

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio analítico de los colorantes de azúcar de distinto origen

Mendivelzúa, Germán

1939

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mendivelzúa, Germán. (1939). Contribución al estudio analítico de los colorantes de azúcar de distinto origen. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0246_Mendivelzua.pdf

Cita tipo Chicago:

Mendivelzúa, Germán. "Contribución al estudio analítico de los colorantes de azúcar de distinto origen". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0246_Mendivelzua.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

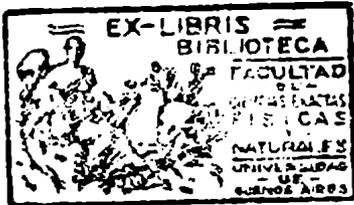
G. MENDIVELZUA

---oOo---

Contribución al estudio analítico de los
colorantes de azucar de distinto origen.

---oOo---

Tesis 240



1 9 3 9

---oOo---

M. Andina
12/12/89

1976

ante
deberación
de la reunión que tiene
compañía
diferencias e
ar de sus

r de

del co la t resto
estos

MEHNER	(17)
MARSH	(33)
STRAMB	(10)
RAIBIN	(22)
WEDLIN	(4)
	(7)
RUSS	(9)

PRECIPITACION CON PLATINA

PRECIPITACION CON MANGANO

TRATAMIENTO CON TIERRAS DECOLOANTES

TRATAMIENTO CON CARBON ACTIVO

IML	(40)
FILADE	(45)
JAEGERSCHEIDT	(46)
LEWIS	(47)
SIMPSON	(49)
WHEELER	(46)
WEIS	(44)

Los números rojos colocados en los índices son las llamadas para referirse a la Bibliografía colocada al final de este trabajo; el mismo vale para los que en igual color se encuentran en el desarrollo de estos.

Consideraremos los métodos que se han dado resultado satisfactorio y con las extensiones que nos han permitido conocer en parte la diferenciación buscada.

De los primeros daremos la técnica operatoria y los datos de los resultados, indicando el motivo por el cual son aplicables.

De los otros daremos la técnica, incluiremos los datos analíticos, tablas y gráficas con los elementos característicos de las muestras sobre las que se

Realizaron los ensayos.

También hemos estudiado paralelamente los métodos sobre muestras con colorantes naturales (no provenientes de azúcares) y con colorantes artificiales. Este es el motivo por el que damos el detalle de la técnica de todos los métodos, pues si bien algunos no nos conducen a la resolución del tema, conservan su valor en lo que se refiere a la diferenciación entre colorantes naturales de artificiales o de caramelos en general sin distinción de origen.

Los distintos términos que serán empleados en el trabajo responden a las siguientes definiciones:

MOSTO NATURAL o simplemente **MOSTO** al producto resultante de la molienda o prensado de la uva fresca o simplemente estacionada, entanto que no haya empezado su fermentación.

MOSTO SULFITADO, al mosto conservado con anhídrido sulfuroso.

MOSTO CONCENTRADO al mosto en sus diversos grados de concentración sin que haya sufrido caramelización sensible.

ARROPE al mosto concentrado a fuego directo o al vapor, sensiblemente caramelizado con un contenido mínimo de 500 gramos de azúcar reductor por litro.

Todas estas denominaciones son de acuerdo con el S.D. de setiembre de 1938.

Denominaremos:

CARAMELO DE UVA al producto exclusivamente de coloración proveniente de la caramelización de mostos naturales o sulfitados o concentrados que hayan experimentado una transformación prácticamente completa.

Hacemos notar que mientras este caramelo se utiliza exclusivamente como producto de coloración, los arropes se usan como colorantes y como edulcorantes.

CARAMELO DE GLUCOSA producto colorante obtenido por caramelización completa de la glucosa industrial.

CARAMELO DE SACAROSA al producto colorante obtenido por caramelización completa de la sacarosa industrial.

Todos estos productos los reuniremos bajo la denominación común de "colorante de

El trabajo

dos en relación del variable como coloidal como en la serie de métodos basados en la presencia de los derivados, así como algunas consideraciones sobre el dosage de estas sustancias.

En el apéndice incluimos los datos que fueron punto de partida de este trabajo, al igual que las operaciones y otros datos concernientes.

PREPARACION DE UNA SOLUCION DE COLOR TIPO

Para permitir una comparacion entre las diferentes muestras y entre los diferentes métodos era necesario poder efectuar las reacciones refiriéndolas a un Standard prefijado. Consideramos la adopción de sistemas en que los datos se refirieran a cantidades iguales de la sustancia original, a cantidades iguales de sustancia seca o a muestras en igualdad de coloración.

Este sistema último nos pareció el mejor pues la sencillez de la preparación se suma a una mayor garantía en cuanto a la constancia, dado que no se verá su preparación, influenciada por eventuales alteraciones de las muestras.- Además en nuestro trabajo consideramos al caramelo desde el punto de vista de su empleo como colorante.-

En la bibliografía se encuentran propuestos varios standards para caramelos.

F. A. Smith (Am.J.Pharm. 83-411-2 (1911) propone una solución nesslerizada de amoníaco que se prepara con 0,0417 gramos de oxalato de amonio monohidratado disueltos en 1 litro; de esta solución se toman 10 cc, se les agrega 38 cc de agua y 12 cc de solución de Nessler. Para comparar un caramelo se toma un gramo de él, se lo lleva a 1 litro con agua y mediante una bureta se deja caer esta solución en un tubo colorimétrico de Nessler hasta que, llevado a 50 cc se iguale al standard. Se considera caramelo tipo aquél del cual se necesita 0,01 gramo para hacer 50 cc de solución standard.

P.Ehrlich^(?) indica preparar el material para comparaciones colorimétricas calentando sacarosa en un frasco al vacío y colocado en baño de aceite a 200°. El vacío obra para que desaparezcan los productos volátiles. Si el residuo se calienta con metílico se disuelven una serie de compuestos coloreados y queda un producto pardo oscuro muy soluble en agua.

Después se filtra y evapora la solución de este residuo quedando unas costras que pueden ser fácilmente pulverizadas pasando a un polvo higroscópico (rendimiento 20%). Esta sustancia llamada sacarane tiene por fórmula $C_{12}H_{18}O_9$. Una parte en mil de agua da una solución pardo oscura que puede tomarse como solución tipo.

G.A.Kenge (1) propone la siguiente solución tipo:

Se agregan 5 cc de ácido sulfúrico diluido (2 cc de ácido mas 12 cc de agua) a 0,5 gramos de azúcar colocados en un tubo de ensayo y se calienta a B M durante 5 minutos. Se agrega luego un poco de agua fría y después 35 cc de solución de KDH normal y agua hasta 100 cc.

Existe además una escala de filtros de comparación aplicable al tintómetro de Lovidond.

Nosotros hemos empleado un color tipo formado a base de sustancias inorgánicas fáciles de tener con todo el grado de pureza que se desee lo que asegura la fiel repetición de la coloración y además una conservación muy grande en comparación con lo delicado de las soluciones de Messler o con productos de fácil fermentación como los azúcares.

Nuestra solución está compuesta de: 83 cc de una solución de alumbre férrico (A) y 17 cc de una solución de iodo (B).

La solución A se prepara tomando 2 gr. de la parte interna de unos cristales de alumbre, añadiéndoles 12 cc de ácido acético al 30% en los que se trata de disolver en frío la mayor parte del cristal y luego llevando a 100 cc con agua destilada.

La solución B es una solución de iodo N/250.

El tipo tiene un tono que puede compararse con casi todas las soluciones de caramelos industriales de diversos orígenes.

Los arropes tienen en cambio un tinte mucho más amarillento en la mayoría de las soluciones.

C A P I T U L O I I

METODO DE NESSLER CON LA MODIFICACION DE CARLES

El método original⁽²⁾ indica tomar clara de huevo fresca, filtrala a traves de fra-
nela, mezclarla con un volumen igual de agua y luego agitar 2 cc de esta solución
con 20 cc de la muestra a examinar.

Quisimos obtener al igual de lo que, como veremos luego, hicimos en otros casos una
curva que nos diera la variación de la intensidad colorante en función de la concen-
tración de la solución de albúmina.

Operando con la concentración indicada (1:1) no se tuvo resultado pues se llega-
ba a decoloración total en algunas muestras y a no tener alteración alguna en otras.

Preparamos una solución que tuviera una parte de clara de huevo en 10 de solu-
ción acuosa y utilizamos 8 cc de la muestra (llevada a color tipo) y 2 cc, 1 cc y 0,5
cc de la de albúmina completando en todos los casos hasta 10 cc con agua. Se tenía
así una concentración de albúmina correspondiente a 2%, 1% y 0,5% y aún en esas con-
centraciones se tuvo una decoloración total en las muestras de color natural y nin-
guna apreciable y por sobre todo no diferencial en los caso de muestras coloreadas
con colorantes de azúcar ya fueran mostos, arpepes o caramelos.

Tampoco influye el hecho de que la precipitación se haga en frío o en caliente.

Esta precipitación de los colorantes naturales y total y por otra
muestra la que los tienen por orgánicos. Hemos esto como una
ventaja que puede ser de gran utilidad.

En los casos en que se tenga mezcla de azúcares y otros
res, se puede mediante adición de albúmina. Este es
y luego sobre la solución coloreada que queda se añaden las almidones
que permiten establecer que parte de la coloración era de azúcar y parte de
lo que es más, aplicar cualquiera de los otros métodos en la influencia de
colorante natural.

Esto lo hemos comprobado sobre muchas muestras preparadas agregando distintos co-
lorantes de azúcar a vinos que tenían colorante natural.

Damos por separado una tabla resumiendo algunos de los datos experimentales.

S I E I F C A R L E S

Nº	Naturaleza de la muestra	I.C. con diferentes % albúmina		
		2 %	1 %	0.5 %
1	Vino criollo 8 % arrope	0,2	0,2	0,2
2	Vino blanco dulce (c)	0,3	0,3	0,3
3	Vino tinto 8 % arrope	0,3	0,3	0,3
9	Vino tinto 2 % arrope	0,1	0,1	0,15
13	Vino tinto 6 % arrope	0,2	0,15	0,2
15	Vino Bernacha (c)	0,5	0,5	0,4
16	Vino blanco	0,6	0,7	0,9
18	Vino blanco (n)	0,05	0,03	0,03
19	Vino tinto (n)	0,00	0,05	0,05
20	Arrope	1,00	1,0	1
21	Vino blanco (n)	0,05	0,03	0,1
22	Arrope	1,00	1,0	1,0
24	Vino blanco (n)	0,00	0,05	0,05
25	Arrope	1,0	1	1
26	Caramelo de sacarosa	1	1,0	1
28	Caramelo uva	0,2	0,2	0,2
30	Caramelo de mosto	1	1	1
31	Mosto codido	0,9	1	1
32	Caramelo uva	1,0	1,0	1,0
33	Arrope	1,0	1,0	1,0
34	Mosto concentrado	1,00	1,0-	1,0-
35	Caramelo de San Juan	1,00	1,0-	1,0-

(n) colorante natural

(c) colorante caramelo

C A P I T U L O I I I

METODO DE MAGALHAES

Magalhaes⁽³⁾ indica el uso de tres reacciones:

- a) 100 cc de la solución a examinar se hierven juntamente con 10 cc de una solución de sulfato de potasio al 10% y un pedacito de lana desengrasada. La lana en presencia de caramelo debe teñirse de naranja claro con coloración que no se pierde por tratamiento con agua amoniacal.
- b) 20 cc de la solución a examinar se agitan juntamente con 10 cc de una solución de acetato de plomo al 5%, se filtra y luego se agrega alcohol amílico. En presencia de caramelo debe producirse una coloración naranja claro.
- c) 100 cc de la solución se saturan con amoníaco y luego se agitan con amílico. Según Magalhaes debe colorearse de anaranjado la capa de amílico en presencia de caramelo.

El autor nombrado advierte que es fácil confundir en estos ensayos la coloración de azúcar con algunos derivados.

Hemos realizado estos tres ensayos sobre 65 muestras y no hemos tenido resultados con ninguno de ellos en ningún caso.

La reacción(a) nos dió sobre la lana coloraciones de tono e intensidad variables.

pero en ningún caso estas variaciones tenían relación con el origen del colorante.

Es de hacer notar que mientras Magalhaes da como característica del colorante de los caramelos su fijación sobre la lana y aún habla de una fijación que podría llevar a confundirlos con colorantes derivados, hemos encontrado en el trabajo de Garino Canina⁽²⁹⁾ que dice:

"El color del caramelo no se fija a la lana ni aún mordentando con cloruro estañoso por el método de Arata"

Este trabajo de Canina extenso y a primera vista muy documentado, tiene algunas opiniones que lo desvalorizan por completo como veremos al tratar la precipitación de los caramelos con tanino.

Un trabajo muy completo de Joszt y Molinsky⁽³⁴⁾ da lo que podría ser la explicación de esta disparidad de opiniones. Estos autores estudian algunos métodos para la determinación de caramelos aplicandolos sobre los distintos componentes de esta sustancia⁽¹⁾: caramelano, caramelene y carameline obtenidos por el método de Gelis, pitet Adrianoff⁽²⁶⁾ con algunas modificaciones de Joszt Molinsky⁽³⁵⁾.

Examinadas las sustancias estas y además el producto volátil que durante su preparación se obtiene en el condensador, los autores encuentran que ese condensado es el que produce la coloración mas intensa de la lana siendo a la vez el causante de los casos positivos en todas las reacciones de Magalhaes.

Citamos las palabras de Joszt y Molinsky:

"Debe hacerse notar especialmente el resultado obtenido con el destilado D. Este producto causa la coloración mas intensa de la lana y se distingue por eso de todos los demás productos examinados⁽²⁾. La misma capacidad colorante la demuestra aplicado sobre la piel humana. Fuera del destilado puede mencionarse un resultado positivo con el caramelano a concentración muy grande (1%), otras soluciones dieron resultado negativo."

- (1) Trabajos mas modernos indican que no son estos tres los componentes. Gunter von Elbe⁽³⁷⁾ y Schweizer⁽³⁸⁾. De estos trabajos damos una reseña en el apéndice.
- (2) Se refieren al caramelano, caramelene y carameline.

1944
1. 10. 1944
C. N. 11111

11

101

10110
101101

101

101101

101101

101101

101101

101101

101

C A P I T U L O I V
M E T O D O D E M A R S H M O D I F I C A D O

Hemos ejecutado este método según está descripto en la edición de 1935 del A.C.A.C. en las páginas 179 y siguientes.

Ni el ensayo previo ni el método completo ejecutado sobre mas de 70 muestras, dieron resultado positivo en el sentido de poder diferenciar colorantes de azo an de distinto origen.

Los resultados son buenos en lo referente a la búsqueda de colorantes derivados. A continuación describimos el ensayo previo y el método tal como los realizamos.

a) Reactivo de Marsh

Está formado por:

100 cc de alcohol amílico puro

3 cc de ácido fosfórico siruposo

3 cc de agua

b) Ensayo previo

Se colocan en un tubo 5 cc del reactivo de Marsh y 5 cc de la muestra. Se agita varias veces y se deja reposar. Si la capa inferior se molesta la muestra ha sido tratada con caramelo, colorante derivados o colorantes de la

dera de roble.

c) Ensayo completo.

- 1) 25 cc de muestra se colocan en un balón de 150 cc marcado a los 15 cc y a los 25.
 - 2) Se agrega 0,5 cc de acético glacial y 0,75 gr. de acetato de cinc en cristales; se agita.
 - 3) Una vez casi disueltos los cristales se hierve rápidamente hasta que el líquido llegue a la marca 15 cc agitando para evitar proyecciones; se completa hasta 15 cc con agua. Hecho esto se deja enfriar.
 - 4) Cuando el líquido llega a la temperatura ambiente se lleva hasta 25 cc con alcohol de 95° y se agita,dejandolo luego unos tres minutos en reposo pasados los cuales se agita nuevamente y se filtra a traves de filtro doble o mejor de papel S.S. banda negra.
 - 5) Se agita el filtrado y 6 cc de él se ponen en un tubo graduado donde se agregan 12 cc del reactivo de Marsh. Se agita y deja en reposo hasta que se separan dos capas.
 - 6) Se sacn 6 cc de la capa superior y se colocan en su lugar 4 cc de acetato de etilo. Se mezcla y deja en reposo.
 - 7) Un fuerte color pardo oscuro indica caramelo.
- Capa inferior incolora y ensayo previo positivo indica colorante del roble.
Tono rojizo en la capa inferior indica colorante de alquitrán cuya presencia se confirma pasando una parte del filtrado a una capsula y agregando algunas gotas de solución de cloruro estañoso que provoca su decoloración.
- En los casos de los vinos tintos tambien la capa inferior es roja pero no se decolora con cloruro estañoso.

Como dijimos la diferenciación entre los distintos colorantes de azúcar no fué posible con ninguno de estos procedimientos

Dieron resultado con los derivados,debiendo agregar que en el caso de coloración

C A P I T U L O V

METODO DE AMTHOR

Este método⁽¹⁷⁾, uno de los mas antiguos conocidos, fué ensayado por nosotros sin que consiguiéramos tener ningún resultado que permitiera diferenciar los caramelos según su origen.

El método puede resumirse en lo siguiente:

Se agitan 5 cc de la solución a analizar con 15 a 20 cc de paraaldehida y una cantidad suficiente de etílico absoluto para que se mezclen los líquidos. En presencia de caramelo debe formarse después de un tiempo no menor de 24 horas un precipitado mucilaginoso de color marrón oscuro fuertemente adherido al tubo. Este precipitado se lava con alcohol absoluto, se disuelve en agua caliente y se trata con 0,5 gr de acetato de sodio. Es conveniente agregar unos cc de eter sulfúrico para separar algunos productos resinosos.

En presencia de caramelo se tendrá un precipitado floccoso de color marrón rojizo soluble en álcalis e insoluble en ácido clorhídrico.

Amthor interpreta su reacción como debida a la formación de una hidrazona del caramelo.

Hemos examinado al microscopio estos precipitados y no hemos tenido ningún dato

que sirviera para opinar sobre el origen de los caramelos. En las preparaciones cónicas hemos observado a la vez que unas formaciones rojizas (que Anthon indica como la caramelhidrazona), las ozasonas de los azúcares que se caramelizan y la de que se producen por descomposición del inicial.

Se ve pues que será imposible por este método la diferenciación que nosotros buscamos pues encontraremos en todos los casos ozasonas similares. En el caso de los provenientes de uva encontraremos las que corresponden a la levulosa y a la glucosa que dan origen a la misma ozasona. Los caramelos de glucosa darán por lo tanto la misma ozasona y aún los provenientes de sacarosa que se descomponen en el caso de caramelización, presentarán la ozasona idéntica a la de los otros casos.

Aún cuando está fuera del propósito de nuestro trabajo, señalamos que está susceptible de un nuevo estudio pues se presentan varias preguntas de interés:

1) Existe en realidad la caramelhidrazona de Anthon?

Es de notar que nosotros hemos encontrado al microscopio sin el agregado de reactivos, pequeñas esferas que pueden confundirse con la hidrazona. Sería de interés separar el caramelano, el carameleno y el carameline y ver si alguno de ellos reacciona con algún compuesto definido con la fenilhidracina o con alguna hidracina sustituida.

2) Si tal como indica el trabajo de A. Schweizer⁽³⁸⁾ los caramelos no se forman por caramelano, carameleno y carameline sino por una sustancia húmica y por isosacarosano sería interesante ver si se forma un compuesto definido que reaccione con la hidracina o a este último o a sus productos de descomposición dado que por otra parte se espera reacción con la sustancia húmica.

3) Habrá que estudiar la formación de las hidrazonas y ozasonas sobre los productos que se tienen por parte del caramelo con tanino, sulfato de amonio etc.

4) Habrá que estudiar el compuesto que se forma a veces con la paraaldehído y que luego como observara Anthon no reacciona con la fenilhidracina.

CAPITULO VI

METODO DE FRADISS

Este método⁽⁴⁾ estaba destinado por su autor al dosaje de caramelo en los productos de fabricación de azúcar.

Lo describe aplicado a las melazas en la siguiente forma:

Se mezcla la melaza con alcohol metílico y se calienta durante un tiempo; luego se filtra, lava el insoluble con metílico, los extractos solubles reunidos se llevan a sequedad y se tiene una sustancia viscosa que se seca en corriente de aire. Esta sustancia se trata con metílico a reflajo durante dos horas, se filtra, lava el insoluble como en el caso anterior y los líquidos de filtrado reunidos se mezclan con alcohol amílico agregando una cantidad de este que sea capaz de producir una precipitación total. Se tiene un precipitado viscoso que se purifica disolviendolo dos o tres veces en metílico y reprecipitandolo con amílico. Se lleva sobre filtro tarado, se seca a 90° y pesa.

Nosotros lo hemos aplicado a las distintas muestras con la sola variante de que la desecación previa no la hemos realizado a B.M. sino al vacío para evitar que con el secado se produjera un aumento en la caramelización.

Ademas como se observara una diferencia muy grande en cuanto a la solubilidad d

las distintas muestras en el metílico, realizamos determinaciones cuantitativas para fijar el porcentaje soluble.

Adjuntamos una tabla que reúne los datos obtenidos sobre algunas muestras; datos similares se obtuvieron en los demás casos.

En la tabla figura una columna con la cantidad sobre la que se realizó el ensayo y la pesada calculada en sustancia seca pues no en todos los casos se llevó a sequedad completa sino que se trabajó con muestras con alguna humedad, que en ningún caso fué de mas del 10%. Esta humedad se determinó en cada caso sobre una parte de la muestra.

La cantidad disuelta se midió por caminos diferentes:

a) Por diferencia entre la cantidad inicial y la sustancia que queda insoluble.

b) Por determinación del extracto seco sobre el filtrado.

La cantidad de sustancia precipitada se determinó filtrando a través de filtro Shatt Jena G 4 y secando a 80° 90°.

Los porcentajes de materia disuelta y precipitada estan indicados en la columna en rojo y en una tercera tambien de este color figura la relación :

$$\frac{\text{porcentaje de sustancia precipitada}}{\text{Porcentaje de sustancia disuelta}}$$

multiplicada por cien para tener números más cómodos



Del estudio del cuadro anterior se sacan interesantes conclusiones:

1) Los arropes y mostos tienen una solubilidad muy grande (casi total) en el alcohol metílico. Esta solubilidad disminuye mucho, casi a la mitad, en los caramelos industriales.

2) Paralelamente con la disminución de solubilidad aumenta el porcentaje de materia que es precipitable por el agregado de amílico.

3) Estos datos por separado pueden dar una idea del origen del caramelo, pero mucho más interesante es la relación entre los porcentajes de materia disuelta y materia precipitada. Este número en los mostos y arropes examinados tiene valores que oscilan entre 1 y 3 y aún en los casos en que se tienen estos productos con un grado mayor de caramelización (muestras 32 y 36) el valor no llega a más de 8. Por el contrario en caramelos industriales el dato mínimo que encontramos para esta relación ha sido 18 y el máximo 83.

Además de las muestras que figuran en el cuadro han sido controladas unas 40 más cayendo siempre los resultados dentro de las conclusiones enunciadas.

4) Los vinos con colorantes naturales o debidos a al material de las vasijas dan valores análogos a los de los arropes y mostos.

5) Todos estos datos son exactos cuando se refieren a sustancias puras. Cuando están en presencia de gran cantidad de azúcares, como en el caso de algunos vinos, el método se ve influenciado desfavorablemente.

Ya M. Kauffman⁽²¹⁾ hizo notar que el método original de Fradiss en tales casos da resultados altos por cuanto el metílico disolvía azúcares que eran reprecipitados por el amílico.

Por otra parte dado que como punto de partida utilizamos el extracto seco, es evidente que los resultados estarán falseados por cuanto no sería posible establecer que parte de los azúcares pertenecían al colorante y cual al vino antes del agregado del caramelo.

Por eso mismo no es posible realizar comparaciones descontando del extracto seco

los azúcares que pudieran determinarse por titulación o eliminarse ya sea por fermentaciones, destrucción con cal o por medio de precipitaciones.

La aplicación del método queda pues reducida a los casos de sustancias puras o a aquellos en que se pueda tener una muestra del vino anterior al agregado de la sustancia colorante o datos sobre su primitivo extracto.

C A P I T U L O VII

METODO DE STRAUB

El método de Straub⁽¹⁰⁾ indica tomar 10 cc de la solución a investigar, diluirlos hasta color vino claro (hasta color tipo lo hemos hecho nosotros) agregar luego 3 cc de una solución de cloruro estañoso al 5% y unos 0,5 g de acetato de sodio para provocar la precipitación de una sustancia floconosa que en presencia de caramelo toma coloración amarillo o marrón.

Esta reacción fué aplicada por nosotros sobre unas 100 muestras y si bien hemos conseguido observar alguna diferenciación aunque no muy neta entre los colorantes de azúcar y los colorantes naturales de los vinos, no hemos encontrado en ningún caso diferencia en el comportamiento con los caramelos de distinto origen.

Tampoco hemos conseguido resultado alguno al variar los porcentajes de cloruro estañoso y los de acetato a agregar. A este respecto podemos decir que en el caso de los vinos y lo mismo en el caso de muestras llevadas a color tipo con solución tartárico-bitatrato, el añadido de 0,5 g de acetato es insuficiente para provocar la formación de precipitado.

Ademas en el caso de los vinos rosados o tintos se produce un precipitado rosa que impide reconocer el agregado de cualquier otro colorante.

Como la solución se decolora poco, la observación del color del precipitado no es fácil siendo necesario filtrarlo o centrifugarlo y aún así el color es poco neto y no diferencial.

Un método que tiene analogía con este es el de Raknsin ⁽²²⁾ según el cual el hidrato de aluminio quita por completo el color debido al colorante de azúcar.

En realidad el autor no ha dado esto como una forma de buscar o identificar el caramelo sino como método para quitar el color a soluciones de azúcar y poder realizar comparaciones polarimétricas ya que según él, el tenor en azúcares no sería alterado.

Nosotros pensamos que tal vez la adsorción fuera diferencial para los distintos colorantes y en este sentido realizamos numerosos ensayos pero no conseguimos ningún resultado.

La decoloración se produce muy bien realizando la precipitación del hidrato en el medio que se quiere decolorar; lo conseguimos mediante el agregado de sulfato de aluminio y alcalinización sucesiva pero ni el color del precipitado ni la cantidad de color quitado nos dieron datos útiles para la diferenciación buscada. La cantidad adsorbida era muy irregular aún operando en igualdad de condiciones sobre las mismas muestras, lo que invalida toda tentativa para nuestro uso.

Ni siquiera se tenía comportamiento bien diferencial para con los colorantes de azúcar y los naturales de los vinos y aún algunos derivados fueron adsorbidos.

C A P I T U L O VIII

MÉTODO DE EHRLICH

Este método⁽⁷⁾ está también descrito por Browne⁽⁸⁾ de donde lo he^{re} tomado.

Según estos trabajos el sacarano, uno de los componentes del caramelo, se forma calentando la sacarosa a 200° a vacío para eliminar las sustancias volátiles. El residuo que queda se extrae varias veces con metílico en caliente que elimina una serie de sustancias coloreadas y el resto, de color pardo oscuro, muy soluble en agua, después de disuelto en esta, filtrado y evaporado se reduce a unas costras fácilmente pulverizables dando origen a un polvo amorfo e higroscópico que alcanza a ser un 20 % de la sacarosa original.

Esta es la sustancia llamada sacarano⁽¹⁾ de fórmula $C_{12}H_{13}O_9$; calentada con los ácidos da una mezcla de glucosa y levulosa; una parte en diez mil de agua da una solución pardo oscuro que se intensifica por el agregado de álcalis.

No es precipitada por el acetato básico de plomo.

En esta última propiedad basó Ehrlich su método para el tiazaje. Según él, si soluciones de azúcares, melazas etc, son tratadas con acetato básico de plomo y la solu-

(1) Estudiado por Celis⁽⁴⁰⁾ y Pitet y Adrianoff⁽²³⁾.

si se filtra se compara colorimetricamente con una solución standart de sacarosa. Se tuerca el contenido en la solución de este compuesto y el dato multiplicado nos dará la cantidad de sacarosa destruida en el proceso de la caramelización.

El método ha sido empleado algunas veces y ha sido recomendado por P. Charles⁽¹³⁾ M. Kauffman⁽²¹⁾ y otros. Sin embargo todas las tentativas para utilizarlo con soluciones que contenían cantidades conocidas de caramelo han resultado sin valor.

Mas modernamente G. P. Mende⁽²⁵⁾ publica una crítica detallada y fundada del método. Operando con varios caramelos y sacaranes llega a las siguientes conclusiones:

- 1) El caramelo disuelto en agua destilada recientemente hervida no es precipitado por el acetato de plomo.
- 2) Si cualquier agente desplomante es agregado a la solución antes del tratamiento con plomo, el precipitado que luego se forma arrastra parte del color.
- 3) Las distintas sustancias desplomantes actúan en la decoloración con actividad diferente. Con los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico el precipitado con plomo arrastra poco color. Los carbonatos alcalinos actúan de esta misma manera siempre que no se encuentren en gran exceso.
- 4) Aparentemente cualquier producto que produzca precipitado con plomo arrastra parte del color, y lo sacará en mayor proporción cuando mas voluminoso sea el precipitado que forme y siempre que el medio no sea fuertemente ácido ni fuertemente alcalino.
- 5) El acetato normal se comporta exactamente igual que el subacetato.

II

Sobre la acción del plomo en las soluciones de caramelo de distinto origen, nos hemos realizado los siguientes ensayos:

- 1) Acción del acetato en soluciones de caramelos en agua destilada hervida.
- 2) Acción de los acetatos sobre las soluciones de caramelos en líquidos que contienen sustancias precipitantes del plomo.

Además diremos para comenzar que tambien nosotros hemos empleado acetato neutro y subacetato sin encontrar diferencias en su comportamiento.

Los ensayos comprendidos bajo 1) los realizamos con unas 50 muestras en las que se hallaban caramelos de sacarosa, de glucosa, mostos, arropes, colorantes naturales, etc. Estas diferentes muestras se diluyeron con agua destilada y recientemente hervida (para expulsar el carbónico) hasta llevarlas a color tipo.

Por separado y tambien en agua destilada y hervida se preparó una solución de acetato de plomo al 10 %.

Se tomaron cuatro tubos y en cada uno se colocó muestra y acetato en la siguiente forma:

Tubo 1	8 cc de muestra y 2 cc de solución de acetato
" 2	8 " " " " 1 cc " " "
" 3	8 " " " " 0,5 " " "
" 4	8 " " " " 0,25 " " "

luego se completó con agua destilada y hervida hasta 10 cc en todos los casos.

Al cabo de dos horas se centrifugó el contenido de los tubos y el líquido sobrenadante se comparó colorimetricamente refiriendo la intensidad colorante a la inicial (color tipo) y realizando la corrección debida al hecho de haberse tomado 8 cc y llevado a 10 cc.

Hemos tomado los resultados obtenidos sobre algunas muestras y los hemos representado en los gráficos adjuntos con líneas de puntos y damos los datos numéricos en la columna "En sol. acuosa" de las planillas correspondientes.

Como se ve hemos tenido para cada muestra un resultado constante fuera cual fuera la concentración del acetato. Para diferentes muestras estos resultados variaban dentro de amplio margen pero en forma completamente independiente del origen del caramelo.

De esto se deduce:

a) que el método de Ehrlich no es válido pues evidentemente supuso que el caramelo

METODO EHRLICH

Muestra N° 10	En sol. tartarica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arrope	0,25	0,80	0,25	0,60
	0,50	0,60	0,50	0,60
	1,00	0,45	1,00	0,60
	2,00	0,40	2,00	0,60

Muestra N° 25	En sol. tartárica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arrope	0,25	0,70	0,25	0,48
	0,50	0,50	0,50	0,48
	1,00	0,35	1,00	0,48
	2,00	0,30	2,00	0,48

Muestra N° 30	En sol. tartárica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arrope de alta	0,25	0,80	0,25	0,98
	0,50	0,65	0,50	0,98
	1,00	0,50	1,00	0,98
	2,00	0,45	2,00	0,98

Muestra N° 31	En sol. tartárica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Mosto cocido	0,25	0,70	0,25	0,84
	0,50	0,60	0,50	0,84
	1,00	0,50	1,00	0,84
	2,00	0,40	2,00	0,84

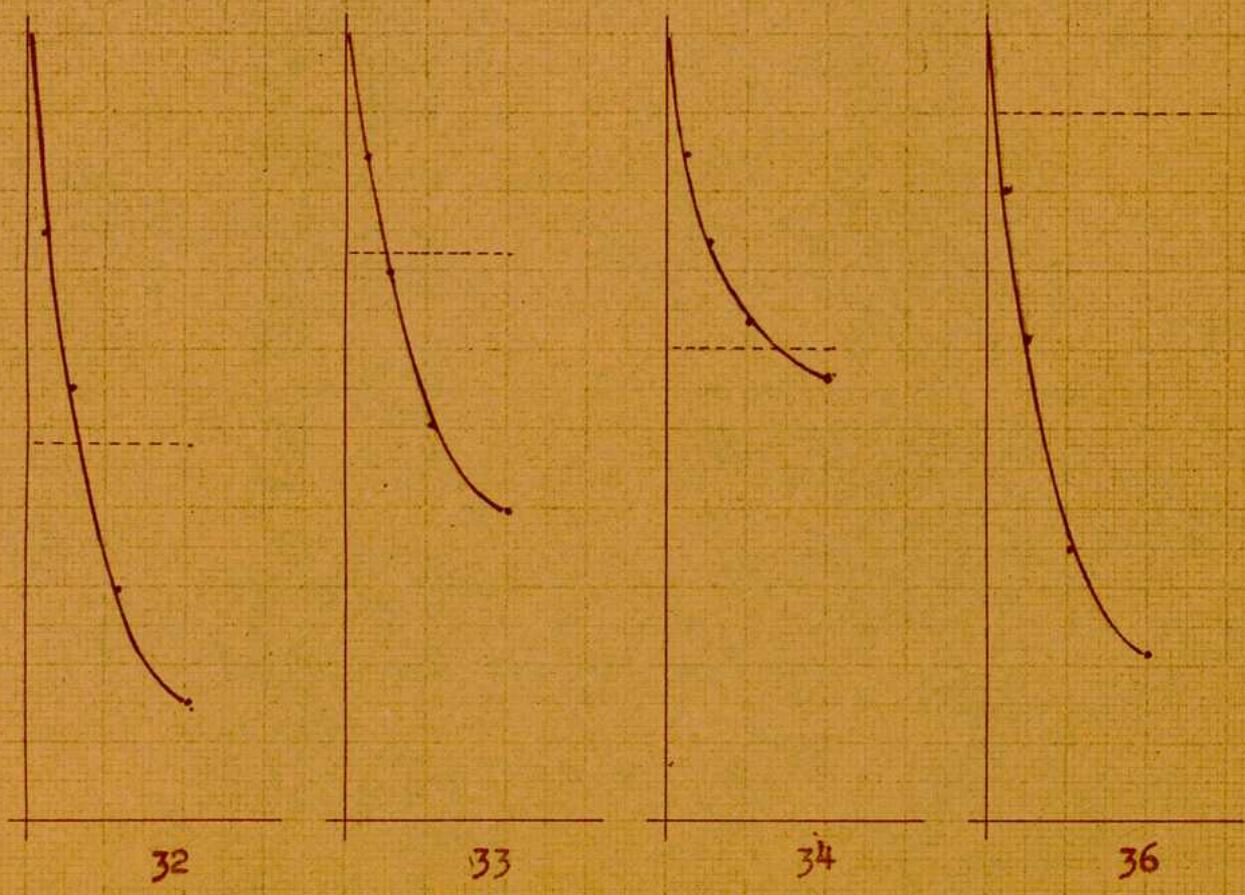
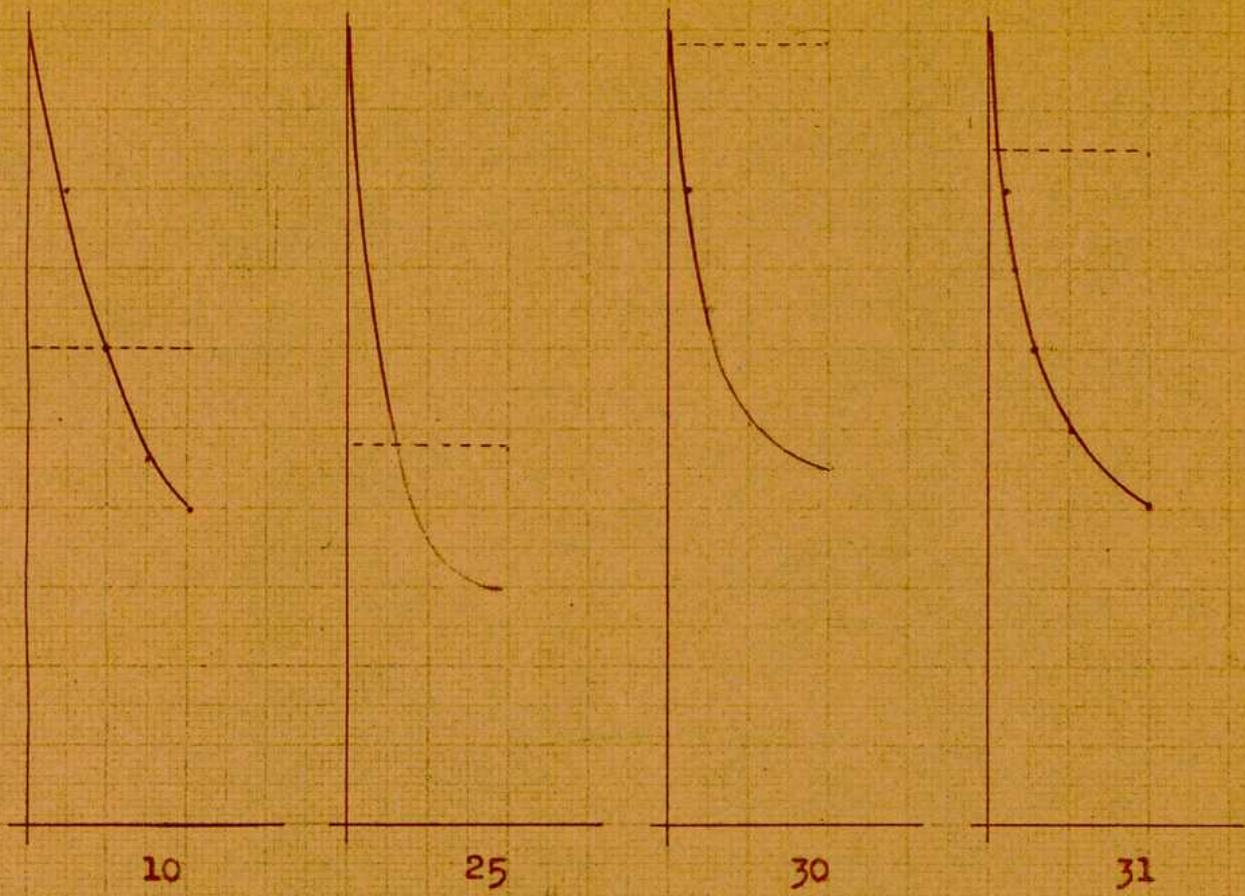
METODO EHRlich

Muestra N° 32	En sol. tartarica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arroz de baja	0,25	0,70	0,25	0,48
	0,50	0,50	0,50	0,48
	1,00	0,30	1,00	0,48
	2,00	0,15	2,00	0,48

Muestra N° 33	En sol. tartarica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arroz	0,25	0,85	0,25	0,72
	0,50	0,70	0,50	0,72
	1,00	0,50	1,00	0,72
	2,00	0,40	2,00	0,72

Muestra N° 34	En sol. tartarica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Mazo concentrado	0,25	0,85	0,25	0,60
	0,50	0,73	0,50	0,60
	1,00	0,64	1,00	0,60
	2,00	0,57	2,00	0,60

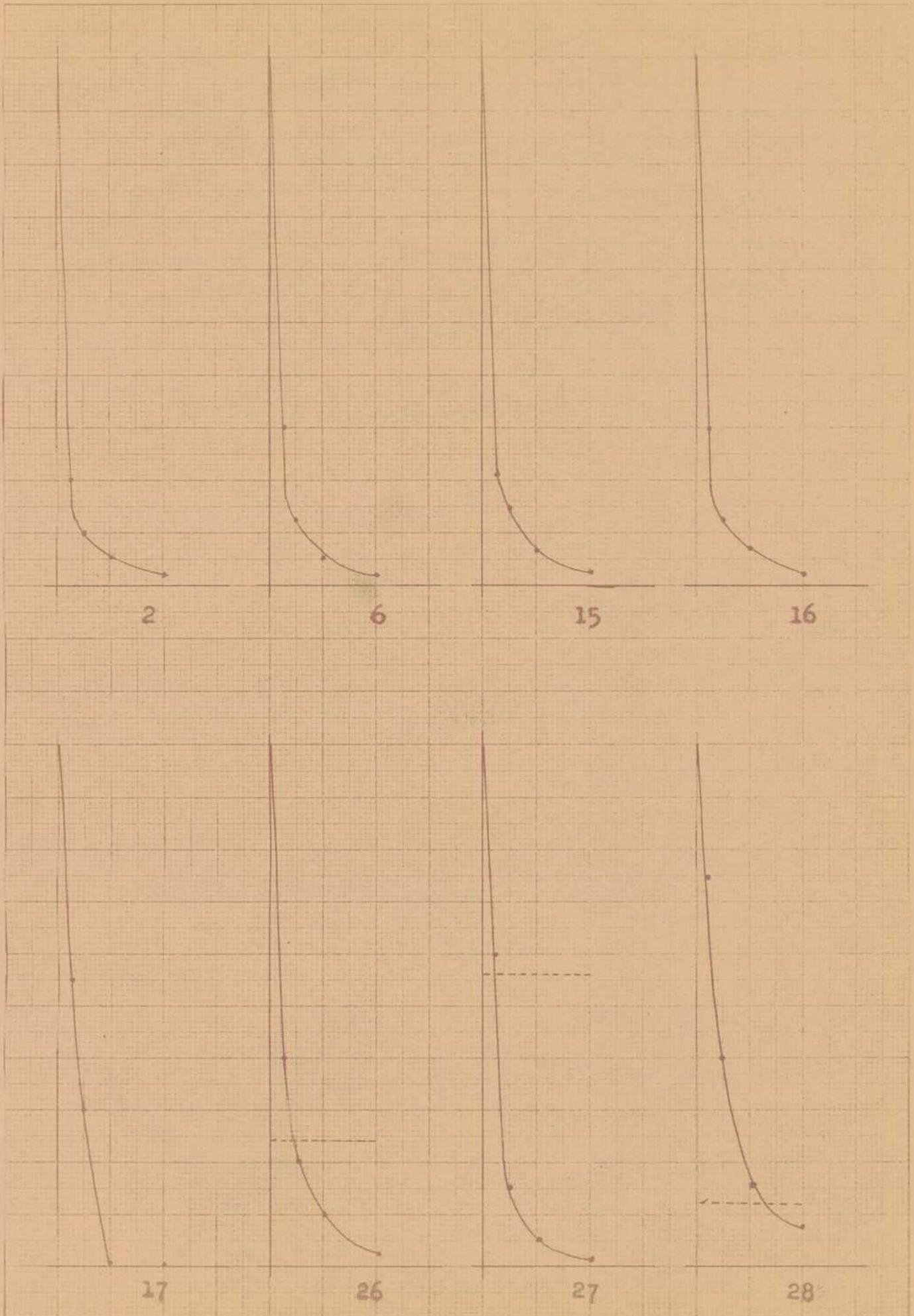
Muestra N° 36	En sol. tartarica		En sol. acuosa	
	%	I C	%	I C
Arroz caramelizado	0,25	0,80	0,25	0,90
	0,50	0,61	0,50	0,90
	1,00	0,34	1,00	0,90
	2,00	0,22	2,00	0,90



0.25
 0.50
 1.00
 00

Max	100	0	0
Min	50	0	0
	25		

	50	25
	0.50	00
	1.00	00
	25	00



C A P I T U L O IX

METODO DE GRIESSMAYER

El método está especialmente indicado para la investigación de caramelos de lactosa o de sacarosa. La técnica original es la siguiente:

Unos pocos centímetros del líquido a examinar se digieren con sulfato de amonio sólido hasta saturarla y se añade luego un volumen de alcohol igual al de la muestra original. Después de algún tiempo se separa la capa inferior de sulfato de amonio de la superior de alcohol. Si la solución fué coloreada con caramelo de lactosa aparece teñida la capa inferior y si con caramelo de sacarosa la capa alcohol superior.

El agregado de sulfato de amonio no sólo tiene por objeto el obtener la separación en dos capas sino que los coloides contenidos en el caramelo están sometidos a su acción coagulante y la parte extraíble de estos productos forma su compuesto coloreado.

Lo más interesante de nuestras observaciones es que no concuerdan con lo que se dice en el método y que en el caso de caramelos industriales de sacarosa o de lactosa hemos tenido una mayor coloración en la capa inferior mientras que la superior aparece coloreada en los casos de arropes y mostos que en este sentido más

continuación:

1) Con arropes comunes o "de alta"

Tanto si se agrega el sulfaté sólido como si se hace en solución, no se forma precipitado en la zona de separación y practicamente todo el color queda en la capa superior.

2) Con caramelos de uva y arropes de baja.

Con el agregado de sulfato sólido alguna vez se tiene precipitado mientras que con la solución propuesta por nosotros no lo hemos observado en ningún caso.

Con las dos tecnicas se tiene en el caso de los arropes de baja que el color se reparte igualmente en las dos capas mientras que cuando aumenta el grado de caramelización sólo se tiñe la superior.

3) Con los caramelos de glucosa y sacarosa industriales.

Se presenta siempre un precipitado en la zona de separación ; las capas quedan con muy poco color y en general algò mas teñida la inferior.

Este caso se nota mas netamente con el agregado del sulfato en solución.

En la practica hemos encontrado que esta reacción se presenta bastante netamente y que puede ser de utilidad para la determinación del origen del colorante. La observación requiere sin embargo cierta practica y no se tienen medios para medirla o concretarla como puede hacerse en el caso de las adsorciones por tierra o por carbón.

Todas las muestras observadas por nosotros coinciden con las clasificaciones que mencionamos mas arriba por eso no creemos preciso incluir el cuadro con los datos practicos ya que en ninguna de las 118 muestras examinadas hemos encontrado excepciones aunque si en algunas la clasificación ha sido muy costosa.

La ayuda de la precipitación con tanino completa eficazmente las observaciones

C A P I T U L O X

ENSAYOS DE PRECIPITACION CON GELATINA Y CON TANINO

I

Dado el caracter coloidal del caramelo es natural ensayar su precipitación por acción de otros coloides y en la literatura se encuentran referencias sobre ensayos de esta índole, aunque en número muy corto.

Lo curioso es sin embargo que los datos que dan los diferentes autores son por completo diferentes y opuestos entre sí aunque bien es verdad que una de las partes es Garino Canina de quien en otros capítulos hemos hecho ya la crítica y dado pruebas de lo incorrecto de sus observaciones. También aquí lo por él anunciado es completamente lo contrario de lo que sucede.

Dice en su comentado trabajo:

"El caramelo, coloide electronegativo, es precipitado por la gelatina coloide de signo contrario, mientras que el tanino también electronegativo al igual que la celulosa no tiene ninguna acción de floculación sobre las soluciones de caramelo."

Agreguese gelatina a una solución de caramelo de cualquier origen y no se verá ninguna floculación.

Por otra parte, el caramelo precipita con tanino.

Ya en 1910 G.H. Lichtardt⁽⁹⁾ publicó un método para "La determinación de caramelo"

en condimentos, vinagres y líquidos alcohólicos" que consiste en la precipitación del caramelo con un reactivo a base de tanino.

J. Karas⁽⁴¹⁾ estudia la decoloración de las soluciones de colorantes de azúcar con el objeto de facilitar el dosaje de los reductores y aconseja para tal fin una solución al 10 % de tanino que producirá ya sea sola o mejor aún con el agregado de acetato de plomo la precipitación de la materia colorante sin provocar alteración en el contenido de azúcares reductores.

Nosotros hemos ensayado la precipitación por el método de Lichtard y con soluciones diversas de tanino y en todos los casos no sólo hemos tenido precipitación del colorante sino que el comportamiento diferencial para con los de distinto origen nos ha proporcionado un método que responde a nuestros fines.

Respecto a la opinión de Canina hay dos posibilidades: una que haya realizado experiencias con soluciones de caramelo en agua destilada o bien con un PH elevado en cuyo caso la precipitación no se produce o es muy poco neta o bien que haya sacado sus conclusiones de consideraciones teóricas teniendo solamente en cuenta el carácter eléctrico del caramelo y del tanino.

El caramelo obtenido por simple deshidratación de la sacarosa según la técnica de A. Pitet y J. Sarasin⁽²⁰⁾ modificación de Pitet y Adrianoff⁽²⁶⁾ fué estudiado desde el punto de vista coloidal por A. Jozst y S. Molinsky⁽³⁵⁾ y las mediciones de PH para los productos I, II, III que son los correspondientes a una pérdida de agua del 10%, 20% y 25% dieron respectivamente 3,6 3,65 y 4,10. Se utilizó electrodo de quinhidrona.

Brodowsky⁽³²⁾ por dialisis de una gran cantidad de melazas obtuvo la suma de los coloides formados por caramelización. Estos productos tenían un PH mas alto: 5,5 ya sea por composición diferente a los obtenidos por caramelización de sacarosa o mas probablemente por quedar mezclados con productos nitrogenados.

Del estudio de nuestras muestras se ve que el PH de los caramelos industriales está entre 4 y 8.

Es sabido que en la preparación de estos productos industriales se procede a veces al agregado de sales alcalinas lo que explicaría estos datos altos.

...ción ...
 ...iendo lectura ... minutos, 2 ho ...
 ... resultados de las exp ... este método esta ...
 ... donde hemos reunido un número de muestras característ ...
 ... tenidos sobre una cantidad mucho mayor y en ... que en ningún caso ...
 ... y solamente en algunos poca nitidez ...
 ... cuando se tiene con el reactivo de Lichtend ...
 ... los caramelos

A la media hora precipitado floconoso
 ... las 2 horas el pp está fuertemente adherido
 ... A las 18-24 horas el pp está fuertemente ... y
 ... en forma de gotas aceitosas o ...

Con los arropes y mostos

A la media hora el líquido está transparente.
 A las 2 horas el líquido enturbia y a lo sumo existe pp
 A las 18-24 horas existe un pp poco abundante de color
 ... llento o blancusco no adherente

Con los colorantes naturales

Con los vinos blancos en ningún caso y ni aún después de
 ... ras se tiene pp, con los tintos se llega a ...
 ... gero de color rosado

Estas consideraciones anteriores son sobre ... productos puros. Sobre ...
 con agregado de estas sustancias damos los datos en ... tabla II.

Se ve en ella que los razonamientos anteriores siguen siendo válidos.
 el método no responde bien en el caso de vinos tintos o rosados con esca
 ... caramelo agregado (muestras 3-8-9-10-11) debido a la formación de
 ...

Nº	A los 30 minutos	A las dos horas	A las 18-24 horas
18 19 21 23 24 43	Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido	Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido	Límpido Ligero pp.rosa Límpido Ligero pp.rosa Límpido Ligero pp.rosa
20 22 25 30 31 32 33	Precipitado marón claro Precipitado opalescente Precipitado muy ligero Ligeramente turbio Precipitado muy ligero Turbio Precipitado muy ligero	Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido Límpido	Precipitado ligero Precipitado ligero Precipitado ligero Precipitado no adherente Precipitado ligero Precipitado muy ligero Precipitado ligero
26 27 28 35 44	Precipita de inmediato Precipitado muy abundante Precipita de inmediato Precipitado abundante Precipitado abundante	Precipitado adherido Precipitado adherido Precipitado adherido Precipitado adherido Precipitado adherido	Pp. fuertemente adherido Pp. fuertemente adherido Pp. adherido Pp. fuertemente adherido Pp. fuertemente adherido

III

Dado el buen resultado del método nos resolvimos a probar con soluciones de tanino en varias concentraciones, en diferentes medios, con mezclas de productos y el tiempo mas conveniente de observación.

No cremos necesario detallar estos ensayos pero daremos las conclusiones a que hemos podido llegar.

1) Concentración.

Se prepararon soluciones de tanino puro al 1% 2% 5% 10% 20% 30% 40% y 50%; por otra parte las muestras se llevaron a color tipo y se tomó 10 cc de cada una (vamos a ver luego que estas muestras deben tener cierta acidez).

A cada muestra se agregó 2 cc de las diferentes soluciones de tanino con lo que la concentración final de este en cada tubo resultó ser de 0,16% 0,33% 0,84% 3,35% 5% 6,66% y 8,75%.

Con las dos primeras concentraciones se tiene muy escaso precipitado y la observación se hace difícil; con concentraciones vecinas a uno los caramelos industriales ya dan alguna precipitación pero con los arropes no ocurre lo mismo. Con las concentraciones siguientes y hasta el límite entre 3,3 y 5,0 se observa que la mayor dilución implica mayor sensibilidad pero que por mayor dilución se pierde especificidad y que si bien se puede tener indicios sobre el agregado de cantidades mínimas de caramelo no se tienen datos para opinar sobre su origen. Por todo esto opinamos que la concentración conveniente está entre la que corresponde a una solución de tanino del 25% al 30% puesto que por otra parte no se tienen mejoras con concentraciones mayores. Esta concentración de 25% a 30% en la solución que se agrega dará una de 4,1% a 5% en la muestra.

2) Acidez del medio.

Tal como lo hicieramos notar anteriormente nos encontramos que disolviendo caramelos en agua destilada y agregando soluciones de tanino tambien en agua destilada, sólo se tenían débiles enturbiamientos y en algunos casos no llegaban a precipitar no los arropes sino que ni los caramelos

En el contrario en los vinos se tenía siempre el comportamiento correspondiente al colorante agregado y tanto la opalescencia o el precipitado débil debido a los arropes como el precipitado fuerte debido a los caramelos aparecía en todos los casos sin excepción.

Si las muestras que en solución acuosa no presentaban resultados netos eran disueltas en vinos incoloros que por separado no daban ninguna reacción, se tenían claramente los datos y el comportamiento que correspondía a su origen es decir enturbiamiento o precipitación en forma muy neta.

Como por otra parte estas muestras reaccionaban bien con el método de Lichtardt parecía evidente que lo que era necesario era la presencia de determinada acidez.

Tal es en efecto la causa y, mediante el agregado de ácido sulfúrico como en el método de Lichtardt, o con clorhídrico (1 cc de sol. al 10%) o mediante disolución no con agua sino con nuestra solución buffer tartarico-bitartrato, los datos que se tienen son bien claros y análogos a los obtenidos con el método de Lichtardt.

Comparandolo con este último se tiene sin embargo la misma diferencia a que hacemos mención cuando hablamos de la concentración: con solución al 25% de tanino los resultados son mas específicos mientras que con el método de Lichtardt se tiene mayor sensibilidad pero no es tan específico.

3) Tiempo de observación.

Se estudió esta reacción en función del tiempo y se llegó a la conclusión de que los caramelos industriales están precipitados generalmente antes de la media hora mientras que el tiempo al cabo del cual se tiene el precipitado con los arropes, difícilmente es menor de 12 horas.

4) Mezclas de productos de origen distinto.

Dijimos ya que una de las causas que nos llevaron a opinar que era necesaria una cierta acidez para que las reacciones de precipitación se cumplieran fué el hecho de que las muestras que no le daban en medio acuoso las sentaban claramente si se las diluía con vino.

Hemos realizado mezclas de vino y arropes y de vino y caramelos con distinto ori,

N°	A los 30 minutos	A las dos horas	A las 18-24 horas
1	Limpido	Turbio	Precipitado ligero
3	Limpido	Turbio	Precipitado rosado
4	Limpido	Turbio	Precipitado ligero
5	Limpido	Ligeramente turbio	Turbio
7	Limpido	Turbio	Precipitado escaso
8	Limpido	Turbio	Precipitado escaso
9	Limpido	Turbio	Turbio
11	Limpido	Turbio	Precipitado escaso
12	Limpido	Turbio	Precipitado ligero
13	Limpido	Turbio	Precipitado ligero
46	Limpido	Ligeramente turbio	Precipitado muy escaso
48	Limpido	Ligeramente turbio	Precipitado muy escaso
49	Limpido	Turbio	Precipitado escaso
2	Precipitado floconoso	Precipitado abundante	Pp. adherido
6	Precipitado floconoso	Precipitado abundante	Pp. muy adherido
15	Precipitado muy abundante	Precipitado adherido	Pp. muy adherido
16	Precipitado muy abundante	Precipitado adherido	Pp. adherido
17	Precipitado floconoso	Precipitado abundante	Pp. adherido
29	Turbio	Precipita a las tres horas	Pp. adherido
34	Turbio	Precipita a las tres horas	Pp. algo adherido

N°	A los 30 minutos	A las dos horas	A las 18-24 horas
18	Limpido	Limpido	Limpido
19	Limpido	Limpido	Limpido
21	Limpido	Limpido	Limpido
23	Limpido	Limpido	Ligero pp.rosa
24	Limpido	Limpido	Limpido
43	Limpido	Limpido	Limpido
20	Ligero precipitado	Limpido	Precipitado ligero
22	Precipitado blanco	Limpido	Precipitado ligero
25	Ligero precipitado	Limpido	Precipitado ligero
30	Turbio	Limpido	Precipitado muy ligero
31	Turbio	Ligeramente turbio	Precipitado escaso
32	Turbio	Ligeramente turbio	Precipitado escaso
33	Ligero precipitado	Limpido	Precipitado muy ligero
26	Precipita inmediatamente	Precipitado fuerte	Precipitado adherido
27	Precipitado muy abundante	Precipitado adherido	Precipitado adherido
28	Precipitado muy abundante	Pp.muy adherido	Adherido
35	Precipitado abundante	Pp.muy adherido	Precipitado adherido
44	Precipitado muy abundante	Pp.muy adherido	Precipitado adherido

La tecnica a seguir es la siguiente:

- a) Centrifugación del tubo donde se ha realizado la precipitación con tanino.
- b) Se vuelca el líquido y se agregan al tubo unos 10 a 15 cc de alcohol de 95° se agita fuertemente; se tendrán los siguientes resultados:

Arropes y en general productos poco caramelizados provenientes de uva sólo dan turbidez.

Caramelos industriales el pp no se disuelve totalmente y floclula.

- 2) Si a los líquidos anteriores se los centrifuga nuevamente y a los precipitados separados se les agrega agua se observará:

Con arropes una solución ligeramente amarillenta, algo turbia por la existencia de sustancias albuminoideas.

Con los caramelos industriales una solución marrón oscuro límpida.

- 3) Si los precipitados con tanino o mejor aún los que han sido lavados con alcohol según indicado en 1 se disuelven en 2 o 3 cc de agua y a la solución se le agrega 3 cc de alcohol amílico se tendrá:

Con los arropes la capa de amílico teñida de amarillo claro pero mas intensa que la capa acuosa.

Con los caramelos industriales la capa inferior color pardo intenso y la superior casi incolora.

- 4) Si sobre la solución acuosa de los precipitados obtenidos según el párrafo 1 o la proveniente de la disolución de los compuestos tanino-caramelo, se realiza el método de Gressmayer-Ambay los buenos resultados que vimos que se obtenían con ese método se repiten aquí.

5) Dada la buena separación que parece tenerse aquí de los coloides de los distintos caramelos sería interesante creemos, tratar de obtener las hidrazonas y las osazonas que ensayadas en el método Anthor no nos han dado resultado.

1. 18. 1911

2.

3.

4.

con frente a diferentes tierras y diferentes carbones activados y hemos obtenido conclusiones que nos inclinan a afirmar que un método basado en estas experiencias el que en forma mas completa resuelve el problema de la diferenciación de los niveles de distinto origen.

Acompañamos una serie de gráficos y sus correspondientes tablas donde se nota claramente el comportamiento distinto de los diferentes colorantes de azúcar.

En lugar de ver la parte de la coloración sacada por una cantidad determinada de tierra o de carbón o de ver cual era la cantidad de materia decolorante necesario para quitar totalmente el color, hemos trazado las curvas de adsorción para las tierras y los carbones.

El procedimiento ha sido en detalle el siguiente:

1) Las distintas muestras se diluyeron con solución buffer (bitartrato de potasio ácido tartárico PH 3) hasta coloración igual a la fijada como tipo.

2) De esta solución se pusieron 10 cc en cada uno de una serie de 5 tubos de centrifuga y se agregó una cantidad de tierra Fuller tal como se indica a continuación:

Tubo 1	10 cc de solución y 0,25 g de tierra Fuller
Tubo 2	10 " " " " 0,50 " " " "
Tubo 3	10 " " " " 1,00 " " " "
Tubo 4	10 " " " " 2,00 " " " "
Tubo 5	10 " " " " 3,00 " " " "

En estas condiciones el porcentaje de materia colorante con respecto al líquido era de 2,5% 5,0% 10,0% 20,0% y 30,0% respectivamente.

3) Agregada la tierra se dejó en contacto unos 30 minutos agitando de vez en cuando y despues de la media hora se procedió a centrifugar y el líquido sobrenadante se pasó a tubos colorimétricos realizando la lectura mediante comparación con una escala obtenida por dilución.

En el caso de operar con carbón las operaciones son en todo análogas pero las cantidades empleadas lo fueron de acuerdo al siguiente detalle:

5) Hemos ensayado diferentes tierras y diferentes carbones. Los resultados han sido los mismos. La única diferencia es la debida al poder o menor poder descolorante de esos productos. Lo que de este resultado se traslada sobre el eje de las intensidades de la curva, lo que sin embargo presenta todas sus características.

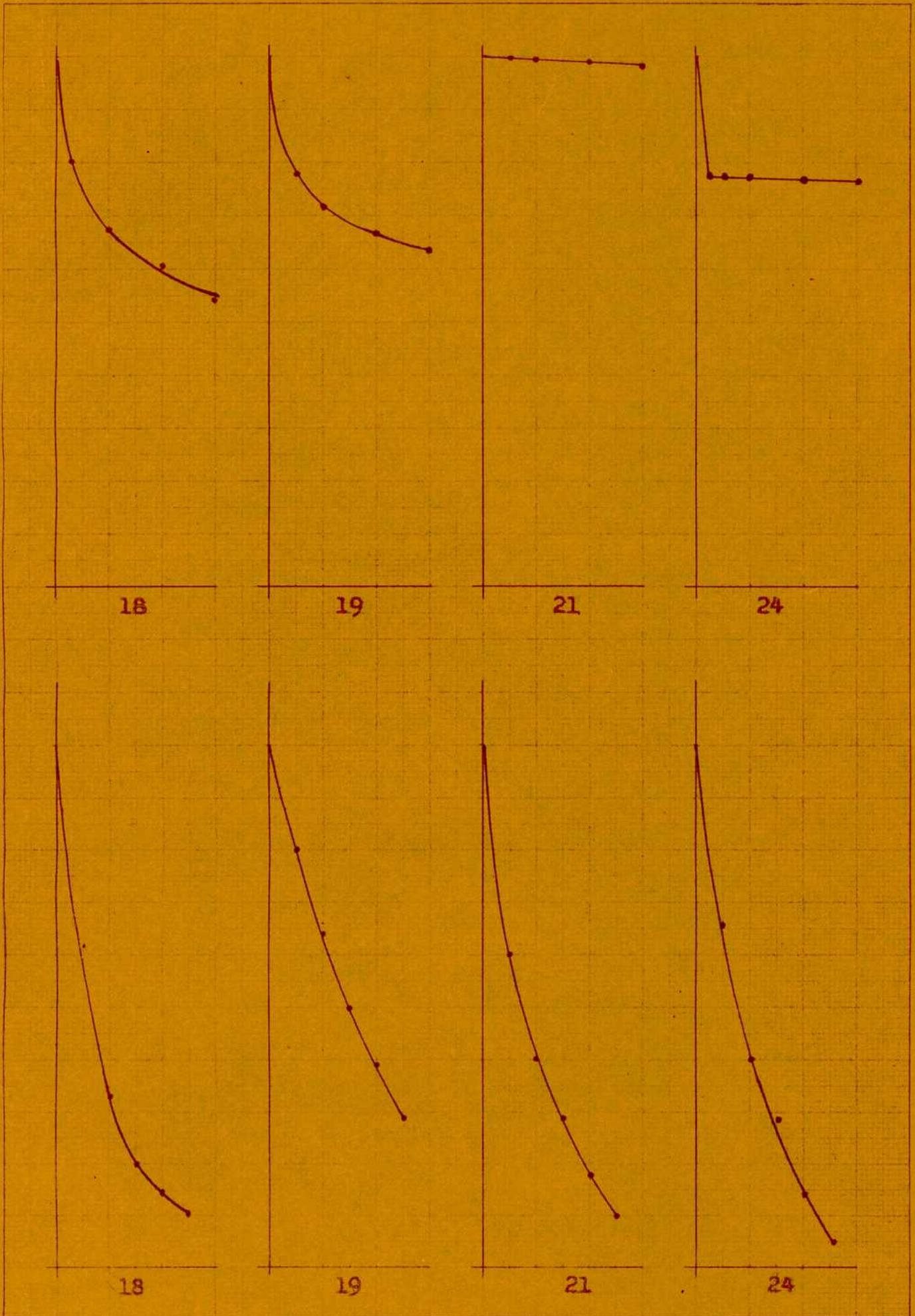
6) Del como hemos visto se trata de un tipo de resaca de Charles, el arte de de humina de huevo negro. En forma corriente la coloracion normal de un vino sin afectar en nada la coloracion de los caramelos, esta coloracion es producida por la adsorcion por tierra y carbon. Permitiendo diferencias y todos los casos posibles exento al correspondiente. Los caramelos naturales y artificiales. Pues en ese caso so las curvas de absorcion seran las resultante de las de los dos caramelos por separado. Daria sin embargo de una resaca de Charles. En ese caso la resaca de precipitacion con tratamiento suficiente de resaca tambien quedaria la resolucioin del problema.

MUESTRA N° 18	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino incolore	2,5	0,80	0,1	0,59
	5,0	0,75	0,2	0,33
	10,0	0,67	0,3	0,20
	20,0	0,60	0,4	0,15
	30,0	0,55	0,5	0,10

MUESTRA N° 19	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino tinto	2,5	0,84	0,1	0,80
	5,0	0,78	0,2	0,64
	10,0	0,72	0,3	0,50
	20,0	0,67	0,4	0,39
	30,0	0,63	0,5	0,29

MUESTRA N° 21	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino blanco	2,5	0,98	0,1	0,60
	5,0	0,95	0,2	0,40
	10,0	0,90	0,3	0,20
	20,0	0,85	0,4	0,13
	30,0	0,80	0,5	0,10

MUESTRA N° 24	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino blanco	2,5	0,78	0,1	0,65
	5,0	0,72	0,2	0,40
	10,0	0,77	0,3	0,28
	20,0	0,77	0,4	0,14
	30,0	0,76	0,5	0,05

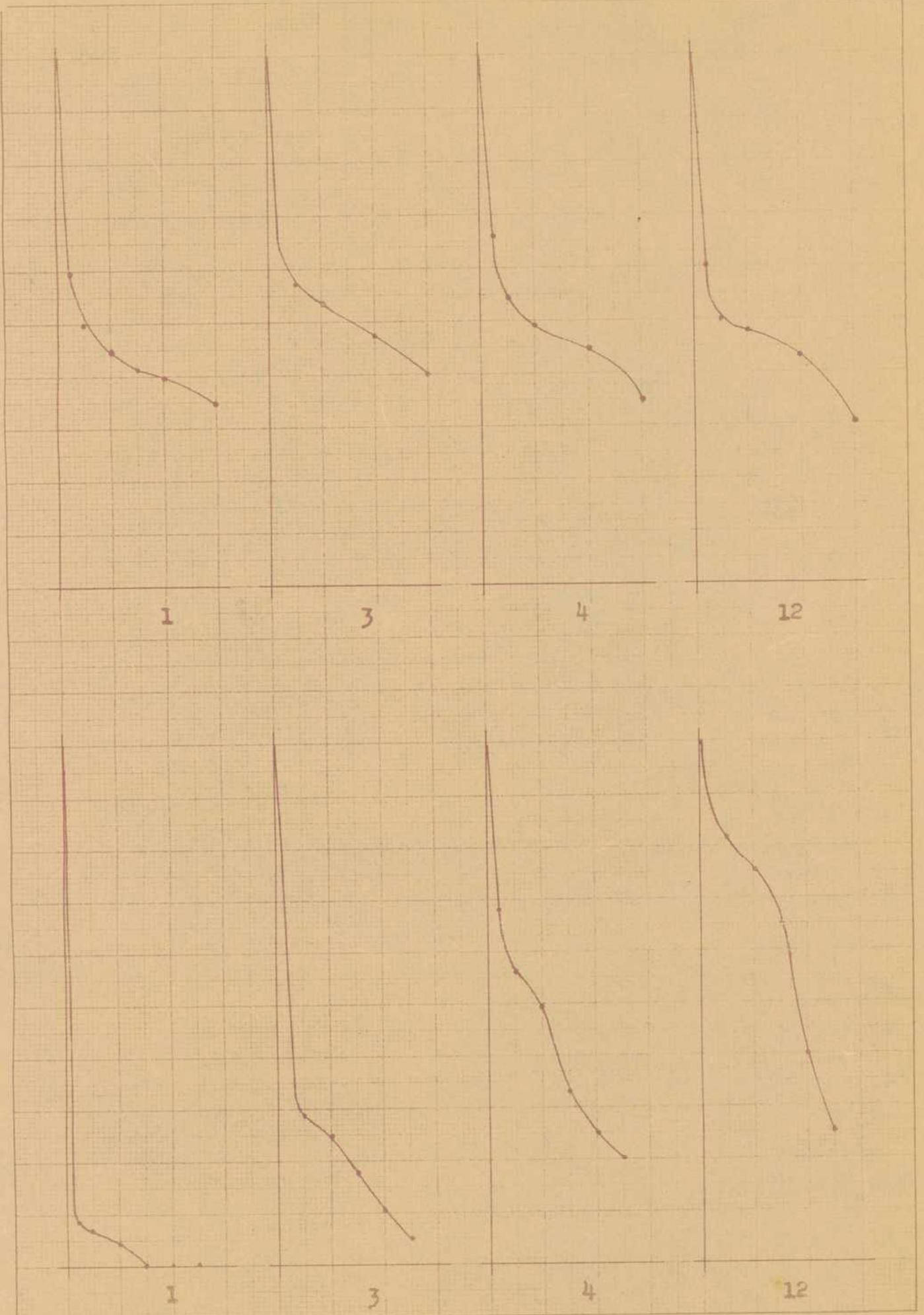


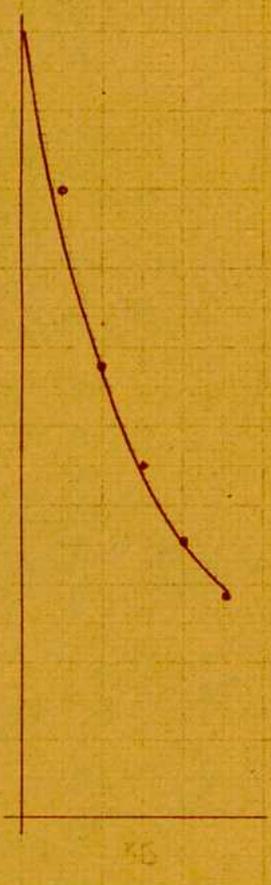
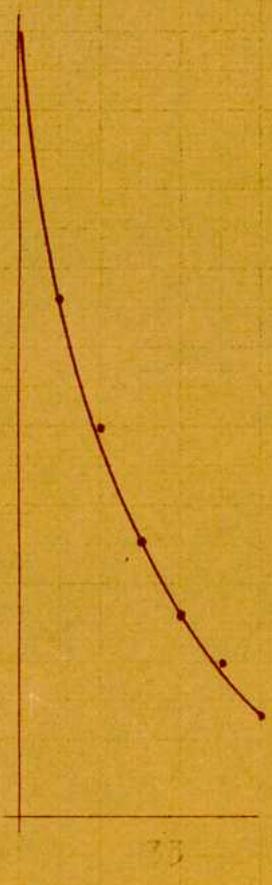
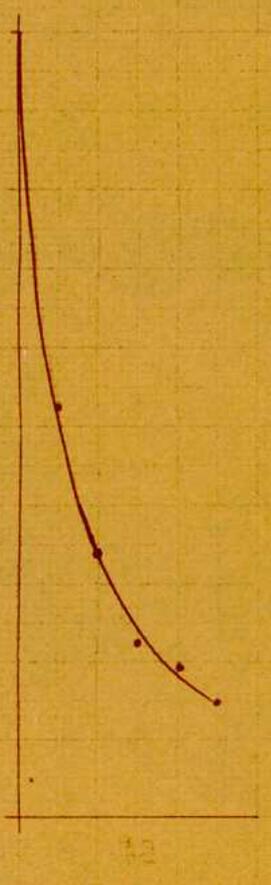
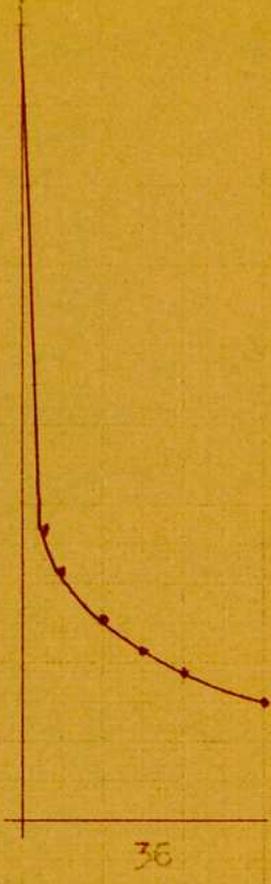
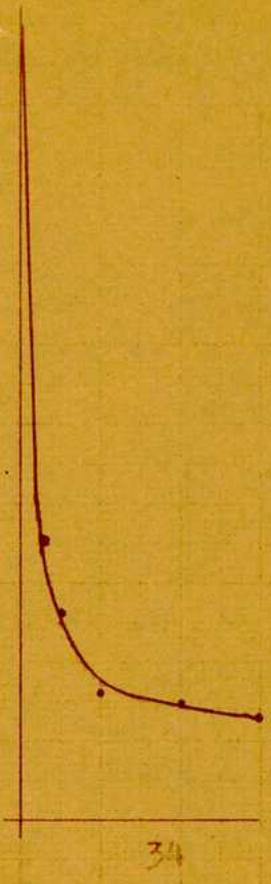
MUESTRA N° 1	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino criollo con 8 % de arropa	2,5	0,60	0,1	0,07
	5,0	0,50	0,2	0,04
	10,0	0,45	0,3	0,00
	20,0	0,40	0,4	0,00
	30,0	0,35	0,5	0,00

MUESTRA N° 3	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino tinto con 10 % de arropa	2,5	0,63	0,1	0,29
	5,0	0,57	0,2	0,25
	10,0	0,53	0,3	0,18
	20,0	0,47	0,4	0,10
	30,0	0,40	0,5	0,05

MUESTRA N° 4	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino criollo con 4 % de arropa	2,5	0,66	0,1	0,55
	5,0	0,54	0,2	0,50
	10,0	0,49	0,3	0,33
	20,0	0,45	0,4	0,25
	30,0	0,35	0,5	0,20

MUESTRA N° 12	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino tinto con 4 % de arropa	2,5	0,60	0,1	0,82
	5,0	0,50	0,2	0,76
	10,0	0,48	0,3	0,65
	20,0	0,43	0,4	0,40
	30,0	0,30	0,5	0,25



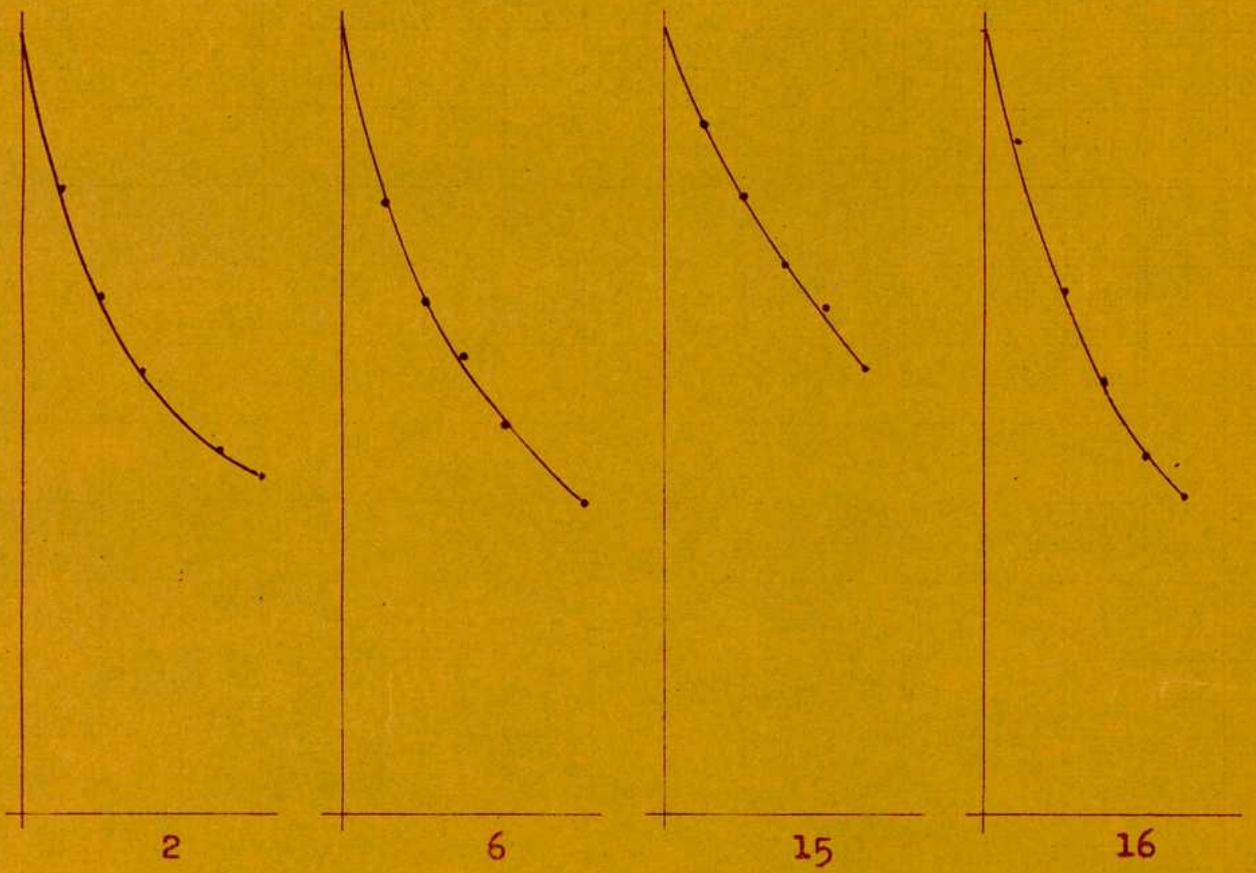
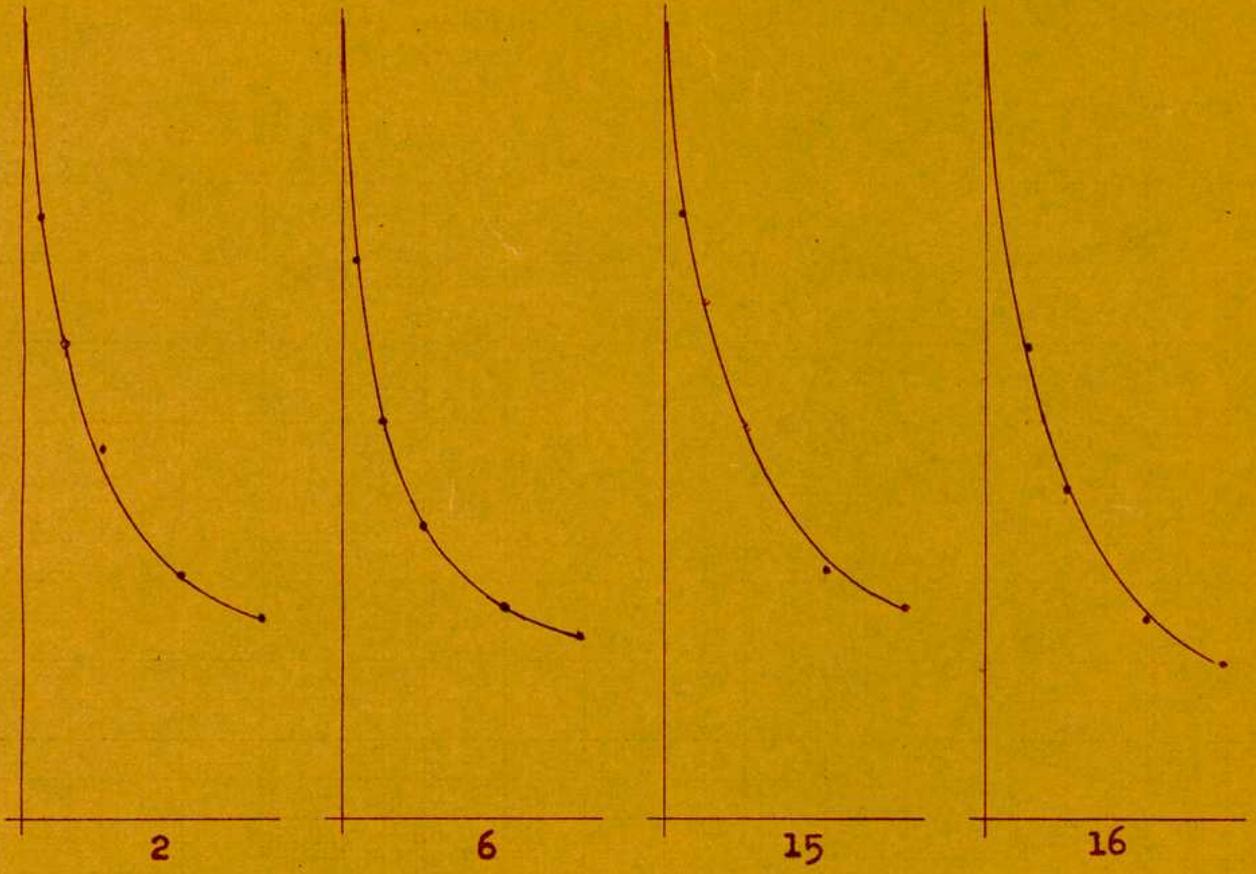


MUESTRA N° 2	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino dulce	2,5	0,76	0,1	0,30
	5,0	0,60	0,2	0,66
	10,0	0,47	0,3	0,56
	20,0	0,30	0,4	0,50
	30,0	0,25	0,5	0,46

MUESTRA N° 6	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino blanco añejado (c)	2,5	0,70	0,1	0,78
	5,0	0,50	0,2	0,65
	10,0	0,37	0,3	0,58
	20,0	0,27	0,4	0,50
	30,0	0,23	0,5	0,45

MUESTRA N° 15	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino Garnacha	2,5	0,76	0,1	0,88
	5,0	0,55	0,2	0,78
	10,0	0,49	0,3	0,70
	20,0	0,32	0,4	0,65
	30,0	0,27	0,5	0,57

MUESTRA N° 16	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino dulce (c)	2,5	0,75	0,1	0,85
	5,0	0,62	0,2	0,67
	10,0	0,42	0,3	0,55
	20,0	0,25	0,4	0,46
	30,0	0,20	0,5	0,40



MUESTRA N° 17	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Vino blanco añejo	2,5	0,50	0,1	0,80
	5,0	0,40	0,2	0,70
	10,0	0,20	0,3	0,60
	20,0	0,12	0,4	0,55
	30,0	0,09	0,5	0,50

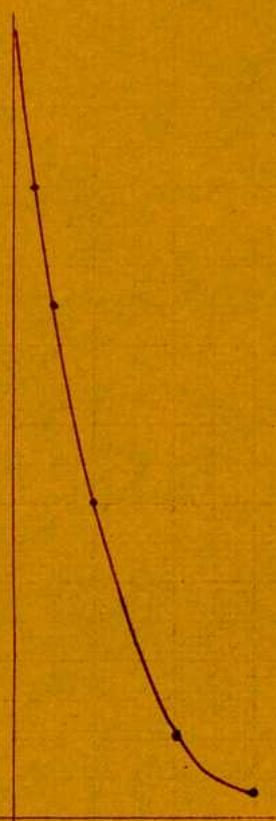
MUESTRA N° 26	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Caramelo de sacarina	2,5	0,80	0,1	0,90
	5,0	0,65	0,2	0,84
	10,0	0,40	0,3	0,76
	20,0	0,10	0,4	0,70
	30,0	0,03	0,5	0,65

MUESTRA N° 28	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Caramelo de uva.	2,5	0,50	0,1	0,84
	5,0	0,25	0,2	0,70
	10,0	0,14	0,3	0,50
	20,0	0,10	0,4	0,40
	30,0	0,08	0,5	0,30

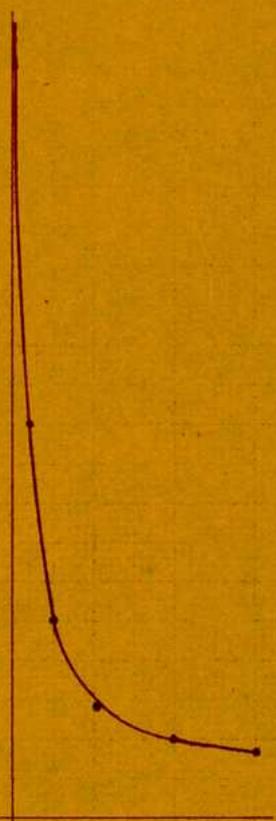
MUESTRA N° 27	TIERRA DECOLORANTE		CARBON	
	%	I C	%	I C
Caramelo de sacarina	2,5	0,55	0,1	0,85
	5,0	0,20	0,2	0,75
	10,0	0,08	0,3	0,66
	20,0	0,04	0,4	0,57
	30,0	0,03	0,5	0,50



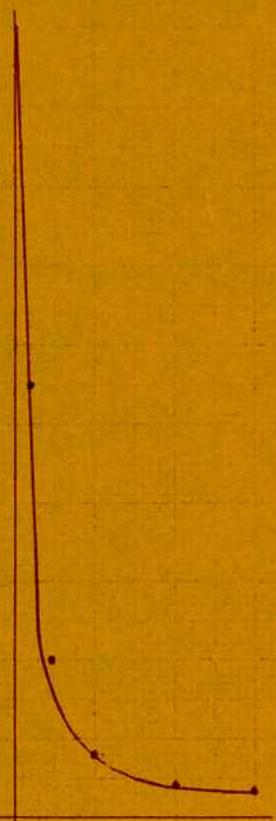
17



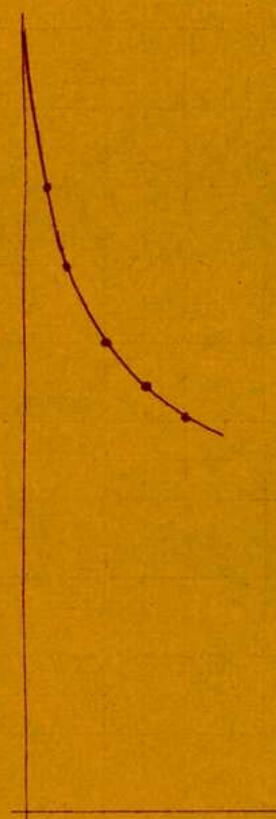
26



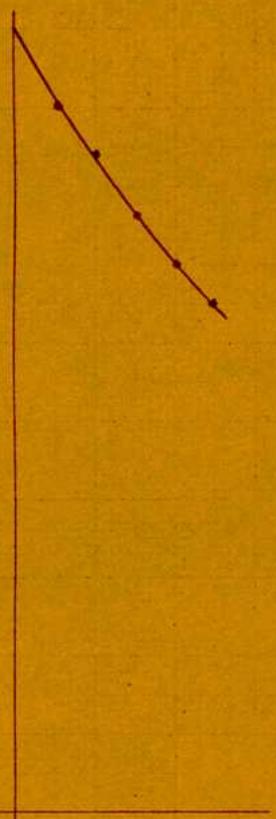
28



27



17



26



28



27

MUESTRA N° 5	TIERRA FULLER		TIERRA BREVA	
	%	I C	%	I C
Vino oriollo con el 2 % de arropo	2,5	0,75	2,5	0,55
	5,0	0,59	5,0	0,50
	10,0	0,50	10,0	0,43
	20,0	0,44	20,0	0,34
	30,0	0,40	30,0	0,30

MUESTRA N° 7	TIERRA FULLER		TIERRA BREVA	
	%	I C	%	I C
Vino oriollo con el 6 % de arropo	2,5	0,58	2,5	0,37
	5,0	0,50	5,0	0,35
	10,0	0,45	10,0	0,30
	20,0	0,40	20,0	0,28
	30,0	0,32	30,0	0,23

MUESTRA N° 8	TIERRA FULLER		TIERRA BREVA	
	%	I C	%	I C
Vino tinto con el 8 % de arropo	2,5	0,60	2,5	0,43
	5,0	0,48	5,0	0,40
	10,0	0,43	10,0	0,36
	20,0	0,40	20,0	0,34
	30,0	0,36	30,0	0,32

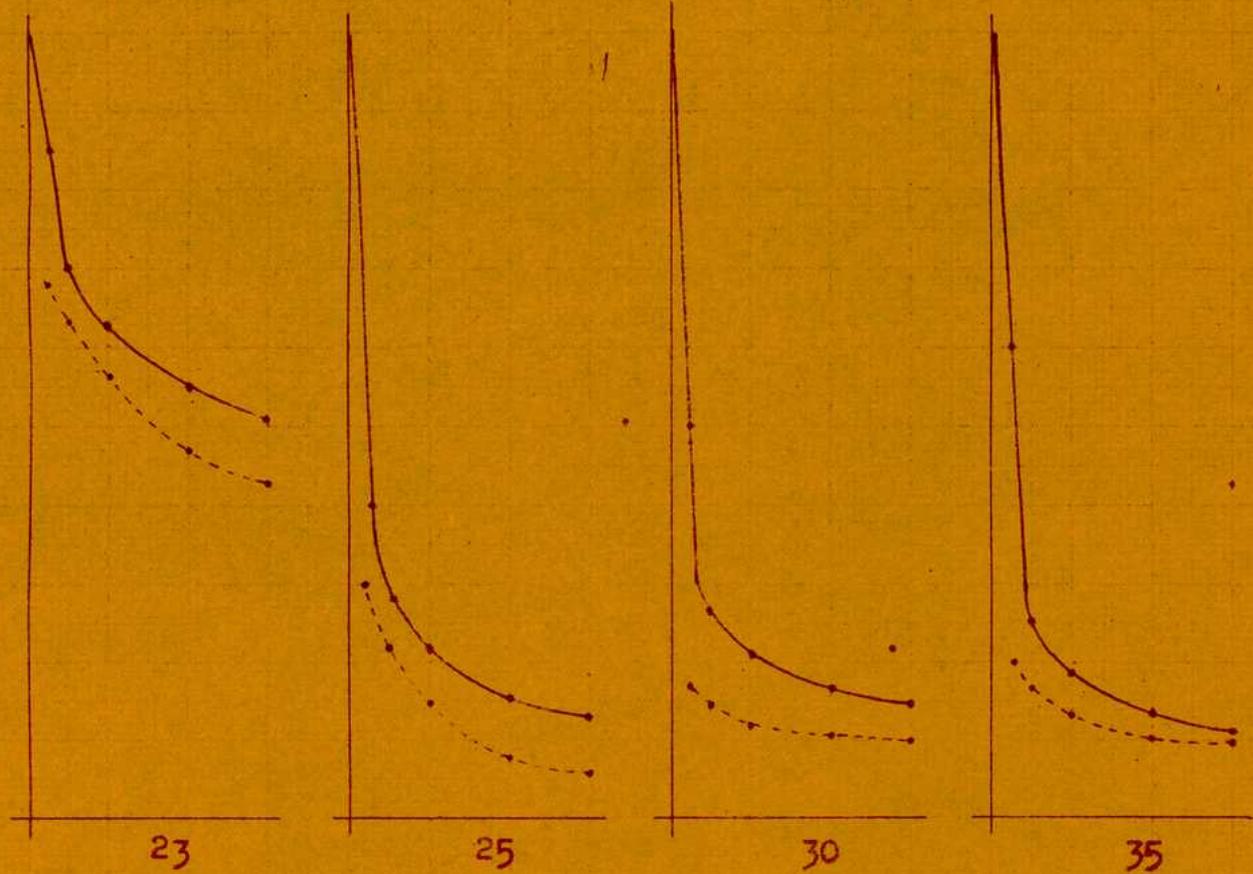
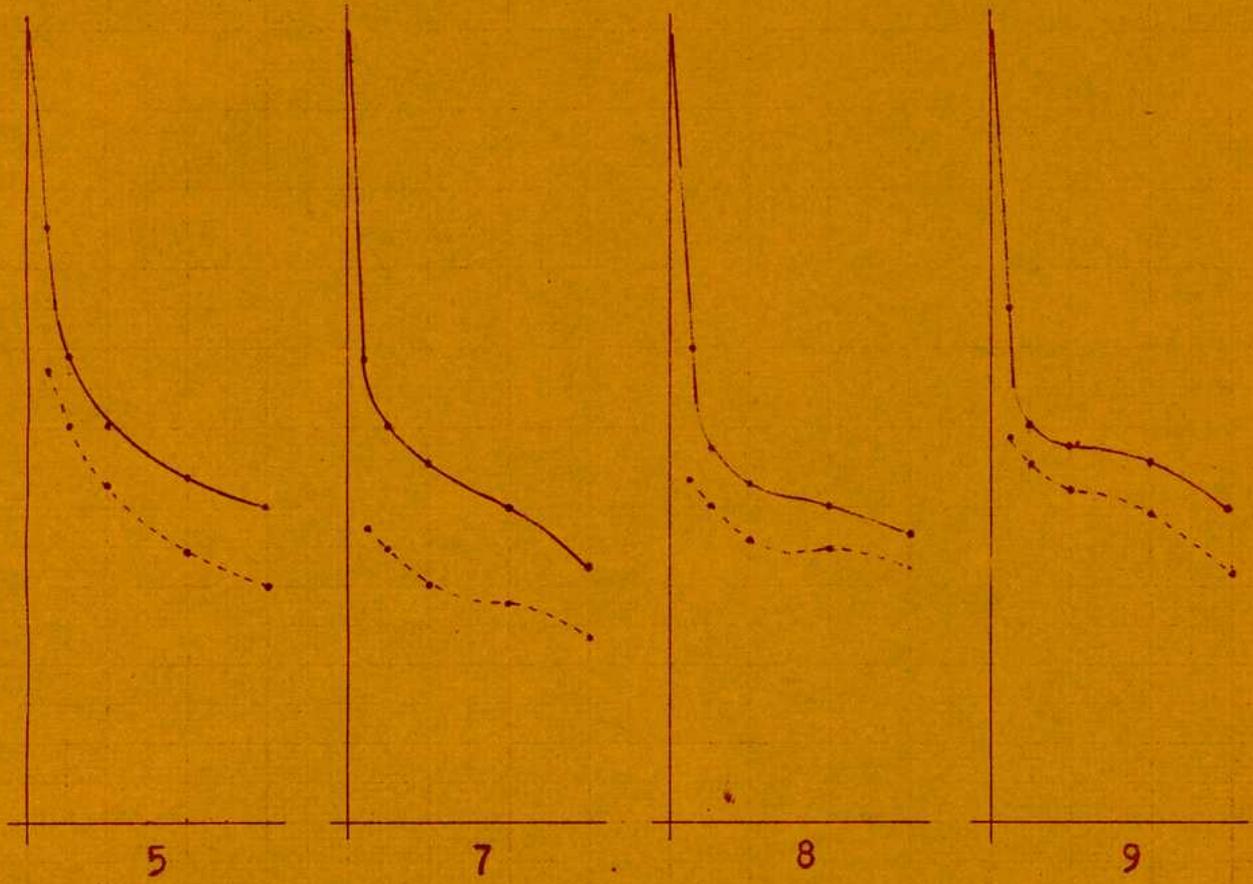
MUESTRA N° 9	TIERRA FULLER		TIERRA BREVA	
	%	I C	%	I C
Vino tinto con el 2 % de arropo	2,5	0,65	2,5	0,49
	5,0	0,50	5,0	0,45
	10,0	0,48	10,0	0,42
	20,0	0,46	20,0	0,39
	30,0	0,40	30,0	0,31

MUESTRA N° 23	TIERRA FULLER		TIERRA BRENA	
	%	I C	%	I C
Vino incoloro	2,5	0,85	2,5	0,68
	5,0	0,70	5,0	0,63
	10,0	0,63	10,0	0,56
	20,0	0,55	20,0	0,47
	30,0	0,51	30,0	0,43

MUESTRA N° 25	TIERRA FULLER		TIERRA BRENA	
	%	I C	%	I C
Arrope	2,5	0,40	2,5	0,30
	5,0	0,28	5,0	0,22
	10,0	0,22	10,0	0,15
	20,0	0,15	20,0	0,08
	30,0	0,13	30,0	0,06

MUESTRA N° 30	TIERRA FULLER		TIERRA BRENA	
	%	I C	%	I C
Arrope de alta	2,5	0,50	2,5	0,17
	5,0	0,27	5,0	0,15
	10,0	0,21	10,0	0,12
	20,0	0,17	20,0	0,11
	30,0	0,14	30,0	0,10

MUESTRA N° 35	TIERRA FULLER		TIERRA BRENA	
	%	I C	%	I C
Caramelos de glucosa	2,5	0,60	2,5	0,20
	5,0	0,25	5,0	0,17
	10,0	0,19	10,0	0,13
	20,0	0,13	20,0	0,10
	30,0	0,11	30,0	0,09



C A P I T U L O I

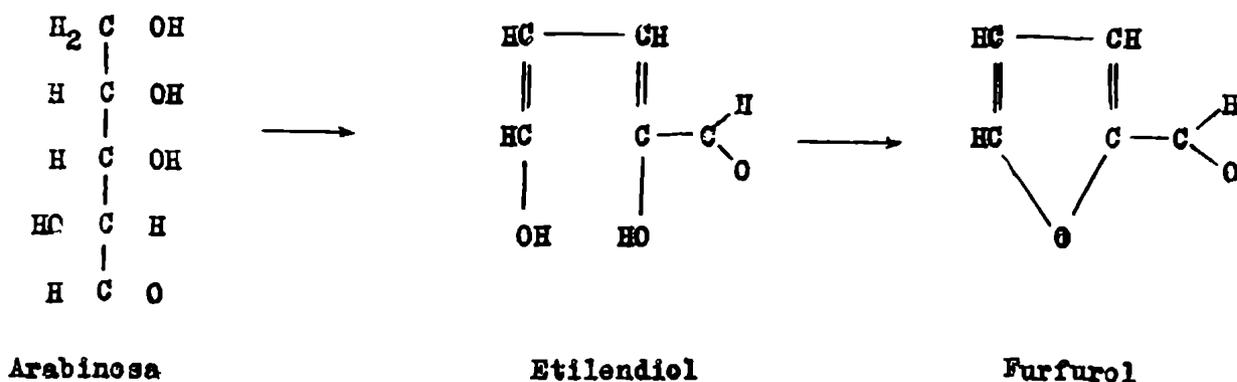
METODOS BASADOS EN LA PRESENCIA DE FURFUROL Y DE OXIMETILFURFUROL

I

Trataremos aquí algunos de los métodos existentes para acusar la presencia de caramelo basados en reacciones de coloración producidas por el furfurool o el oximetilfurfurool.

Conocida es la relación que existe entre estos compuestos y los caramelos.

Cuando se calientan pentosas en presencia de ácido clorhídrico diluido dan furfurool en aproximadamente la cantidad teórica, de acuerdo al siguiente esquema:



Los primeros métodos para la obtención del furfurool están basados todos en esas reacciones: en 1831 Döbereiner lo obtuvo por destilación de una mezcla de azúcar

pirolusita y sulfúrico diluido; en 1849 Fewnes por destilación de la corteza del pan con sulfúrico diluido y Volckel por descomposición pirogenada de los azúcares; luego ha sido obtenido por otros por destilación de sustancias diversas como el almidón, gomas, maderas etc, en presencia de ácidos diluidos.

Cuando los azúcares sometidos al calentamiento son exosas en lugar de pentosas el cuerpo que se forma es el oximetilfurfurol por un mecanismo parecido al anterior.

Esta reacción ocurre rápida y fácilmente con las cetoexosas y en forma mas lenta con las aldexosas.

La obtención por calentamiento de cetoexosas la propuso Dül Rinser⁽⁴⁷⁾ quien operó con frutuosa. Por calentamiento de la sacarosa la obtuvo Kiermayer⁽⁴⁸⁾ y este es el método que se emplea mas comunmente. La observación de que tambien se obtiene por tratamiento de aldosas pertenece a Ekenstein y Blankema⁽⁴⁵⁾.

Antes de proseguir con las consideraciones sobre estos compuestos y su relación con los caramelos, daremos algunas características de ellos.

II

FURFUROL

Es un líquido casi incoloro que ennegrece al aire, de olor aromático, punto de ebullición 161° y de densidad a 14° de 1,163. Es bastante soluble en agua y facilmente soluble en alcohol. Se comporta como las aldehidas aromáticas y forma compuestos con las bases y con muchas cetonas.

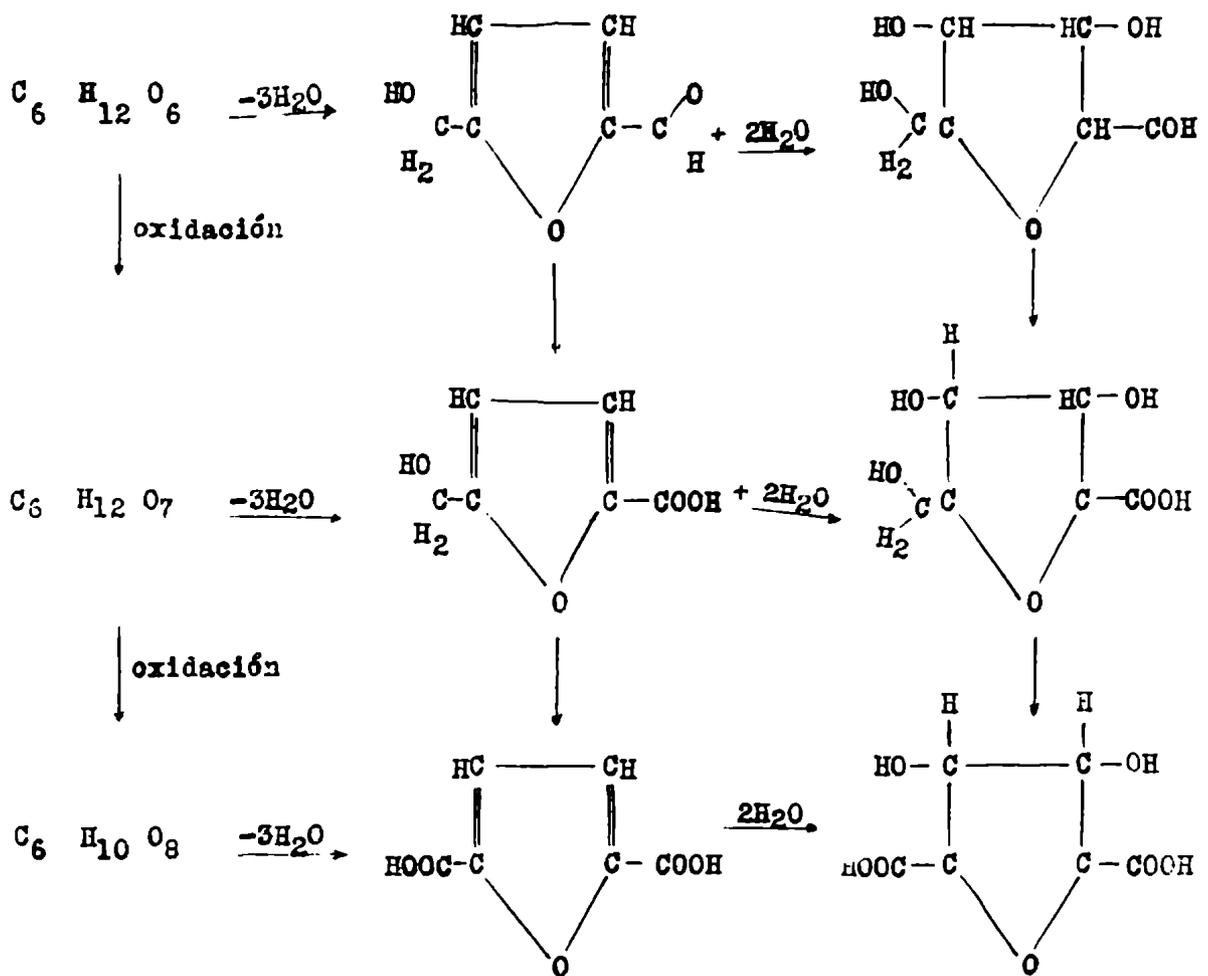
Reduce el óxido de plata transformandose en ácido piromítico. Calentado con cloruro de potasio en solución alcohólica da el furcino. Con agua oxigenada se transforma en beta-oxi-furfurol.

OXIMETILFURFUROL

Es un jarabe incoloro que toma al aire coloración amarilla. Cristaliza despues de largo tiempo en hielo dando cristales incoloros de p.f. 31,5° (Midendorp⁽⁵³⁾). Destila sin descomposición bajo vacio de 1 mm a 114° 116°.

Es soluble en el agua y en el alcohol lo mismo que en el eter acético y en menor proporción en el eter sulfúrico. Reduce el licor de Fehling y el nitrato de plata amoniacal. Da por oxidación con el último, ácido 5-oximetilpiromáico. Por calentamiento con nítrico da ácido dehidropiromáico. Calentado con oxálico al 10% y tres atmosferas da levulínico. Guardandolo sobre sulfúrico o destilandolo apresión reducida de 20 mm origina el bis-5-formilfurfurol-eter.

La constitución del oximetilfurfurol fué establecida por Blanksma de acuerdo al siguiente esquema:



El furfurol y el oximetilfurfurol se forman tambien cuando se produce la deshidratación de los azúcares no ya en presencia de ácidos sino por simple calentamiento como ocurre en el proceso de la caramelización.

En el caso de los caramelos que estudiamos y que provienen de exosas, el producto que se formará será como hemos visto el oximetilfurfurol y nos extenderemos sobre los

compuestos que forma con diversas sustancias y que sirven como partida a una serie de métodos para su investigación. Muchas de estas reacciones son sin embargo también comunes al furfural.

Damos a continuación algunos de estos compuestos que figuran en la literatura como apropiados para su determinación:

1) Con resorcina en medio clorhídrico da una coloración roja y en concentraciones grandes un precipitado de este color. Esta reacción ha sido estudiada por Ekenstein y Blankema⁽⁴⁵⁾ y por Keiser⁽⁴⁶⁾ y ha sido la base de los métodos de Fihe⁽⁴⁹⁾, de Jaegersmid⁽⁵⁰⁾, Ihl⁽⁴⁴⁾, Selivanow, etc.

2) Con acetato de anilina da primero una coloración amarilla y luego anaranjada diferenciándose en esto del furfural que da color rojo oscuro.

Con el furfural la sensibilidad de este ensayo es tal que puede determinarse la presencia de un cienmiligramo mientras que con el oximetilfurfural la sensibilidad es menor y sólo puede determinarse la presencia de un miligramo.

3) La reacción de Bandouin para la determinación del aceite de sésamo consiste en agitar azúcar y HCl con el aceite; posteriormente Villavechia y Fabris⁽⁵⁴⁾ la modificaron empleando no azúcar sino furfural. Si en lugar de emplear furfural u oximetil para investigar sésamo empleamos este como reactivo, tendremos un método para la investigación de aquellos ya que la coloración rojo sésferino que se forma lo es por combinación de uno de estos cuerpos con el ester metilénico de la hidroxiquinona presente en el aceite de sésamo como lo fijaron Villavechia y Armani y Malagnini.

4) Tratado el oximetilfurfural con difenilamina y HCl diluido, se tiene una coloración azul intensa⁽⁵¹⁾ Rothenfusser. A mayor concentración da un pp. azul intenso insoluble en agua y soluble en etílico, amílico y éter acético.

Esta reacción se conoce también como de Ihl y Peckman.

5) Según Molish y Udransky con beta-naftol y sulfúrico concentrado se tiene en presencia de oximetil-furfural una coloración violeta intenso.

6) Con acetona y clorhídrico da coloración roja. Jaegersmid⁽⁵⁰⁾.

7) Con dimetilamina forma una coloración y un precipitado verde.

8) Con paranitrobencidracina da un precipitado amarillo. Esta precipitación es cuantitativa y en ella se basa el método de F. Weiss⁽⁵⁷⁾.

9) Con floroglucina se forma un pp. rojo que también es cuantitativo y que es la base del método de Kruisher⁽⁵⁶⁾.

10) Shenk y Burmeister⁽⁵²⁾ han estudiado comparativamente una serie de reacciones que damos a continuación:

a) Con orcina en medio clorhídrico se tiene coloración azul.

b) Con timol y sulfúrico color rojo escarlata.

c) Con pirogalol y sulfúrico color rojo.

d) Con fenol y sulfúrico rojo púrpura.

e) Con salicílico y sulfúrico rojo pardo.

De esta serie los autores recomiendan como más sensible la del fenol-sulfúrico.

Nosotros hemos estudiado en detalle las reacciones con resorcina, floroglucina, pirogalol, acetona, timol y betanaftol aplicándolas a unas 100 muestras y hemos realizado algunos ensayos comparativos con las demás.

En los siguientes capítulos describimos estos ensayos.

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

en la oxidación como reacciones de

en ninguna de las otras basadas en la presencia de furfural

de sus derivados dado que si bien es indiscutible que se forma por caramelización de los azúcares, no lo hace en forma diferente para con los de distinto origen y mas aún en algunos casos ha desaparecido por completo en el producto final.

En un capítulo próximo nos extenderemos mas sobre este tema.

Sobre la reacción con pirogálico cabe hacer una consideración mas y es que realmente paralelamente con la de resorcina se nota que es menos sensible que esta última. Sobre esta reacción no hemos encontrado mas datos que un trabajo de Joszt y Molinsky en que la comparan con la reacción con resorcina y encuentran que es unas 10 veces menos sensible.

En ese mismo trabajo los autores indican en un cuadro unos colorantes de azúcar que dan negativas estas reacciones pero no hacen ningún comentario.

En otro trabajo de Joszt y Molinsky ya comentado y en el que estudian el comportamiento de algunas reacciones sobre el caramelo, el caramelo y el carameline así como tambien el destilado que se forma en la preparación de estos compuestos, encuentran que la reacción con pirogálico sólo se observa con el destilado.

Sobre este hecho que consideramos fundamental volveremos mas adelante.

Además las muestras que dieron resultado positivo se realizó otro ensayo luego de su tratamiento con carbón activo y en todos los casos una cantidad del 0,3% al 0,5% fue suficiente para que el resultado se volviera negativo.

MÉTODO DE TIL

N°	NATURALEZA DE LA MUESTRA	COLORACION OBTENIDA
1	vino criollo con 8 % de arrope	rosada leve
2	vino blanco dulce	ninguna
3	vino tinto 10 % de arrope	rosada
4	vino criollo con 4 % de arrope	rosada
5	vino criollo con 2,5 % de arrope	rosada
6	vino añejado	ninguna
7	vino criollo con 6% de arrope	rosada
8	vino tinto con 8 % de arrope	rosada
9	vino tinto con 2 % de arrope	rosada
10	vino criollo sin agregado	ninguna
11	vino criollo con 10 % de arrope	rosada
12	vino tinto con 4 % de arrope	ninguna
13	vino tinto con 6 % de arrope	rosa muy leve
14	vino blanco con 10 % de arrope	rojo
15	vino garnacha	ninguna
16	vino blanco	ninguna
17	vino añejado	ninguna
18	vino blanco incoloro	ninguna
19	vino tinto puro	ninguna
20	arrope	rojo
21	vino blanco tres años en pipones	ninguna
22	arrope	ninguna
23	vino criollo	ninguna
24	vino blanco seis meses en cascos	ninguna
25	arrope	ninguna
26	caramelo de sacarosa	ninguna
27	caramelo de sacarosa	ninguna
28	arrope de alta	ninguna
29	mosto con 5 % de caramelo	rosa leve
30	arrope de alta	rosa debil
31	mosto cocido	rojo
32	arrope de baja	ninguna
33	arrope	amarillenta
34	mosto cocido con 5% de caramelo	rosa
35	caramelo de glucosa	rosa debil
36	arrope caramelizado	ninguna
37	caramelo de sacarosa (con oxalico)	rojo intenso
38	arrope (tres horas con oxalico)	rojo intenso
39	vino blanco(18) 2% caramelo(26)	ninguna
40	vino blanco(18) 8% caramelo(26)	ninguna
41	vino blanco(18) 2% caramelo(27)	ninguna
42	vino blanco(18) 8% caramelo(27)	ninguna
43	vino tinto añejo	ninguna
44	caramelo de sacarosa	rojo
45	arrope	rojo intenso
46	Vino blanco 2% arrope (33)	ninguna
47	Vino blanco(16) 4% arrope (33)	ninguna
48	vino blanco(16) 6% arrope (33)	ninguna
49	vino blanco(16)10% arrope (33)	rosa
50	caramelo de glucosa	rosa

C A P I T U L O I I I
M E T O D O D E J A E G E R S C H M I D

Jaegerschmid propuso⁽⁵⁰⁾ dos métodos para la investigación de caramelo, uno basado en la coloración que da el furfurool o sus derivados con la acetona en medio clorhídrico y el otro en la que los mismos compuestos dan con resorcina también en medio clorhídrico.

Consideraremos aquí el primer método ya que el segundo no puede en realidad ser considerado como propio de determinado autor sino que la reacción con resorcina ha sido aplicada en diferentes épocas para la determinación de caramelos en diferentes productos o para la búsqueda de algunos cuerpos capaces de dar en una forma u otra origen a furfurool o algunos de sus derivados que son causantes de estas reacciones de coloración.

El método era para aplicarse a soluciones que contubieran caramelo las que de tráfarse en la siguiente forma:

100 cc de la solución se clarifican por el agregado de 2 cc de una solución de huevo en agua (1:1) y calentamiento hasta total coagulación; se filtra y se concentra a B.M o mejor a vacío hasta consistencia siruposa. Este almíbar se extrae con acetona y a la solución que se obtiene se le agrega un igual volumen de

alcohólico concentrado. Una coloración rojo-violeta indica presencia de caramelo. Exactamente en esta forma hemos operado nosotros en el caso de los vinos y de muestras diluidas, pero operando con arpepes o caramelos que ya tienen de por sí una consistencia bastante pastosa, nos hemos limitado a colocarlos en desecador a vacío hasta tener una masa lo más seca posible.

La extracción con acetona cuando la masa seca ya está demasiado es bastante laboriosa y la operación se facilita mucho si antes de llevarla a sequedad se agrega a la muestra unas perlas de vidrio, arena u otro material inerte.

También hemos realizado la extracción de muestras sin necesidad de llevarlas a sequedad:

Se preparaban soluciones diluidas y se extraían en un aparato continuo⁽¹⁾ con éter hasta que las últimas porciones del solvente daban reacción negativa.

Esta solución en éter se llevaba a sequedad se tomaba con la acetona y se efectuaba el ensayo.

De pasada diremos que cabe pensar en una posible determinación cuantitativa colorimétrica mediante esta reacción aunque no hemos encontrado referencia alguna al respecto.

Al igual que lo que haremos en los demás métodos nos limitaremos aquí a dar una tabla con los resultados obtenidos, resultados que un capítulo posterior comentaremos en conjunto con los que correspondan a los otros métodos.

(1) Este extractor está tratado en el apéndice.

METODO JAEGERSCHEID

N°	NATURALEZA DE LA MUESTRA	COLORACION OBTENIDA
1	Vino criollo con 8 % de arrope	Ligero color rosado
2	Vino blanco dulce	Ninguna
3	Vino tinto 10 % de arrope	Rosada
4	Vino criollo con 4 % de arrope	Rosada
5	Vino criollo con 25 % de arrope	Rosada
6	Vino añejado	Coloración fugaz y poco neta
7	Vino criollo con 6 % de arrope	Rosada
8	Vino tinto con 8 % de arrope	Rosada
9	Vino tinto con 2 % de arrope	Ninguna
10	Vino criollo sin agregado	Ninguna
11	Vino criollo con 10 % de arrope	Rojo violácea
12	Vino tinto con 4 % de arrope	Rosa pálido
13	Vino tinto con 6 % de arrope	Rosada
14	Vino blanco con 10 % de arrope	Rojo violácea intensa
15	Vino garnacha	Rosa fugaz
16	Vino blanco sin agregado	Rosa débil
17	Vino añejo (?)	Roja intensa pero fugaz
18	Vino blanco incoloro	Ninguna
19	Vino tinto puro	Ninguna
20	Arrope cosecha 1939	Rojo violácea muy intensa
21	Vino blanco tres años en pipones	Ninguna
22	Arrope cosecha 1937	Ninguna
23	Vino criollo sin agregados	Ninguna
24	Vino blanco 6 meses en cascos	Ninguna
25	Arrope cosecha 1938	Rosa leve
26	Caramelo de sacarosa	Ninguna
27	Caramelo de sacarosa	Ninguna
28	Arrope de alta	Ninguna
29	Mosto con 5 % de caramelo	Rosada
30	Arrope de alta	Amarillenta
31	Mosto cocido	Rojo
32	Arrope de baja	Rosa
33	Arrope	Rosa pálida fugaz
34	Mosto con 5 % de caramelo	Rosada
35	Caramelo de glucosa	Ninguna
36	Arrope caramelizado	Leve rosa
37	Caramelo de sacarosa (con oxálico)	Roja muy intensa
38	Arrope 3 horas con oxálico	Roja muy intensa
39	Vino blanco (18) 2 % caramelo (26)	Ninguna
40	Vino blanco (18) 8 % caramelo (26)	Ninguna
41	Vino blanco (18) 2 % caramelo (27)	Ninguna
42	Vino blanco (18) 8 % caramelo (27)	Ninguna
43	Vino tinto añejo	Ninguna
44	Caramelo de sacarosa	Roja
45	Arrope 1938 (33)	Roja intensa
46	Vino blanco 2 % de arrope	Ninguna
47	Vino blanco (16) 4 % arrope (33)	Ninguna
48	Vino blanco (16) 6 % arrope (33)	Rosa dudosa
49	Vino blanco (16) 10 % arrope (33)	Rosa
50	Caramelo de glucosa	Rojo violeta fugaz

C A P I T U L O IV

METODO DE KRUISHER

El autor aprovechando la coloración y el precipitado que el oximetilfurfurol da con la floroglucina en medio clorhídrico, ha formulado⁽⁵⁶⁾ un método para su dosaje por pesada del floroglúcido que se forma. Este método cuantitativo lo comentaremos luego y en esta parte daremos solamente la técnica del ensayo cualitativo y un cuadro con los resultados obtenidos.

Tal como en los demás ensayos sólo transcribimos los datos obtenidos sobre las muestras numeradas del 1 al 50 por estar comprendidas en ellas todos los casos que pudieran estudiarse.

El ensayo tal como lo realizamos es el siguiente:

A 2 cc de la muestra llevada a color tipo se le agregan 2 cc de HCl al 30% y 2 cc de una solución de floroglucina preparada disolviendo 0,5 g. en 100 cc de HCl al 16%

Se produce una opalescencia rojiza que en los casos de fuerte concentración de oximetilfurfurol se transforma al cabo de dos horas en un precipitado rojo.

En el método original se indica un tratamiento previo con negro animal para decolorar las soluciones. Hemos estudiado especialmente este punto para tratar de emplear la reacción con los vinos tintos puesto que en estos casos la coloración natural inter-

posibilita toda observación. Nos llamó la atención el hecho de que en todas las muestras en que había sido necesario el tratamiento con carbón, la reacción daba resultado negativo. Pensando en una posible influencia del carbón procedimos a tratar con él muestras que nos habían dado resultado positivo y encontramos que después del tratamiento este resultado no volvía a repetirse y que en todos los casos la reacción era negativa.

Sobre estas mismas muestras decoloradas ensayamos las reacciones de Jaegershmid, Fehs, Ihl y otras reacciones coloreadas basadas en la presencia del furfurool o del éter metilfurfurool y en todos los casos el resultado fué negativo, de donde se deduce claramente que el carbón produce una total adsorción de estos compuestos y que no existe la posibilidad de decolorar como se indica en el método.

Aprovechando que teníamos diferentes carbones y tierras decolorantes, estos ensayos se repitieron con varios de esos productos los que, con mayor o menor intensidad mostraron también franca adsorción.

Dada la imposibilidad de notar coloraciones en algunas muestras y dado que no encontramos método para decolorar sin que se produzca adsorción de las sustancias causantes de la reacción, la única forma de realizar el ensayo es extrayendo estas sustancias con éter u otro solvente en la misma forma como hemos procedido en casos anteriores.

Hemos procedido así con todas las muestras que figuran en la tabla y que presentaban color rojizo. En todos esos casos la solución eterea se evaporó a sequedad y el extracto se tomó con agua realizando en ella la reacción.

N°	Naturaleza de la muestra	15 minutos		2 horas	
		Opalescencia	Color	Opalescencia	Color
1	vino criollo con 8% de arrope	fuerte	rojo intenso	pp. abundante	rojo
2	vino blanco dulce	ninguna	inalterado	pp. ligero	amarillo
3	vino tinto con 10% de arrope	fuerte	rojo intenso	pp. abundante	rojizo
4	vino criollo con 4% de arrope	fuerte	rojo intenso	pp. en suspensión	rojo
5	vino criollo con 2% de arrope	escasa	rojo	opalescente	rojo-amarillo
6	vino añejado	ninguna	inalterado	pp. muy tenue	amarillo
7	vino criollo con 6% de arrope	escasa	rojo	pp. abundante	amarillento
8	vino tinto con 8% de arrope	escasa	rojo débil	pp. muy escaso	inalterado
9	vino tinto con 2% de arrope	ninguna	rojo débil	ninguno	inalterado
10	vino criollo sin agregado	ninguna	inalterado	ninguno	inalterado
11	vino criollo con 10% de arrope	regular	rojo débil	pp. ligero	amarillento
12	vino tinto con 4% de arrope	escasa	rojo débil	pp. ligero	amarillento
13	vino tinto con 6% de arrope	muy escasa	rojo débil	pp. ligero	amarillento
14	vino blanco con 10% de arrope	fuerte	rojo intenso	pp. fuerte	rosado
15	vino Garnacha	ninguna	inalterado	opalino	inalterado
16	vino blanco sin agregados	ninguna	inalterado	ninguno	inalterado
17	vino añejo (?)	ninguna	inalterado	ninguno	inalterado
18	vino blanco incoloro	ninguna	inalterado	ninguno	inalterado
19	vino tinto puro	ninguna	inalterado	ninguno	amarillento
20	arrope	fuerte	rojo intenso	pp. abundante	rojizo
21	vino blanco tres años en pipones	ninguna	inalterado	opalino	inalterado
22	arrope	fuerte	rojo	pp. abundante	amarillento
23	vino criollo sin agregados	ninguna	inalterado	ninguno	amarillento
24	vino blanco 6 meses en cascos	ninguna	rojo muy débil	ninguno	inalterado
25	arrope	escasa	rojo	pp. rojo.	rojo-amarillento

°	Naturaleza de la muestra	15 minutos		2 horas	
		Opalescencia	Color	Opalescencia	Color
26	caramelo de sacarosa	ninguna	inalterado	ninguna	amarillo
27	caramelo de sacarosa	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
28	arrope de alta	ninguna	inalterado	escasa	inalterado
29	mosto con 5% de caramelo	pp.abundante	rojo intenso	pp.abundante	rojizo
30	arrope de alta	escasa	rojizo sucio	pp.rojo sucio	rojizo
31	mosto escaldado	fuerte	rojo intenso	pp.oxalinoso	rojo
32	arrope de baja	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
33	arrope	escasa	inalterado	ninguna	inalterado
34	mosto con 5% de caramelo	ninguna	rojizo	pp.escaso	rojizo
35	caramelo de glucosa	escasa	rojo sucio	pp.muy escaso	rojizo
36	arrope caramelizado	ninguna	inalterado	ninguna	rojizo
37	caramelo de sacarosa (oxálico)	fuerte	rojo intenso	pp.fuerte	inalterado
38	arrope (3 horas con oxálico)	fuerte	rojo intenso	pp.fuerte	rojo
39	vino blanco (18) 2% caramelo (25)	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
40	vino blanco (16) 8% caramelo (26)	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
41	vino blanco (16) 25% caramelo (27)	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
42	vino blanco (18) 8% caramelo (27)	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
43	vino tinto añejo	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
44	caramelo de sacarosa	escasa	rojizo	pp.muy escaso	rojizo
45	arrope	escasa	rojizo	pp.escaso	rojizo
46	vino blanco 25% de arrope	ninguna	inalterado	ninguna	inalterado
47	vino blanco (16) 4% arrope (28)	escasa	rosado	escasa	amarillento
48	vino blanco (16) 6% arrope (28)	escasa	rojiza sucio	escasa	amarillento
49	vino blanco (16) 10% arrope (28)	escasa	rojo sucio	escasa	amarillento
50	caramelo de glucosa	escasa	rojizo	pp.muy leve	rojizo sucio

C A P I T U L O V
REACCIONES CON RESORCINA

De la cantidad de reacciones coloreadas que el furfurool y el oximetil-furfurool dan con una serie de cuerpos, la mas a menudo estudiada y la mas aconsejada para la búsqueda e identificación de aquellos, es la que se tiene por la acción de la resorcina clorhídrica.

La reacción ha sido estudiada por Ekenstein y Blanksma⁽⁴⁵⁾ y Keiser⁽⁴⁶⁾ y es la base de los métodos de Fihe⁽⁴⁹⁾ Jaegerschmid⁽⁵⁰⁾ Ihl⁽⁴⁴⁾ Seklivanow etc.

En esencia se reducen todos estos métodos a la separación del furfurool o del oximetil-furfurool mediante su extracción con eter sulfúrico, acetato de etilo u otro solvente y a hacer actuar el reactivo ya sea sobre este mismo solvente, sobre el residuo que se tenga por evaporación de él o sobre la solución acuosa que se tenga por solubilización del mencionado residuo; el medio en todos los casos debe ser fuertemente clorhídrico.

Tambien sobre esta forma de añadir la resorcina hay entre los métodos propuestos pequeñas diferencias que no influyen sobre las conclusiones que puedan sacarse de la ejecución de la operación. Según unos se agrega una solución de resorcina en ácido clorhídrico, según otros lo conveniente es evaporar en capsula y digerir en

precipitado con unos cristales de resorcina y unas gotas de ácido clorhídrico.

A este respecto nosotros hemos ensayado sobre las mismas muestras algunas de estas variantes y no hemos encontrado en lo que se refiere a la calidad del ensayo, diferencias que permitan asegurar la superioridad de una técnica sobre las otras. Nos hemos decidido para realizar el resto de las comparaciones por una que no es de las mas comunes pero que tiene, a nuestro parecer, la ventaja de poder fijarse en términos mas estrictos lo que facilita la comparación entre diversas muestras a tal extremo que hemos pensado que un estudio mas a fondo de la misma permitiría tal vez convertirla en método cuantitativo.

Antes de entrar a considerarla repetiremos aquí que la extracción del oximetil-furfurol es difícil y que no basta para que sea total el llevar a sequedad el líquido a investigar y el digerirlo cuatro o cinco veces con porciones pequeñas de disolvente. Aún en el caso de la mezcla con material inerte que recomendamos al tratar el método de Jaegerschmid, los lavados que tienen que realizarse son muchos. Dadas estas dificultades creemos que es mucho mejor el proceder a la extracción directa de la solución en un aparato continuo como los indicados en el apéndice.

Sobre la extracción debemos hacer algunas aclaraciones:

Si se quiere extraer el residuo seco de la solución hay que tener especial cuidado en hacer la concentración a la menor temperatura posible.

Si se quiere extraer la solución directamente es necesario evaporar el alcohol que pudiera contener (caso de los vinos) pues sino se facilitaría la mezcla del solvente con la solución.

El agregado de sulfato de magnesio disminuye la solubilidad de los compuestos furfurolicos en el agua por lo que su agregado facilita la extracción.

El solvente a usar es conveniente que sea eter sulfúrico o acetato de etilo pues son los que disuelven el furfurol y el oximetil-furfurol en mayor proporción. De estos dos es el acetato de etilo el de mayor poder de solución pero presenta por otra parte el inconveniente de disolver también una serie de otras sustancias, especialmente algunas colorantes.

Desde el punto de vista de la especificidad el eter es mejor pero antes de usarlo hay que proceder a purificarlo pues la presencia de peróxidos podría alterar los resultados. Nosotros hemos utilizado eter sulfúrico purificado en la forma como indicamos en el apéndice.

Para la realización de la reacción hemos operado en la siguiente forma:

1) Purificación del eter y ensayo del HCl tal como indicamos en el apéndice.

2) Preparación del reactivo. Se pesan 2,8 g. de resorsina purísima, se llevan a 100 cc con agua destilada y se agrega un poco de carbón activo. En esta forma y al abrigo de la luz el reactivo se conserva largo tiempo. Cuando se quiere utilizarlo se filtra a través de un filtro de poro pequeño y 36 cc del filtrado se llevan a 100 cc con ácido clorhídrico de densidad 1,19; en esta forma se tendrá una solución al 1% en HCl al 24,7 % y densidad 1,125.

3) Extracción. Hemos tomado una cantidad de muestra que correspondiera a más o menos 1 gramo de sustancia seca en el caso de arropes y caramelos puros y a más o menos 5 gramos en el caso de vinos.- Esta cantidad se llevó siempre a un volumen de unos 50 cm³ teniendo cuidado de evaporar el alcohol en el caso de los vinos y luego se extrajo utilizando eter y el extractor continuo.- La operación se continuó hasta que una pequeña muestra del solvente sobre la muestra daba reacción negativa por evaporación y tratamiento con resorcina clorhídrica. En los casos más largos, la operación duró entre 8 y 10 horas.-

La cantidad de eter que estaba en uso en cada operación era de unos 100 cc.

Terminada la operación el eter se evapora y el residuo se lleva con agua a unos 10 cc.

4) Reacción. A los 10 cc. de la solución de la muestra se les agrega 10 cc. del reactivo, operación ésta que es conveniente efectuar en tubos con tapa esmerilada. Los tubos se dejan al abrigo de la luz 24 horas.

El ensayo es positivo si la coloración roja que se produce es estable por lo menos durante 24 horas.

REACCIONES CON RESORCINA

N°	NATURALEZA DE LA MUESTRA	COLORACION OBTENIDA	
		a los 5 minutos	a las 24 h.
1	vino criollo con 8% de arrope	rojo	rojo
2	vino blanco dulce	rosa debil	ninguna
3	vino tinto 10% de arrope	rojo	rojo
4	vino criollo 4% de arrope	rojo	rojo
5	vino criollo con 2,5% de arrope	rojo	rojo
6	vino añejado	ninguna	ninguna
7	vino criollo con 6% de arrope	rojo	rojo
8	vino tinto con 8% de arrope	rojo	rosa
9	vino tinto con 2% de arrope	rosado	rosa
10	vino criollo sin agregado	ninguna	rosa
11	vino criollo con 10% de arrope	rojo	rojo
12	vino tinto con 4% de arrope	rosa	rosa
13	vino tinto con 6% de arrope	rosa	rosa
14	vino blanco con 10% de arrope	rojo	rojo
15	vino garnacha	ninguna	ninguna
16	vino blanco	rosa	ninguna
17	vino añejo	ninguna	ninguna
18	vino blanco incoloro	ninguna	ninguna
19	vino tinto puro	ninguna	ninguna
20	arrope	rojo intenso	rojo intenso
21	vino blanco tres años en pipones	ninguna	ninguna
22	arrope	ninguna	ninguna
23	vino criollo sin agregados	ninguna	ninguna
24	vino blanco 6 meses en cascos	ninguna	ninguna
25	arrope	rojo	rojo
26	caramelo de sacarosa	rosa	rosa
27	caramelo de sacarosa	rosa	ninguna
28	arrope de alta	rosa	ninguna
29	mosto con 5% de caramelo	rojo	rojo
30	arrope de alta	rosa	rosa
31	mosto cocido	rojo intenso	rojo intenso
32	arrope de baja	rojo	rosa
33	arrope	rojo fugaz	amarillento
34	mosto con 5% de caramelo	rojo intenso	rojo intenso
35	caramelo de glucosa	rojo	rojo
36	arrope caramelizado	rojo intenso	rojo intenso
37	caramelo de sacarosa (oxalico)	rojo intenso	rojo muy intenso
38	arrope (tres horas con oxálico)	rojo intenso	rojo muy intenso
39	vino blanco 2% de caramelo	ninguna	ninguna
40	Vino blanco 8% de caramelo	ninguna	ninguna
41	vino blanco 2% de caramelo	ninguna	ninguna
42	vino blanco 8% de caramelo	rosa fugaz	ninguna
43	vino tinto añejo	ninguna	ninguna
44	caramelo de sacarosa	rojo	rojo intenso
45	arrope	rojo muy intenso	rojo intenso
46	vino blanco 2% de arrope	rosa	ninguna
47	vino blanco 4% de arrope	rosa	amarillento
48	vino blanco 6% de arrope	rosa	amarillento
49	vino blanco 10 % de arrope	rosa fuerte	rosado
50	caramelo de glucosa	rosa	rosado

CAPITULO VI

REACCIONES CON TIMOL, DIFENILAMINA, ACEITE DE SESAMO, RESORCINOL, ANILINA, FENOL

Estudiaremos en conjunto las reacciones que los compuestos nombrados dan con el furfural y el oximetilfurfural razón por la cual han sido propuestos en varias ocasiones para la determinación de caramelos.

Las reacciones con timol y con anilina las hemos realizado sobre la totalidad de las muestras no así las con los otros compuestos con los que sólo hemos ensayado algunas de las muestras características de cada grupo.

I

REACCION CON TIMOL

Esta es una de las reacciones indicadas por Shenk y Burmeister⁽⁵²⁾.

La hemos realizado extrayendo en el aparato continuo en la misma forma como se ha indicado en capítulos anteriores. El eter se evaporó en una capsula pequeña de porcelana y se agregó sobre el extracto unos pequeños cristales de timol y unas gotas de ácido sulfúrico concentrado.

En los casos de reacción positiva aparece un color rojo escarlata en forma muy débil.

II

REACCION CON FENOL

Se extrajeron las muestras en el aparato continuo, se evaporaron en capsula igual que en el método anterior, se agregó una pequeña cantidad de fenol y luego dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado.

En los casos positivos se tiene una coloración rojo intenso algo mas amarillenta que en el caso del timol.

Esta reacción pertenece tambien al grupo de las estudiadas por Shenk y Burmeister y es la que los autores recomiendan como mas sensible. Vemos nosotros al comentar los resultados obtenidos que tiene el inconveniente de no ser específica y que ha dado positivo en casos de vinos sin agregado y que habían dado negativos todos los demas ensayos.

III

REACCION CON BETA-NAFTOL

Se procedió exactamente en la misma forma que en los casos anteriores.

En la capsula se agregó una pequeña cantidad de beta-naftol y unas gotas de sulfúrico concentrado. La coloración en los casos positivos es violeta oscuro.

IV

REACCION CON ACETATO DE ANILINA

La hemos realizado según dos variantes que no dieron diferencias en los resultados, por lo que creemos que puede utilizarse la directa sin evaporaciones por ser mas fácil.

a) Se toman unos 5 cc de la solución eterea proveniente de la extracción en aparato continuo, se agregan 0,2 cc de anilina y 1cc de acetico glacial. En los casos positivos se tiene una coloración rojo intenso unas veces y en otras un color mas anaranjado. Dado que la coloración del acetato de anilina es rojo con el furfurool y anaranjado rojiza con el oximetil-furfurool, es de pensar si en estos productos de caramelización se forma ademas del oximetil proveniente de las exosas, algo de furfu-

rol cuyo origen sería seguramente la descomposición del oximetilfurfurol.

Es de notar que esta reacción es cien veces mas sensible para el furfurol que para el oximetil de manera que una pequeña cantidad del primero puede alterar profundamente el tono de la coloración.

Esta interferencia en la coloración creemos que impedirá el uso de esta reacción como base de un método cuantitativo colorimétrico pero nos parece interesante el estudiar mas profundamente el tema tratando de aprovechar la sensibilidad y especificidad de la reacción.

Recordamos que esta reacción con acetato de anilina se utiliza en el dosaje por comparación con escala tipo del furfurol en destilados.

b) La otra forma de operar que utilizamos es análoga a la de los casos anteriores evaporando en capsula y tratando en ella con unas gotas de una solución de anilina en acético. Como hemos dicho no hay ventajas ni diferencias en los resultados utilizando esta tecnica.

V

REACCION CON DIFENIL-AMINA

En los ensayos que realizamos hemos encontrado que es mucho menos sensible que las otras que consideramos de modo que no existe ninguna ventaja en su uso.

En muchos de los casos en que las reacciones tratadas en este capítulo y en los demás dieron resultado positivo, con la difenil-amina resultaron negativos.

La tecnica empleada consistió en evaporar la solución eterea proveniente de la extracción, disolver el extracto con unos 5 cc de HCl al 50%, agregar mas o menos 0,1 g de difenilamina y calentar. En las reacciones positivas se tenía despues de un tiempo una coloración azul verdosa que podía extraerse con eter o acetato de etilo; tambien se extrae con amílico pero en este caso es necesario neutralizar previamente con carbonato de sodio.

OTRAS REACCIONES

Ensayamos también sobre algunas muestras las reacciones con aceite de sésamo, con guayacol, salicílico y con 2-4-dinitrofenilhidracina y los resultados en todos los casos fueron semejantes. Los anteriores al. presentan ventajas de alguna índole sobre los demás métodos; a lo mas puede hacerse notar la gran sensibilidad del ensayo con la 2-4-dinitrofenilhidracina.

Los ensayos con guayacol y con salicílico se realizaron extrayendo en aparato continuo y evaporando en capsula como en los métodos anteriores. Los con guayacol, aceite de sésamo y la 2-4-dinitro se realizaron sobre la solución en agua del extracto etereo evaporado.

N°	NATURALEZA DE LA MUESTRA	TIMOL	FENOL	DIFENIL AMINA	ANILINA	NAFTOL
1	Vino oriollo con 8% de arrope	-	-	-	-	-
2	Vino blanco dulce	-	-	-	-	-
3	Vino tinto 10% de arrope	-	-	-	-	-
5	Vino oriollo con 2% de arrope	-	-	-	-	-
6	Vino añejado	-	-	-	-	-
9	Vino tinto con 2% de arrope	-	-	-	-	-
14	Vino blanco con 10% de arrope	-	-	-	-	-
16	Vino blanco sin agregados	-	-	-	-	-
17	Vino añejo	-	-	-	-	-
19	Vino tinto puro	-	-	-	-	-
20	Arrope	-	-	-	-	-
21	Vino blanco en pipones	-	-	-	-	-
22	Arrope	-	-	-	-	-
24	Vino blanco 6 meses en cascos	-	-	-	-	-
25	Arrope	-	-	-	-	-
26	Caramelo de sacarosa	-	-	-	-	-
27	Caramelo de sacarosa	-	-	-	-	-
28	Arrope de alta	-	-	-	-	-
29	Mosto con 5% de caramelo	-	-	-	-	-
30	Arrope de alta	-	-	-	-	-
31	Mosto cocido	-	-	-	-	-
32	Arrope	-	-	-	-	-
33	Arrope	-	-	-	-	-
34	Mosto con 5% de caramelo	-	-	-	-	-
35	Caramelo de glucosa	-	-	-	-	-
36	Arrope caramelizado	-	-	-	-	-
37	Caramelo de sacarosa con oxalico	-	-	-	-	-
38	Arrope 3 horas con oxalico	-	-	-	-	-

El trazo rojo significa reacción negativa; el azul positiva y a mayor número mayor color.

C A P I T U L O VII

CONSIDERACIONES SOBRE LOS METODOS BASADOS EN LA PRESENCIA DEL FURFUROL O DEL
OXIMETILFURFUROL

De la comparación de los resultados que se han obtenido sobre las distintas muestras por la aplicación de los diferentes métodos y reacciones considerados en esta segunda parte, surgen varias conclusiones:

- 1) En general todas las reacciones han dado resultados concordantes y las diferencias son en todos los casos debidas a la mayor o menor sensibilidad. Se han tenido a veces resultados positivos con unas reacciones y negativos con otras pero sólo debido siempre a la menor sensibilidad de aquellas reacciones y aún en esos casos operando sobre mayor cantidad de muestras o concentrando esta, se han tenido resultados acordes con los demás.
- 2) No hay ningún caso en que reacciones que unas veces aparecieran como mas sensibles dieran resultado negativo o se comportaran como menos sensibles en otros.
- 3) Queda exep tuada de todas estas consideraciones la reacción con timol-sulfúrico que dió positiva en algunos casos de vinos sin agregado de colorantes de azúcar y con los que todas las demás reacciones dieron negativo.

4) En general los mostos y los arropes dan coloraciones intensas correspondientes a reacciones marcadamente positivas.

Por otra parte y a medida que aumenta la caramelización los resultados indican menor existencia de furfurool o de oximetil. Esto en forma general y sin que pueda servir como índice seguro del grado de caramelización o del origen del colorante de azúcar.

5) Hay casos ,y esto es lo mas importante, en que caramelos industriales puros o vinos con agregado de caramelos de esta índole, no han dado reacciones de furfurool u oximetil/furfurool positivas.

Antes de considerar mas detalladamente este punto, diremos que no hemos encontrado en la literatura ninguna indicación al respecto y que en cambio en un trabajo de Masbaum⁽⁵⁹⁾ el autor estudia una serie de vinos moscatel y de maceraciones de uva sin agregados de ninguna especie y en todos los casos tiene reacciones de furfurool (Jagerschmidt) positivas.

En el libro "Le vin" de Ph. Malvesin se dice al comentar la reacción de resorsina con clorhídrico: "algunos vinos coloreados dan esta reacción positiva y por lo tanto hay que sacar conclusiones con prudencia".

Como decíamos nosotros no hemos observado este caso pero si el que no dieran reacción caramelos o vinos que los contenían.

Dado que es indudable que tanto el furfurool como el oximetil se producen durante el proceso de la caramelización es de pensar que se pierda e destruya cuando la caramelización se lleva muy adelante y sobre todo cuando se la realiza a temperatura elevada.

En favor de esta opinión nuestra existen varios hechos:

La presencia en cantidad grande en los productos tales como mostos y arropes calentados a temperaturas no muy elevadas, y la menor proporción en que se encuentran en los productos de mayor grado de caramelización, nos da idea de que dichos productos se forman y luego desaparecen.

Esta desaparición podría ocurrir por dos caminos: destrucción o volatilización.

Nos inclinamos a pensar que ocurre lo segundo basandonos en los siguientes hechos:

a) En el trabajo ya comentado de Joszt y Molinsky en que estudian varios métodos aplicandolos al caramelo, al caramelene, al carameline y al destilado que se forma durante la preparación de estos compuestos según la técnica de Pitet-Adrianoff, etc. encuentran que las reacciones basadas en la presencia de furfurool y oximetil son todas positivas muy netas con el destilado y mucho mas débiles con los distintos compuestos y entre estos cada vez mas débil cuando mayor era el grado de caramelización.

Para el caso de la reacción resorcina-clorhídrico da los siguientes datos numericos:

"Si se considera 100 la coloración dada por el destilado se tiene que la dada por el caramelo es de 15, la dada por el caramelene 12 y 0 la por el carameline."

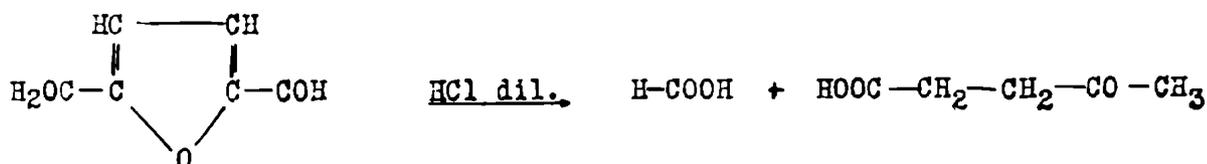
Por nuestra parte nosotros hemos sometido a calentamiento con distintos ácidos y sin ellos a diferentes azúcares a presión dentro de autoclaves de modo de impedir las pérdidas por volatilización de cualquier producto y en esta forma en todos los casos las reacciones que indicaban la formación de compuestos del furfurool han sido muy netas.

Sea cual sea el origen de esta desaparición lo importante para nosotros es dejar establecido que todos los métodos enunciados en la literatura para denunciar la presencia de caramelos basados en reacciones características del furfurool o del oximetilfurfurool carecen de valor pues no sólo se presentan a veces compuestos que dan estas reacciones sin contener caramelo sino que lo que es peor estas reacciones sin contener caramelos como las reacciones sin contener caramelo como lo observara Mastbaum sino lo que es peor hay caramelo que dan estas reacciones negativas.

considerado primero la posibilidad de efectuar colorimetrías tomando como base alguna de las reacciones cualitativas que hemos visto en esta segunda parte pero no nos parece que ninguna de ellas sirva para tal fin.

Varias de ellas dan no sólo coloración sino también pp., otras dan coloraciones que duran muy corto tiempo o que sólo son observables en soluciones de ácido sulfúrico concentradas y otra serie tal como la resorcina dan coloración diferente ya sea con el furfuro o con el oximetilfurfuro y como estos se encuentran juntos no hay posibilidad de comparaciones; es por ello que nosotros hemos buscado otro camino y que trabajamos en él, aunque como decimos no tendrá aplicación para el fin propuesto en este trabajo. Por tal motivo sólo damos aquí el fundamento de nuestros ensayos.

Con los ácidos diluidos en caliente el oximetilfurfuro se transforma cuantitativamente en fórmico y levulínico:



En el método de Hunttemberg se realiza esta descomposición, se trata luego con fenilhidracina y se destila pesando el derivado piracínico.

Nuestros estudios se realizan en el sentido de provocar la descomposición del oximetilfurfuro en fórmico y levulínico y en luego aplicar a este último la reacción Legal u otra de las colorimétricas aplicables a los compuestos que llevan el grupo $\text{CH}_2\text{-CO}$ no incluido en un ciclo y en las que la valencia libre del carbonilo está saturada por un radical hidrocarbonado o por H.

MÉTODOS DE WILHELM HUNTERBERG (58)

A 500 cc del líquido a investigar se le agregan 85 g. de sulfato de sodio para disminuir la solubilidad del oximetilfurfurool en el agua. Se evapora a vacío mas de 40° hasta que se recojan 150 cc de destilado. El residuo se extrae tres veces con eter libre de peróxidos utilizando cada vez un volumen igual al de la solución.

Los eteres se reúnen y agitan durante dos minutos con una solución de carbonato de sodio al 20% agregando carbonato hasta que la reacción de la mezcla sea alcalina al tornasol. Se decanta y trata el eter con unos 5 g. de carbonato de potasio anhidro durante medio minuto hecho lo cual se pasa a otro recipiente donde se repite el tratamiento hasta que el eter quede completamente seco, conseguido esto se filtra a través de filtro de pliegues y lava con eter anhidro.

La solución eterea anhidra se evapora en un balón de 150 cc de capacidad en baño de agua. Se agrega al residuo 5 cc de sulfúrico 2N se tapa con un corcho que lleve un tubo de vidrio corto y se calienta durante una hora a B.M. Se enfría y agita la solución con 80 cc de eter repitiendo esta extracción unas 5 veces. Los extractos se reúnen en una ampolla de decantación de unos 500 cc y se agitan fuertemente con 1,5 cc de una solución de carbonato de sodio 2N. Se deja decantar y se recoge la capa acuosa en un pequeño tubo de ensayo de unos 8 cc; las primeras gotas se dejan caer sobre un trocito de papel tornasol colocado en el tubo, y si este no azuliza se agrega nuevamente 0,5 cc de solución de carbonato. Cuando el papel vira al azul se separa la solución eterea por decantación y se deja escapar la solución alcalina al tubo de ensayo.

Se humedecen las paredes del embudo de decantación con 1,5 cc de sulfúrico 2N y se deja caer luego sobre la solución alcalina. Se agita con una varilla de vidrio hasta que coloree de azul un papel de rojo congo agregando si es necesario mas ácido. Sobre este líquido se agrega 5 g de acetato de sodio cristalizado se calienta en BM a 70° y se deja enfriar. Mientras tanto se mezclan 4 cc de una solución buff (15 cc de acético glacial y 7 g. de acetato de sodio llevados a 80 cc con agua) con

1 cc de fenil-hidracina; esta solución se agrega gota a gota con una pipeta a la solución enfriada agitando y raspando con la varilla las paredes del tubo para que cristalice el precipitado. Se debe emplear 1 cc del reactivo; después de una hora se filtra y ensaya en el filtrado si la precipitación ha sido completa.

Se lava el pp tres veces con poca agua y se lleva junto con el papel de filtro a un recipiente de destilación formado por un tubo de vidrio de 18 mm de ancho y 30 cm de largo acodado dos veces en sentido contrario y terminado en un ensanchamiento y cerrado en uno de los extremos.

Con un papel de filtro se lleva todo el precipitado que pudiera quedar en el embudo. Se hace vacío con una trompa y luego se inicia la destilación calentando primero a 170° y elevando luego hasta 250°. Entre 210° y 220° pasa el derivado paracínico

Por enfriamiento cristaliza en el codo del tubo por uno o varios centros en forma radiada. Para pesarlo se corta el tubo, se pesa, se extrae con éter y se vuelve a pesar

El peso obtenido multiplicado por 0,67 dará la cantidad de oximetilfurfurol que había presente en el vino o la solución.

METODO DE F. WEIS (57).

El autor lo ha indicado para mieles. Para investigar el oximetil-furfurol en vinos hemos procedido de la siguiente forma:

El vino se concentra hasta los dos tercios a vacío a unos 40° ;esta destilación tiene por objeto lo mismo que en el método anterior eliminar el alcohol que impediría luego la extracción con éter. Se satura con sulfato de magnesio anhidro, se extrae con acetato de etilo, se evapora a sequedad y se disuelve el residuo en una pequeña cantidad de agua; se filtra, lava el residuo con poca agua y se precipita con solución saturada de paranitrobencidracina en acético.

El pp se filtra por Gooch, lava con agua, se seca dos horas a 105° y pesa.

El resultado se multiplica por 0,453.

Según el autor el reactivo precipita en general con aldehidos y cetonas pero no con glucosa y levulosa.

El pp puede identificarse por las siguientes reacciones:

- a) Se descompone con HCl pudiendo efectuarse las reacciones del oximetilfurfurol.
- b) Calentado con HCl y solución alcohólica de difenilamina da coloración azul intensa.

METODO DE KRUISHER (56).

Se neutralizan 50 cc de vino por medio de una solución de potasa normal y con papel de tornasol. Se extrae con eter puro durante 8 horas en extractor continuo. A 50 cc del líquido de extracción se agregan 10 g de sulfato de sodio secos y se agitan con 25 cc de eter de petroleo. Se deja en reposo unas 12 horas, filtra y pasa a un Erlenmeyer de 200 cc. Se lava el residuo del balón con una mezcla en partes iguales de eter etílico y eter de petroleo y se filtra de nuevo. Se evapora a BM secando las últimas porciones en presencia de una corriente de carbónico seco y carente de oxígeno durante unos 5 a 10 minutos. Se enfría el balón rapidamente y se agregan 10 cc de HCl al 16% agitando siempre y luego se filtra. Finalmente se vierte en el balón una solución de 0,25 g de floroglucina disuelta en 30 cc de HCl al 30% de modo que el volumen total del líquido sea de unos 50 cc.

En presencia de oximetilfurfurool se formará pronto una coloración roja, siguiendo una opalescencia neta y un pp. rojo. En los casos negativos sólo se notará una coloración amarillenta sin formación de pp. durante 24 horas.

Si hay pp. se filtra por medio de filtro de vidrio Shott-Jena 1 G A y se lava con 15 cc de HCl normal. Se seca a 100° y pesa.

El peso del floroglúcido por 20 nos da la cantidad de oximetilfurfurool por litro de vino mediante el empleo de la siguiente tabla:

Floroglúcido	Oximetil	Floroglúcido	Oximetil
mg. 2	mg. 2,3	mg. 20	mg. 9,9
4	3,5	22	10,7
6	4,3	24	11,6
8	5,1	26	12,4
10	5,9	28	13,2
12	6,7	30	14,0
14	7,5	32	14,8
16	8,3	34	15,6
18	9,1	36	16,3

DOSAJE CON FENILHIDRACINA

Ha sido descripto en dos formas diferentes; por Tollens y Gunter volumetricamente utilizando papel de anilina como indicadores y gravimétricamente por Tollens y Chalmot precipitando con acetate de fenilhidracina. El primer método ha sido luego estudiado por Flint y Tollens quienes han encontrado que carece de valor en aquellos casos tales como en el dosaje de pentosanas en que es necesario una destilación pues en ella se forma no sólo furfurel sino también algo de acetona y de ácido levulínico que reaccionan también con la fenilhidracina.

La solución en que se realiza el dosaje gravimétrico debe estar neutra, de no estarlo se agrega carbonato de sodio, luego se agregan unos 10 cc de acético y unos 10 cc de solución de fenilhidracina en acético (12 gotas en 7,5 cc de acético). Se lleva a un volumen de 500 cc con agua y se agita mecánicamente una media hora. El precipitado se recoge en filtro de amianto y seca en corriente de aire durante dos horas a 50°-60°.

El peso de la hidrazona multiplicado por 0,516 dará el peso en el caso del furfurel.

Es necesario tener en cuenta la cantidad soluble en los lavados, cantidad que los autores dan en unas tablas.

DECRETO DEL PODER EJECUTIVO NACIONAL PROHIBIENDO LA ADICION DE CARAMBLOS A LOS
MOSTOS DESTINADOS A LA ELABORACION DE VINOS.

Buenos Aires, febrero 19 de 1938

VISTAS:

Estas actuaciones en las que la Administración General de Impuestos Internos y la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales estiman necesario reglamentar los casos en que se podrá adicionar caramelo a los mostos destinados a la elaboración de vinos, y

CONSIDERANDO:

que el artículo 5º de la Ley 4363 autoriza al P.E. a modificar, ampliar o alterar las correcciones enológicas permitidas,

El Presidente de la Nación Argentina

DECRETA:

Artículo 1º.- A partir de las elaboraciones de la próxima vendimia queda prohibido en absoluto agregar caramelo a los mostos y a los vinos genuinos.

Los vinos en contravención a esta disposición que se encuentren en las bodegas o fuera de ellas se considerarán comprendidos en el artículo 2º inciso 3º de la Ley 4363 y clasificados "bebida artificial" por las Oficinas Químicas Nacionales de conformidad con el artículo 7º de la citada Ley.

Artículo 2º.- Sólo se permitirá el uso del caramelo en la elaboración de vinos especiales de postre tipo Marsala, Garnacha, Oporto, Málaga, y Madera, exclusivamente como componente de coloración, con sujeción a las normas que determine la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales y siempre que no exceda del 3 g/oo.

Artículo 3º.- El caramelo a que se refiere el artículo anterior deberá provenir exclusivamente de la caramelización del mosto de uva, o de azúcar de uva que haya experimentado una transformación prácticamente completa.

Queda prohibido el uso de caramelos obtenidos de sacarosa, de melaza, de azúcar in-

vertido y de glucosa industrial.

Artículo 4º- El caramelo cuya adición se autoriza para los vinos especiales ennumerados en el artículo 2º de este decreto podrá elaborarse únicamente por personas inscriptas en la Administración General de Impuestos Internos como fabricantes de productos enológicos y no podrá salir de fábrica sin previo análisis de la Oficina Química Nacional que lo clasifique "apto para aplicaciones enológicas", sin su boleta de control con la leyenda "destinado a enología" y número de análisis de libre circulación y sin los rótulos que exige la Ley 11275 y su reglamentación.

En el comercio sólo podrá existir el caramelo en envases cerrados.

El caramelo importado sólo podrá introducirse a plaza previo análisis de la Oficina Química Nacional y deberá existir en el comercio en iguales condiciones que el caramelo de producción argentina y con sus rótulos originarios.

Artículo 5º- Las elaboraciones en que intervenga el caramelo deberán efectuarse en cada caso con intervención de la Administración General de Impuestos Internos y de las Oficinas Químicas Nacionales, en las condiciones previstas por los artículos 75 a 79 del Título VII de la reglamentación General de Impuestos Internos.

Artículo 6º- La Administración General de Impuestos Internos procederá a la mayor brevedad a practicar inventario general de existencias en las bodegas que hasta la fecha hayan elaborado vinos con adición de caramelos, sin perjuicio de exigir de inmediato una declaración jurada especial a todos los bodegueros que tengan ese producto en existencia, con determinación de cantidad, número de análisis, proporción y clase de caramelo que contienen y de todo otro dato que permita su perfecta identificación.

Artículo 7º- Toda existencia de vinos genuinos comunes no declarada que se encuentre en bodega y toda existencia de los mismos que se compruebe en depósitos, fábricas, locales de corte y fraccionamiento, si sus poseedores no prueban en forma fehaciente que su existencia es anterior a la aplicación del presente decreto, serán considerados elaborados para la venta como bebida artificial y se aplicará a las personas responsables las penalidades del artículo 14 de la Ley 4363.

Artículo 8°.- Este decreto es reglamentario de las leyes 4363 y 3764 y las infracciones al mismo que se comprueben serán reprimidas según su naturaleza y gravedad con las penas que ellas establecen.

Artículo 9°.- Deroganse todas las disposiciones reglamentarias que se opongan al presente decreto.

Artículo 10°.- Publíquese, comuníquese, dese al Registro Nacional y archívese.

JUSTO

Carlos Acevedos

DECRETO DEL PODER EJECUTIVO NACIONAL REGLAMENTANDO LA CLASIFICACION, ELABORACION
Y CIRCULACION DE LOS MOSTOS DE UVA

Buenos Aires, septiembre 15 de 1938

VISTO

El dictamen de la Comisión especial designada por decreto N° 1212 de fecha 25 de marzo ppdo, y siendo necesario fijar normas para la clasificación, elaboración y circulación de los mostos de uva.

EL PRESIDENTE DE LA NACION ARGENTINA DECRETA:

Artículo 1°- A los fines correspondientes defínese:

MOSTO NATURAL o simplemente MOSTO al producto resultante de la molienda o prensado de la uva fresca o simplemente estacionada, en tanta que no haya empezado su fermentación.

MOSTO SULFITADO, al mosto conservado con anhídrido sulfuroso.

MOSTO CONCENTRADO, al mosto en sus diversos grados de concentración sin que haya sufrido caramelización sensible.

ARROPE, al mosto concentrado a fuego directo o a vapor, sensiblemente caramelizado, con un contenido mínimo de 500 gramos de azúcar redactor por litro.

Artículo 2°- Las denominaciones mosto, mosto sulfitado, mosto concentrado y arrope sin otro agregado se sobreentenderán referidas exclusivamente a derivados de la uva.

Artículo 3°- Queda prohibida la circulación con las denominaciones enunciadas en el Art. 1° de los productos similares que no respondan a dichas definiciones.

Artículo 4°- La elaboración y tenencia de mostos que no sean vinificados deberá ser denunciada en forma jurada a la Administración de Impuestos Internos, dentro del plazo máximo de 15 días después de la cosecha. Todos ellos deberán ser analizados e identificados. Los análisis serán de control.

Artículo 5°- Para tener mostos sin vinificar sea o no el interesado bodeguero será necesario inscribirse en la Administración General de I. I. en el carácter "Elaborador de mostos", y quien utilice mostos para otros fines que la vinificación y

la elaboración de chicha, deberá inscribirse como "Manipulador de mostos".

Artículo 6°- Los que concentren mostos, antes de iniciar la operación deberán comunicarlo a la Administración General de Impuestos Internos, acompañando a la solicitud del mosto a concentrar, la cantidad y la concentración a que será llevado; y al término de la operación, la cantidad obtenida a fin de que la C. G. I. informe al respecto y expida el análisis de control correspondiente, el cual identificará el producto concentrado obtenido.

Artículo 7°- El tránsito de mostos en envases mayores de un kilogramo será de "Circulación limitada" y la intervención de ellos durará hasta que se compruebe el ingreso a local inscripto y se verifique su posterior empleo. Los mostos en envases no mayores de un kilogramo podrán circular libremente siempre que estén rotulados en condiciones reglamentarias.

Artículo 8°- No podrán circular mostos sin que lleven su correspondiente análisis oficial que en este caso tendrá el carácter de análisis de trámite, la denominación exacta del producto, cantidad de azúcar por litro, fabricante y consignatario.

Artículo 9°- Los elaboradores y manipuladores de mostos llevarán libros oficiales donde asentarán el movimiento diario, y presentarán declaraciones juradas mensuales.

Artículo 10° Cuando los mostos no destinados a la vinificación hubiesen iniciado la fermentación, los poseedores deberán comunicarlo a la Dirección General de I. I. para la intervención correspondiente.

Artículo 11°- Admitense mermas naturales en los productos definidos por esta reglamentación y estas serán las que fige la A. G. de I. I. previo asesoramiento de la Dirección General de las Oficinas Químicas Nacionales.

Artículo 12°- Reemplazase el artículo 59 del Título VII de la Reglamentación General de I. I. por el siguiente: " Los mostos naturales deberán ser pasteurizados antes de ser librados al consumo, y aquellos cuya fermentación se hubiese iniciado serán considerados vinos o bebida artificial, según corresponda, siempre que el grado alcohólico pase del 5% de alcohol en volumen.

Artículo 13°- Este decreto es reglamentario de la Ley 4363, de las leyes de I. I.,

text. ordenado ,y de la Ley 11275 en cuanto sea pertinente, penandose las infracciones al presente con las sanciones en ellas indicadas.

Artículo 14°. Este decreto será refrendado por los señores Secretarios de Estado en los departamentos de Hacienda y Agricultura.

Artículo 15°. Publíquese, comuníquese y pase a la Administración General de Impuestos Internos a sus efectos.

ORTIZ

P. Groppo

J. Padilla

PURIFICACION DEL ETHER

Es necesario eliminar las aldehidas y cetonas que se forman con el tiempo y ademas el alcohol. Para ello se procede de la siguiente manera:

- a) Se agita dos veces con un poco de agua para eliminar el alcohol.
- b) Durante varios minutos se agita con mezcla cromo sulfurica. Para 500 cc de eter se emplea 30 a 50 cc de una solución preparada de acuerdo a lo siguiente:

ácido crómico	30 gramos
ácido sulfúrico	10 "
agua destilada	100 gramos

El eter aparecerá con un color amarillo por disolución de algo de ácido crómico

- c) Se agita con unos 100 cc de solución de hidrato de sodio al 10 %.
- d) Se agita dos veces con solución de sulfato ferroso, cada vez con 50 cc al 10 %.

Se agregan unas pastillas de hidrato de sodio (para que se combinen los ácidos, resinificar la acetaldehida y precipitar las sales de hierro)

- e) Se destila en presencia de hidrato de sodio con columna rectificadora y una segunda vez en presencia de sodio metálico.

ENSAYO DEL ACIDO CLORHIDRICO

El ácido no debera contener sales ni tampoco oxidantes y ha de ser libre de cloro (indicaciones de Stocklin y Halphen).

Prueba.- Un cristal de de ioduro de potasio disuelto en unas gotas de agua, se agrega para 40 cc de ácido clorhidrico, 1 a 2 cc de sulfuro de carbono recién destilado. Se agita fuertemente dejando reposar al abrigo de la luz y previa decantación se observa la coloración del disolvente que no ha de ser rosada.

Nota.- Si se colorea, el ácido es impropio para preparar el reactivo porque daría coloración a la resorcina en rojo o rosado.

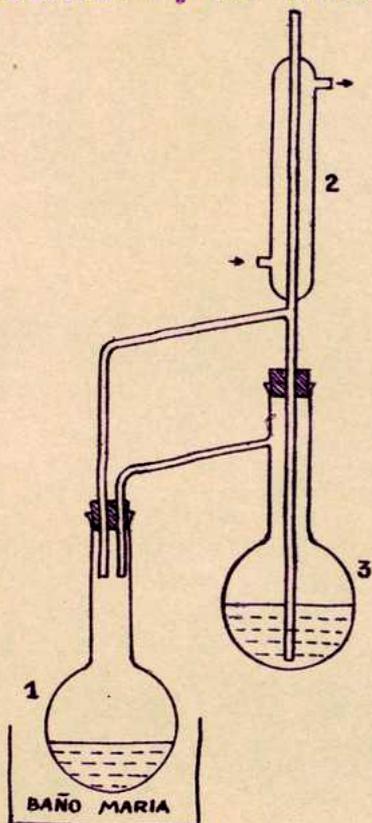
Se eliminan las trazas de cloro, disolviendo en al ácido clorhidrico cristales de urea, hasta que por ensayos sucesivos dé reacción negativa.

EXTRACCION DEL OXIMETILFURFUROL

La extracción del oximetilfurfurol de las soluciones en que se investiga es bastante larga y dificultosa si se la realiza en la forma común mediante agitación con solventes en ampolla de decantación. Las extracciones deben ser muy numerosas para conseguir el agotamiento total imprescindible en los casos en que se quiera conoder cuantitativamente el contenido en oximetilfurfurol.

Para evitar estos inconvenientes hemos procedido en todos los casos a la extracción en aparatos continuos.

Existe gran variedad de estos aparatos en el comercio. Es recomendable el SHOTT JENA 127 GL. En nuestras experiencias hemos usado sin embargo aparatos armados con material común de laboratorio. En Gatermann-Wieland (Practicas de Química Orgánica) se encuentra descripto uno de esto aparatos. En J.A.C.S. 43,366-(1921) se encuentra uno perfeccionado y con varias aplicaciones posibles.



El usado por nosotros está inspirado en los propuestos en SYNTHETIC ORGANIC CHEMICALS de la Eastman Kodak Company de junio de 1938. Consiste en un baloncito de 250 cc(1) donde se coloca el solvente que se evapora mediante calefacción con vapor. Los vapores de solvente se hacen llegar al condensador (2) y el condensado se lleva al fondo del balón (3) de 100 cc donde se ha colocado la solución a extraer. El solvente atraviesa el líquido a extraer y finalmente retorna al balón (1) para repetir el ciclo.

RELACION AZUCAR REDUCTOR/INTENSIDAD COLORANTE

Se están realizando estudios para determinar los valores de las relaciones:

$$\frac{\text{Azúcar reductor}}{\text{Intensidad colorante}} \quad \text{y} \quad \frac{\text{Azúcar reductor total}}{\text{Desviación sacarimétrica}}$$

En la segunda fórmula la desviación sacarimétrica es igual al grado polarimétrico multiplicado por el factor 4,615.

Los valores de estas relaciones parecen que serán distintos y bien definidos según el grado de caramelización y el origen de los diferentes colorantes de azúcar.

SOBRE LA NATURALEZA DEL CARAMELO

GUNTER von ELBE. (J. Amer. Chem. Soc. 936, 58-600)

Los caramelanos, caramelinos y caramelinos no son cuerpos puros sino simples mezclas de tres cuerpos que el autor designa con I, II y III.

I es el principio colorante del caramelo mientras que II y III son incoloros.

El caramelo es un coloide en que I es el medio disperso y II y III actúan como protectores cuando el cuerpo se disuelve en agua.

Cuando se separan II y III el I coagula y los describe en sus propiedades físicas pero no dice nada de su composición química.-

Cuando se separan II y III el I coagula y no puede volver a dispersarse más en presencia de nuevas porciones de II y III.

La proporción de I aumenta cuando aumenta el grado de caramelización y como I es insoluble, resulta que los caramelos muy caramelizados son casi insolubles.

I es una sustancia de las llamadas húmicas o huminas.

A. SCHWEIZER. (Recueil des travaux des Pays Bas 1938, 57, 345)

En este trabajo se critican los anteriores y se concluye diciendo que el caramelo es una mezcla de humina e isosacarosano. La primera es un carbohidrato altamente deshidratado y polimerizado sumamente insoluble e inmiscible; de una solución acuosa de caramelo precipita por ebullición con HCl al 30 % (en volumen) y se redisuelve parcialmente en soluciones alcalinas hirvientes. Forma soluciones coloidales protegidas por el isosacarosano.

El isosacarosano ha sido descrito por Pitet y es el primer término de la deshidratación de la sacarosa. Es incoloro y muy higroscópico.

La humina es precipitada de sus dispersiones por los ácidos siendo esta precipitación mayor cuando mayor es la caramelización.

REFERENCES

TABLE

WELLS J. (A. Chem. 1858, 52-55)

HAGGLER y CARLES (Journ. Poly. Chim. 1881, 42-47)

ALMAAS A. J. (Comp. Rend. Acad. Sci. 1885, 100-101)

FRADISS H. (Anal. Assoc. Chemists Soc. Eng. 1888, 16-180)

BOULE (Ber. Ver. Ribenzuck. Ind. 1890, 29-1001)

STANBROOK J. A. GIBSON S. D. (Journ. Pharm. 1900, 19-20)

LEHMAN (Zuck. Ind. 1901)

CHIM. IND. 1902, 13-14

J. Pharm. Expt. Med. 1910, 2-100

BRIDGES (Pharm. Zentralhalle 1911, 37-100)

WATSON J. A. (Can. J. Pharm. 1911, 13-14)

Pharm. 1911, 29

CARLES R. (C. A. 1911, 55)

J. Pharm. Assoc. 1913, 1

WATSON (C. A. 1913, 5-100)

RECHERCHES (C. A. 1913, 100)

WELLS L. (Zeitschr. analyt. Chem. 1885, 24-30)

(J. Inst. Brewing 1913, 10-100)

WATSON J. (Journ. Le. Pharm. Chem. 1913, 62-67)

- 20) PITET A y SARASIN J. (Helv.Chem.acta 1918,1-87)
- 21) KAUFFMAN M. (Arch.Zucke 1920,28-2027)
- 22) RAKNSIN M.A. (Chem.Ztg. 1922,46-770)
- 23) MEADE G.P. (Ind.Eng.Chem. 1923,15-275)
- 24) SIMPSON P. (Ind.Eng.Chem.1923,15-1054)
- 25) A.O.A.C. (1924,8-150)
- 26) PITET A. y ADRIANOFF N. (Helv.Chem.Acta 1924,7-703)
- 27) DUCLAUX J. (Rev.gen.colloides 1926,4-137)
- 28) RIPP B. (Z.Ver.Deut.Zucker.Ind. 1926,76-627)
- 29) CANINA G. (Il notiziario chimico industriale 1927,2-133)
- 30) CHAPMAN A.C. (Chem.et Ind. 1927,11-2155)
- 31) GRIESSMAYER V.G. (Pharm.Zentralhalle 1880,21-368)
- 32) BRODOWSKY (Kolloid.Beihefte 1929,29-261)
- 33) MARSH (A.O.A.C. 1935,179)
- 34) JOSZT A y MOLINSKY S. (Zeit.Für Untersuchung der Lebensmittel 1936,71-19)
- 35) JOSET A. y MOLINSKY S. (Kolloidchem Beihefte 1935,42-367)
- 36) CYEMANT L. (Revue generale des colloides 1936,4-137)
- 37) GUNTER von ELBE (J.Amer.Chem.Soc. 1936,58-600)
- 38) SCHWIZER A. (Recueil des travaux des Pays Bas. 1938,57-345)
- 39) BROOME J. (Handboock of sugar analyses pag.467)
- 40) GELIS (A.Chem. 1938,52-352)
- 41) KARAS J. (Arch.Chem.Mikroz. 1913,5-262)
- 42) JOSZT A. y MOLINSKY S. (Biochem.Zeitschr. 1935,14-282)
- 43) GRIESSMAYER V (Untersuch.Landvirt. u.gewerb.wichtiger.Stoffe 1929,2-176)

PARTE II

- 44) IHL A. (Chem. Ztg. 1885, 9-485)
- 45) EKENSTEIN y BLANKSMA (Chem. Zentralblatt 1909, 1-1509)
- 46) KEISSER (Chem. Zentralblatt 1909, 2-68)
- 47) REINTSER D. (Chem. Ztg. 1909, 19-166)
- 48) NIERMAYER L. (Chem. Ztg. 1909, 19-1003)
- 49) FIHE (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr und Genussmittel 1908, 16-75)
- 50) JAEGERSCHEIDT A. (Zeit. Für Untersuchung der Lebensmittel 1909, 17-113)
- 51) ROTHENFUSER R. (Zentralblatt 1909, 2-934)
- 52) SCHENK D. (Apoth. Ztg. 1914, 29-202)
- 53) MIDENDORP (Recueil des travaux chim. des Pays Bas. 1919, 38-6)
- 54) VILAVECHIA y FABRIS (Zetschr. angew. Chem. 1892 pag. 509)
- 55) MALAGNINI y ARAMANI (Rend. Soc. chim. di Roma 1907, 5-133)
- 56) KRUISHER L. (Revue generale des colloides 1936, 20-3368)
- 57) WEISS F. (Z. Unters Leben 1929, 88-320)
- 58) HUNTERBERG W. (Z. Unters Leben 1936, 71-332)
- 59) LASTBAUM H. (Chem. Ztg. 1933, 57-959)