haciendo burbujear durante una hora en anhídrido carbónico (que previamente había pasado por dos lavadores con agua) en la solución de nitrato de plata, no obteniéndose ningún indicio de cianhídri-

co. En un ensayo efectuado en las condiciones anteriores, no se pudo dosar el nitrato de plata sobrante porque la acción de la luz hizo precipitar plata metálica; para subsanar este inconveniente, se rodeó el aparato receptor con papel oscuro.

Luego hemos efectuado ensayos con mezclas de ferrocianuro de potasio y cianuro de potasio. La solución empleada tenía 10,4 mgr. de cianuro de potasio y 53 mgr. de ferrocianuro.

ENSAYO	TEMPERATURA	INVESTIG. CNH LIQUIDO RESIDUAL		INVEST. CNH RECIBIDO EN EL NITRATO DE PLATA	
		Qualitat. Liebig	Quantitat. Denigés	Qualitative Gbelle	Quantitativo Velhard
1	100°	posit.		positiva	105 % de CNH
2	50/60°	"		"	20 % " "
3	40°	"		"	17 % " "
4	18°	"	0,024 gr	"	10 % " "
5	18°	"	0,027 "	"	9 % " "

En todas las soluciones residuales después de 24 horas se observó una coloración azul con precipitado azul en los ensayos n°1 y 2, éste color era de azul de prusia, lo que hacía suponer; que el anhídrido carbónico arrastraba hierro e que el ferrocianuro de potasio se descomponía por el anhídrido carbónico y el hierro del ferrocianuro puesto en libertad se oxidaba por la acción del aire, combinándose con el ferrocianuro restante para dar azul de prusia.

Para confirmar en presencia de cual de los dos casos estábamos, realizamos un ensayo haciendo burbujear el anhídrido carbónico durante una hora, en dos frascos sucesivos de solución de ferrocianuro de potasio, de modo que el eventual hierro arrastrado, sólo debía producir azul de prusia en el primero de los dos frascos. El azul de prusia se

formó en ambos, lo que confirma la idea de que el color azul que habíamos notado, era debido a la descomposición del ferrocianuro de potasio por el anhídrido carbónico.

El método de Besselmann no es, pues, aplicable a vinos conteniendo ferrocianuro en exceso, porque éste podría darnos ácido cianhídrico, aunque no existiera este ácido en libertad en el vino. Esto no es un inconveniente, ya que el ferrocianuro en exceso es fácilmente revelable en el vino directamente y es indicio de un tratamiento mal hecho.

Hemos realizado experiencias para ver que cantidad mínima de ácido cianhídrico es posible desar con éste método de arrastre, con los resultados siguientes:

ENSAYO	CANTIDAD DE CNH MGR. POR LITRO	CNH EN SOLUCION RESIDUAL	CNH RECIBIDO EN EL NI TRATO DE PLATA PARA LOS 200 cm <sup>3</sup> DE MUESTRA.	
			cuantitativo.	qualitativo
1	1	vestigios	0.186	positivo
2	0,5	"	0,095	"
3	0,25	"	0,040	"
4	0,2	"	0,027	"
5	0,15	"	0,013	"
6	0,1	"	vestig.	- - - -

La cantidad desable per este método, resulta pues suficientemente pequeña para los fines que nos proponemos.

Sometimos al arrastre una solución de cianuro de potasio, intercalando entre el balón y el aparato receptor un frasco levador conteniendo 10cm<sup>3</sup> de bicarbonato de sodio al 6 % calentado a 80/90° tal como lo indica el método original, para observar si esta intercalación disminuye en algo la sensibilidad del método o si el bicarbonato retiene ácido cianhídrico.

ENSAYO	CANTIDAD DE CNH PRESENTE	CANTIDAD DE CNH ENCONTRADA
1	1 mgr./litro	0,96 mgr./Litro.
2	0,4 " "	0,37 " "
3	0,2 " "	0,18 " "

Este nos permite afirmar que no hay retención de cianhídrico en el bicarbonato de sodio; porque realizando el ensayo cualitativo en esta solución según la técnica de Ghelle, no encontramos resultados positivos en ninguno de los ensayos anteriores.

Intercalando luego un frasco lavador con 10cc. de solución de bicloruro de mercurio N/100;

ENSAYO	REACCION DE CNH EN EL LAVADOR CON Cl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> . METODO DE LIEBIG	CNH ENCONTRADO EN EL RECEPTOR % DEL agregado.
1	positivo	84 %
2	"	90 %
3	negativo	97 %
4	"	96 %

El ensayo cualitativo en el bicloruro de mercurio se realizó destilándole previamente en medio sulfurico como hemos indicado antes.

La cantidad de ácido cianhídrico que contenía la solución en todos los casos era de 4 mgr. por litro. En el ensayo n° 1 la reacción de Liebig fué positiva; en este ensayo no habíamos acidificado la solución de bicloruro de mercurio. En el ensayo n° 3 realizado en las mismas condiciones, pero acidificado al 1 % la solución de bicloruro de mercurio con ácido clorhídrico, la reacción fué negativa, lo que indicaba que el bicloruro de mercurio absorbía pequeñas cantidades de ácido

cianhídrico para formar complejos de cianuro de mercurio (Treadwell) la acidificación resultó suficiente para que esto no sucediera.

Podría objetarse que el ácido elorhídrico pasaría al receptor con nitrato de plata enturbiándolo; esto ha sido descartado después de dos ensayos realizados en las mismas condiciones pero con soluciones sin ONH.

El ensayo n°2 se realizó con bicloruro de mercurio acidificado, pero la temperatura del lavador se mantuvo sólo a veinte grados y no a 50/60° como en los demás ensayos, de acuerdo al método. En estas condiciones también se ha producido una pequeña retención de ácido cianhídrico.

Finalmente hemos trabajado con varios vinos previamente edicionados de cianuro de potasio según la técnica de Besselmann.

ENSAYO	ONH AGREGADO POR LITRO	ONH ENCONTRADO POR LITRO
1	1 mgr	0,7 mgr
2	0,5 "	0,3 "
3	0,25 "	0,13 "
4	1 "	0,32 "
5	1 "	0,64 "

Estos ensayos han sido realizados neutralizando previamente los vinos. Las cantidades de ácido cianhídrico encontradas, han sido bastante inferiores a las agregadas en todos los casos.

Luego hemos realizado experiencias, pero con el vino sin neutralizar, es decir, con la acidez natural;

ENSAYO	CNH AGREGADO	CNH ENCONTRADO
1	1 mgr.	0,52 mgr.
2	1 "	0,65 "
3	1 "	0,8 "
4	1 "	0,85 "

Los ensayos números 1 y 2 se realizaron prolongándose el paso de  $CO_2$  durante una hora, como indica el método. Esto pareció no ser suficiente y así los ensayos números 3 y 4 prolongados durante una hora y quince minutos, permitieron encontrar un porcentaje mayor de CNH agregado.

Finalmente en diferentes tipos de vino, edificados previamente de ácido cianhídrico en forma de cianuro alcalino, el método de Besselmann nos ha dado los siguientes resultados:

ENSAYO	CNH AGREGADO mgr.per litro	CNH ENCONTRADO mgr.per litro
1	1	0,79
2	1	0,85
3	1	0,88
4	1	0,80

Con estas experiencias damos por controlado el método de Besselmann indicando que se debe tener gran precaución con las pérdidas, para lo que conviene evitar en el aparato las uniones de goma e en éstas usar colodión, probando si hay pérdidas en cada experiencia.

Con el fin de regularizar la corriente de anhídrido carbónico, conviene intercalar al final una bomba de vacío, regulando el vacío por

medio de un frasco burbujeador.

Podemos concluir afirmando que el método de Besselmann permite encontrar del 80 al 90 % de  $\text{CNH}$  en la mayor parte de los casos, prolongando la corriente de  $\text{CO}_2$  durante 1 hora y quince minutos, existiendo sin embargo algunos vinos en que no es posible sacar más del 50 % del  $\text{CNH}$  presente, como lo ha hecho notar Mario Salvatorezza, en su trabajo sobre este punto y del que transcribimos la siguiente tabla muy demostrativa:

CLASE DE VINO	MGR. $\text{HON}$ AGRE- GADO POR LITRO	MGR. $\text{HON}$ ENCONTRA- DO POR LITRO	mgr. $\text{HON}$ NO DOSADO POR LITRO
Martinafranca 1933	5	4,05	0,95
Ibrido Rosa 1931	5	4,56	0,44
Alcorno 1932	5	2,60	2,40
Vino Rosa	5	4,82	0,18
Ibr. Rosa 1931	5	4,11	0,89
Ibrido 1933	5	2,87	2,13
Vino Rosa	5	4,38	0,62
Est. Est, Est.	5	4,04	0,96
Alcorno 1933	5	4,13	0,87
Barbera vinif. en blanco	5	4,86	0,14

De esto puede resultar que cantidades muy pequeñas de ácido cianhídrico, pueden escapar al análisis.

## C A P I T U L O V I

### OPINIONES Y LEGISLACION

#### O p i n i o n e s :

Malvezin, (48) califica de inescrupulosos a los industriales que tratan los vinos con ferrocianuro de potasio, por la posible formación de ácido cianhídrico que es peligroso al hombre en cantidades de 50 mgr.

Krug (49) recomienda el procedimiento, pues su uso permite mejorar la calidad de los vinos blancos y agrega que efectuado correctamente no puede ser perjudicial al consumidor.

Chelle (50) alega que la cantidad de ácido cianhídrico producida por dos dosis límites de ferrocianuro es pequeña en comparación con la que se toma ingiriendo un vaso de Kirsch y además que la presencia de un exceso se denuncia por la formación de un precipitado azul en el fondo de la botella, que actúa como señal de alarma para el consumidor: llega así a la conclusión que el ferrocianuro es un excelente clarificante de los vinos blancos y que correctamente empleado no deja en el vino ningún producto tóxico.

El Dr. Reichard (51) indica que el empleo del ferrocianuro de potasio no ha tenido éxito: 1) porque agregado en exceso puede ser tóxico y sólo un químico puede determinar este exceso; 2) por razones económicas, para evitar el riesgo de la destrucción y confiscación de los vinos sobreclarificados.

Fischler dice: "Si en el caso de una clarificación insignificante

---

(48) Annales de Chimie Analytique p. 154 (1921)

(49) Z. Nahr Genuss. 48, 96-103, 1924.-

(50) Boletín de la Sociedad de Farmacia de Burdeos 1927, p.121

(51) Spire sur le Rhin p.166 n° 4, 1927

"es bueno ser prudente, con más razón hay que serlo para el empleo "del ferrocianuro de potasio". Opinión que comparte Kurt Luckow, quien agrega que el dosaje exacto de la cantidad de ferrocianuro a emplear es difícil para una persona que no esté familiarizada con las reacciones químicas.

Müsse (52) opina que no es una razón que un producto no sea veneno para que pueda ser introducido en la alimentación diaria. Habría que saber ciertamente si la ingestión misma de mínimas cantidades de sustancias declaradas no tóxicas por el químico, pero hasta ahora extrañas a la alimentación humana, no tendrá repercusión dañosa al cabo de un tiempo en la raza. No se debe transformar los resultados de experiencias in vitro durante algunas semanas y considerarlas aplicables in vivo, sin una experiencia comprobatoria.

Filanderu propone que no se introduzca ninguna modificación al decreto del 19 de agosto de 1921 (Francia) que prohíba el empleo del ferrocianuro de potasio en enología.

Couerbe considera que las cantidades máximas de ácido cianhídrico producidas en vinos clarificados en exceso, son muy inferiores a la dosis letal (50/60 mgr.)

Fabre observa que los ácidos libres del vino ponen en libertad ácido cianhídrico, lo que es un peligro considerable pues si el ferrocianuro de potasio fuese autorizado se producirían muchos errores y en vez de un vino higiénico, se tendría un vino veneno; por esta razón Dubaquié manifiesta que una adaptación mejor de la maquinaria vinícola y de los métodos de vinificación tendrá resultados más seguros que la adopción de este producto.

-----  
(52) Anales de Falsificación y Fraudes, 1933.

Chelle pretende comparar el empleo del ferrocianuro al del anhídrido sulfuroso, el que a pesar de haberse llegado a la conclusión de su toxicidad, por experiencias en animales reactivos, fué autorizado en Francia, y Gœuerbe agrega que el azul de prusia es permitido como materia colorante en los caramelos, pastas de frutas etc.

Mathéou (53) se muestra adverso a la admisión como clarificante del ferrocianuro de potasio y hace diversas consideraciones sobre la influencia que puede tener este tratamiento, en el valor alimenticio.

Ribereau Gayon y C. Von der Heide aconsejan el empleo de este compuesto siempre que se tengan las precauciones debidas y que se establezca un riguroso control químico.

En resumen, estamos en presencia de dos opiniones contrarias, sobre la influencia que puede tener el "collage bleu" sobre las cualidades del vino.

Le g i s l a c i ó n :

Alemania.- El empleo del ferrocianuro de potasio ha sido declarado como el mejor procedimiento para evitar la "casse" y los poderes públicos del Reich, despues de un serio estudio de la cuestión, han reconocido legalmente el derecho de emplear este producto para desferriizar los vinos.

El Congreso del Reich, habiendo aprobado la aplicación del procedimiento de clarificación del doctor Moslinger, ha modificado la ley vinícola del 9 de abril de 1909, que dice así: "Es prohibido el empleo de compuestos de cianuro de Fe".

En el boletín de las leyes del Reich, (p.I. n°114 del 10 de noviembre de 1923) se encuentra el Decreto concerniente a la modificación de las órdenes de ejecución de la ley vinícola (párrafos 4 y 10 de la ley del 7 de abril de 1909). El Consejo del Reich decreta:

"Artículo I? - Las órdenes de ejecución de la ley vinícola"  
 "(publicación del Canciller del Reich del 9 de julio de 1909"  
 "Boletín de Leyes, S.549) se modifica como sigue: "Se auto-"  
 "riza la clarificación del vino por medio del ferrocianuro "  
 "de potasio químicamente puro, así como en combinación con "  
 "sustancias mencionadas con los números 6 de a) a g), a "  
 "condición de que el empleo se efectúe de tal modo que no "  
 "subsistan compuestos de ferrocianuro en disolución en el "  
 "vino clarificado"

Posteriormente a éste edicto, el Ministerio De Agricultura y Bosques, decretó el 12 de marzo de 1928 (54) las siguientes indicaciones relativas a la clarificación del vino por medio del ferrocianuro de potasio:

"Conforme al artículo 4, inciso 3 de la ley del 17 de junio"  
 "de 1925, se dispone lo siguiente: 1) La clarificación de "  
 "los vinos destinados a la circulación comercial por medio "  
 "del prusiato amarillo de potasa (ferrocianuro de potasio)"  
 "está autorizado bajo las condiciones expuestas en el párra-"  
 "fo 52 que dice así: Para emplear la clarificación de vinos"  
 "por medio del ferrocianuro de potasio, se debe previamente"  
 "solicitar la opinión de un Instituto del Estado de aná-"  
 "lisis alimenticios, enviando una muestra de la bebida"

---

(54) Extracto de la Revista "Wein und Robe de Mayence " n8 de diciembre sobre la ejecución práctica del procedimiento de clarificación de Möslinger.-

a clarificar, ya sea a un Instituto Federal competente  
en la materia o a un Instituto creado por una corpora-  
ción autónoma (§ 25, L.M.G.) para análisis alimenti-  
cios. La aprobación debe darse al mismo tiempo sobre la  
aptitud de la bebida considerada a la clarificación y  
sobre la necesidad de esta; además debe pronunciarse sobre  
la cantidad de ferrocianuro de potasio en peso per litro  
de bebida a clarificar, teniendo en cuenta que debe sub-  
sistir todavía en la bebida clarificada un resto de su-  
tones en Fe. Una copia de éste dictamen debe ser dirigi-  
do al Instituto federal competente en bodegas. 2) La cla-  
rificación de la bebida debe efectuarse sin demora desde  
la recepción del dictamen. Sólo el ferrocianuro de pota-  
sio químicamente puro y conforme a las prescripciones de la  
Farmacopea, puede ser utilizado para la clarificación. Ter-  
minada la operación, la bebida debe ser separada del re-  
siduo turbio por medio de una filtración enérgica y ese  
residuo debe ser destruido. 3°) Después de la clarifica-  
ción, una muestra de la bebida tratada, debe enviarse al  
laboratorio que dió antes su aprobación con el fin de ope-  
tuar un análisis final. El laboratorio debe informar y pro-  
nunciarse sobre si las combinaciones de cianuro de Fe han  
sido eliminadas del líquido o bebida. Una copia de esta  
opinión o dictamen debe mandarse al Inspector Federal com-  
petente en bodegas. 4°) Si hay combinaciones de cianuro de  
Fe en la bebida aunque sean vestigios, conforme el § 16,  
inciso 1, ésta bebida no debe ser puesta en circulación.  
Lo mismo en aplicación del § 17 inciso 2 de la ley vigi-

"esla, no pueden dar las autoridades políticas del  
 "circulo ninguna autorizacion para la fabricacion de  
 "aguardientes o de vinagre, con una bebida en estas  
 "condiciones. 5ª) Las bebidas que han estado sometidas a la clarificacion por el prusiato de potasa  
 "no pueden ser pasteurizadas.-"

"§ 3 - Esta ordenanza entrará en aplicacion el prime-  
 "ro de abril de mil novecientos veintiseis"

"Firmado;

"T H A L E R"

Francia; El decreto del 19 de agosto de 1921, no ha colocado entre las prácticas lícitas, el tratamiento de los vinos por el  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  y el Ministerio de Agricultura, indica que conviene prohibirlo.

Sobre este punto hay una reglamentación general en todos los estados, pero por la importancia que representa este tratamiento del punto de vista higiénico, la opinión de los especialistas debe ser unánime y parece necesario realizar aún nuevos trabajos.

Se ha registrado la nota favorable dada a la clarificación azul por M. Semichon (55) pero en lo que concierne a una modificación del decreto del 19 de agosto de 1921, sobre este punto, siendo la inocuidad del producto discutible, la Administración estima que no podrá ser tratada sino después de una opinión favorable del Consejo Superior de Higiene Pública de Francia y de la Academia de Medicina.

Argelia.- Charles Bennard -químico enólogo de Argelia - dice que ha empleado desde el 19 de mayo de 1925 el ferrocianuro de potasio y que

-----  
 (55) Compte rendu de l'Académie de Agriculture n° 61, 934.

nunca ha tenido inconvenientes ni quejas de parte de sus clientes. Indica que como el ferrocianuro de potasio no es un tóxico, no puede prácticamente producir accidente.

Declara además que el ferrocianuro de potasio es usado más o menos abiertamente a pesar de la prohibición, por lo que indica preferible autorizarlo bajo un control serio, ya que no es posible sanción, pues el vino bien tratado, no le queda traza alguna de su empleo y ningún químico podría afirmar, si un vino ha sido tratado con ferrocianuro de potasio.

Palestina.- No hay que lo prohíba. Hace algunos años se usaba para combatir la casca mientras que después de algún tiempo, se ha renunciado a emplearlo. Pero los químicos que controlaban sus efectos, los habían encontrado muy satisfactorios y preconizaban su empleo. Se ha vuelto a emplear en estos últimos años, para remediar la casca de los vinos blancos, habiendo obtenido resultados satisfactorios.

Checoslovaquia. La ley no lo considera entre los productos lícitos. En el proyecto de la nueva ley sobre el vino, el empleo es permitido bajo un estricto control oficial. Este cambio de opinión se debe a los resultados brillantes de numerosos ensayos científicos con este método. Se aprecia el valor del ferrocianuro de potasio como clarificante, pero el control severo parece indispensable por los peligros posibles para la salud pública y para la calidad del vino.

TUNEZ.- Está prohibido, no hay documentación.

Marruecos.- Es el único remedio contra la casca férrica. Su empleo necesita un análisis preciso y un dosaje meticuloso para evitar un exceso de reactivo. Es por eso que la mayoría de las legislaciones no lo admiten (Legislación de Marruecos.) Dado que gran número de comerciantes lo emplean, parece preferible autorizarlo bajo control

oficial. El Director del Laboratorio de química y toxicología del Instituto Higiénico de Rabat, estima que el empleo del  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  puede ser autorizado en las condiciones siguientes:

"Las muestras de vino con peligro de "casse" férrica serán presentadas al laboratorio, el que determinará si el vino tiene realmente necesidad de ser tratado y en que dosis. Las muestras de los vinos tratados deben ser sometidas a un segundo examen, antes de ponerlos en venta."

Marruecos no modificará la legislación actualmente en vigor, si los países productores, como Francia, no lo hacen.

Rumania.- No se permite y la opinión se rebela a su empleo. Hay bastantes procedimientos que permiten obtener vinos irreprochables.

Se debe poder asegurar al consumidor que el vino consumido no haya sufrido ninguna manipulación que pueda desnaturalizarle o volverlo peligroso.

Yugoslavia.- La ley autoriza bajo condiciones estrictamente definidas a saber: a) que la Estación Enológica encuentre necesario e inevitable su empleo, b) que determine la dosis a emplear, c) que la envíe ella misma al propietario bajo forma de producto químicamente puro y que después de la operación ejecute el control de la constitución química y del gusto del vino clarificado. En estas condiciones el empleo del ferrocianuro se muestra absolutamente inofensivo desde el punto de vista higiénico y de resultados que no pueden ser obtenidos por ningún otro procedimiento. Hay regiones como el Banat meridional, donde el  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$  representa el único medio para dar a los vinos turbios valor comercial.

Italia. Extracto de la nueva reglamentación vinícola:

"Art. 51 - Esta prohibido agregar al mosto, al mosto concentrado, al  
"vino y al vinagre; "

"h) Metales pesados y sus sales; ferrocianuro potasio y en general  
"sustancias extrañas a la composición del vino, como también subs-  
"tancias que, por ser componentes naturales del vino, no son especi-  
"ficamente indicados en el presente artículo"

Salvarezza indica que la formación de CNH es fácil y no es aconse-  
jable el empleo de éste clarificante.

República Argentina.- La ley nº 4363 enumera en su artículo 3º las  
prácticas enológicas lícitas, no estando incluida en estas la clari-  
ficación con ferrocianuro de potasio; por lo tanto, queda alcanzada  
por las prohibiciones enumeradas en su artículo 4º.-

Como por el artículo 5º de la misma ley el P.Ejecutivo está auto-  
rizado a modificar, ampliar o alterar las prácticas enológicas permi-  
tidas, con arreglo a los progresos de la ciencia y a las condiciones  
regionales, se planteó en 1933 la posibilidad de acordar la autorización  
de emplear aquella sal para la eliminación del hierro en los vinos. En  
esa oportunidad el Director de las Oficinas Químicas Nacionales, Dr.  
Tomas J. Ruzi, se expidió en sentido negativo, mediante un dictamen del  
cual se transcriben a continuación los principales párrafos;

"2º) La ley nº 4363 al no incluir tal droga entre las sustancias ad-  
mitidas en enología prohíbe de hecho su utilización.

"3º) No sería por otra parte conveniente la admisión del ferrocianuro  
de potasio pues está demostrado que su uso puede ser muy peligroso  
por la posibilidad de que se forme ácido cianhídrico libre en los vi-  
nos así tratados, como consecuencia de las dificultades que existen  
para aplicar exactamente el método, lo que expone a un agregado exce-  
sivo de dicha sal."

"En los vinos Marsala, blanco dulce y los vinos tintos es muy difícil determinar la cantidad exacta de ferrocianuro que necesita el vino y generalmente puede constatarse la cantidad exacta después de haber terminado la operación y al revisar sise ha exagerado."

"Ahora bien, los ácidos libres del vino están a la larga y aún en frío sobre el ferrocianuro de potasio para desprender ácido cianhídrico cuya toxicidad es conocida; además la formación de este toxico es particularmente abundante, cuando los vinos tratados con un exceso aún pequeño de ferrocianuro de potasio, son sometidos a la pasteurización e empleados en la preparación de bebidas calientes."

"El mismo Messlinger que ha preconizado en Alemania el empleo del ferrocianuro de potasio ha debido especificar expresamente que la proporción a emplearse debería dosificarse exactamente, a fin de que no quedara exese alguno de aquel en el vino "puesto que este exese daría nacimiento a ácido cianhídrico, que es un veneno".

"Ya la circular Alemana de noviembre 8 de 1923, relativa al mismo procedimiento, decía que "la clarificación del vino por medio del ferrocianuro de potasio no es autorizada sino cuando la edición de este producto es hecha de tal modo que no subsista ferrocianuro de potasio en disolución en el vino clarificado; en consecuencia los que deseen emplear el nuevo método tienen el deber de asegurarse de la naturaleza del vino a clarificar, recurriendo a personas competentes, etc...."

"En razón de estos hechos los encargados del contralor y las instituciones de viticultura deben instruir a los interesados sobre las consecuencias de una mala aplicación del nuevo proceso."

"El profesor Van der Heide, de Geisenheim, ha expresado: "Es importante que la cantidad de ferrocianuro a emplear no sea excesiva, por que una vez cometido el error, no puede remediarse y los vinos que contendrán

entonces ácido cianhídrico, están irremediablemente perdidos."

"Las investigaciones de Chelle, Fabre y Malvesin en Francia han probado la existencia de ácido cianhídrico en vinos tratados por ferrocianuro de potasio.

"Por otra parte el congreso de Enología reunido en junio 21 de 1927, en Burdeos, rechazó categóricamente un voto por el que se proponía la aceptación del procedimiento de referencia".

## C O N C L U S I O N E S

1º) .- La presencia de un exceso de hierro, que puede ocasionar inconvenientes en los vinos blancos, es en la mayor parte de los casos accidental, salvo en algunas zonas muy ferruginosas.

2º) .- Los procesos de disolución e insolubilización del hierro en los vinos, pueden seguirse con los métodos colorimétricos sin calcinación previa, que resultan suficientemente precisos y cómodos para ser utilizados en cualquier bodega. Permiten además establecer de un modo eficiente las variaciones del equilibrio:



principal factor que regula la "casse" férrica.

3º) .- La clarificación con ferrocianuro de potasio químicamente considerada, sería el tratamiento ideal para la obtención de vinos blancos de primera calidad, porque además de eliminar el hierro, cobre, cinc y plomo, efectúa una separación de las materias albuminoides, las que son arrastradas por el azul de prusia coloidal, adelantando de este modo la maduración del vino.-

El inconveniente de este procedimiento es el posible agregado de ferrocianuro de potasio en exceso que aunque<sup>no</sup> representa un peligro (pues la opinión de diversos autores lo colocan en la categoría de producto inocuo), resulta de todo punto de vista objetable por la formación de ácido cianhídrico en presencia de los ácidos del vino.-

4º) .- La dificultad de efectuar correctamente el tratamiento surge de la determinación de la cantidad exacta de ferrocianuro a agregar.

El margen de seguridad indicado por el método alemán, a pesar de

ser mayor con las modificaciones introducidas al ensayo previo, no permite descartar la posibilidad de un tratamiento con exceso de ferrocianuro de potasio, por la complejidad de constitución de los diversos vinos, los errores y diferencias en la apreciación de esta sal, etc., y por ser necesario dejar al arbitrio del químico una serie de detalles; todo lo cual hace poco menos que imposible un riguroso control oficial como indica la legislación alemana.

5º) .- Un procedimiento que permitiría conocer un tratamiento en exceso sería el dosaje del ácido cianhídrico, pero a pesar de la eficacia del método de Bosselman que llega a dosificar generalmente el 90 %, en algunos casos debido a la complejidad del vino no se puede obtener más que el 60 % del ácido cianhídrico presente, lo que hace que pequeñas cantidades del mismo puedan escapar al análisis.

6º) .- Existen dos tendencias respecto de la admisibilidad del "Collage Bleu" como práctica enológica lícita.

Por una parte Krug, Chelle, Courbe, Ribereau Gayon, Von der Heide y otros lo aceptan siempre que se tomen las precauciones debidas y se establezca un riguroso control químico; por la otra Malvezin, Reichard, Fischler, Musso, Filandeau y Mathieu se pronuncian en sentido francamente negativo.

Creemos con Musso, que no es suficiente razón, que un producto no sea veneno, para que pueda introducirse en la alimentación diaria. Habrá que saber ciertamente si la ingestión de mínimas cantidades de sustancias declaradas no tóxicas, pero hasta ahora extrañas a la alimentación humana, no tendrá repercusión dañosa al cabo de un tiempo mas o menos largo sobre los consumidores.

Es mas lógico y técnico evitar las causas que provocan el aumen-

to del hierro en los vinos, que buscar procedimientos para eliminarlo. Existe por otra parte la posibilidad de aplicar métodos conocidos como el de René Martin que es eficaz en los casos corrientes de propensión a la "casse" y además muy simple, no implicando el agregado de una sustancia que puede determinar toxicidad.-

Si a ello se agrega la verdadera delicadeza del "collage bleu" que en las diversas etapas de su aplicación requiere la vigilancia de un químico avezado (para evitar el peligro de la existencia de ácido cianhídrico en los vinos que van al consumo), y las condiciones en que se halla nuestra industria vitivinícola, ceemos conveniente no modificar en nuestro país la legislación vigente tal como ha opinado Filandeau para Francia.-

*Alberto Mayer Huchoceng*

*Buenos Aires, Diciembre 7/1936*  
*Presentada en la Sesión.*



*Alberto Mayer Huchoceng*  
*Secretario*

*Buenos Aires, Diciembre 7 de 1936*  
*Da a la Mesa examinadora Grupo 23*  
*a los efectos del Art. 326 del Reglamento.*

*Aprobada libro de turni*  
*Nº 4 fº 132.*

*Jorge H. Dobraniel*  
*Alberto Mayer Huchoceng*

I N D I C E

	Pag.
<b>CAPITULO I:</b>	
Breve reseña de las causas naturales y accidentales de la presencia del hierro en los vinos.....	1
<b>CAPITULO II:</b>	
Inconvenientes que ocasiona el hierro en el vino...	10
<b>CAPITULO III:</b>	
Métodos de dosaje del hierro en los vinos blancos...	19
<b>CAPITULO IV:</b>	
Métodos para la separación del hierro.....	35
<b>CAPITULO V</b>	
La clarificación azul.....	42
a) Ventajas.....	42
b) Ensayo previo a la clarificación.....	45
c) Marcha del tratamiento industrial.....	61
d) Inconveniente: el ácido cianhídrico.-Su investigación.....	64
<b>CAPITULO VI:</b>	
Opiniones y Legislación:.....	85
<b>C O N C L U S I O N E S:</b> .....	96

