

Tesis de Posgrado

La sorbita en los vinos

Rubba de Puelles, Ida M. C.

1940

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:

Rubba de Puelles, Ida M. C.. (1940). La sorbita en los vinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0249_RubbadePuelles.pdf

Cita tipo Chicago:

Rubba de Puelles, Ida M. C.. "La sorbita en los vinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1940.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0249_RubbadePuelles.pdf

LA SORBITA EN LOS VINOS

Ida M.C. Rubba de Puelles

Al Profesor Doctor Tomás J. Rumi, padrino de Tesis.

A la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias

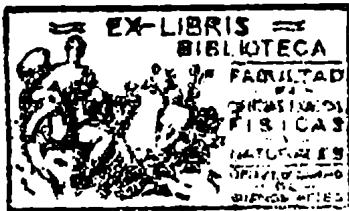
Tesis: 240



I N D I C E

LA SORBITA EN LOS VINOS.....	pág.	1
METODOS DE INVESTIGACION.....	"	1
ENSAYOS EFECTUADOS.....	"	2
PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	"	5
PARTE EXPERIMENTAL.....	"	6
TECNICA SEGUIDA.....	"	7
RECONOCIMIENTO.....	"	8
DATOS OBTENIDOS.....	"	10
CONCLUSIONES.....	"	16
APENDICE.....	"	17
BIBLIOGRAFIA.....	"	18

===== O =====



LA SORBITA EN LOS VINOS

Bousseingault aisla, por primera vez, la sorbita en las serbas, de la familia de las rosáceas. Vicent y Delachanal en manzanas, ciruelas, peras, melocotones, albaricoques, cerezas y membrillos. (Annales des Fal sifications et des Fraudes 1930 - 254 - pág. 79. (Comptes rendus Acadé mie des Sciences T.74 (1872) pág. 329 y T.108 (1889) pág. 354.)

Recién en el año 1935, Ch.Schätzlein y E. Sailer publican los resultados de sus investigaciones, de las que fluye la existencia de la sorbita en los vinos. (Zeitschrift Untersuchung Lebensmitt.1935 pág. 484).

Hasta entonces se creía que los jugos de uvas estaban exentos y el encontrarla en los mismos, indicaba un agregado de jugos de frutas, de la familia de las rosáceas.

Ch. Schätzlein y E. Sailer comprobaron que la sorbita se halla en pequeñas cantidades, en vinos provenientes de uvas seleccionadas y que es preexistente a la fermentación alcohólica (observación importante, ya que existe la probabilidad teórica de hacer derivar, por reducción, la sorbita de la gluosa). Como prueba de tal preexistencia aducen haber hecho lo siguiente: en un medio mineral, de gran pureza, con 10 % de glucosa, levulosa o sacarosa, se han sembrado levaduras y efectuada la fermentación, la sorbita no se ha manifestado.

Ch. Schätzlein y E. Sailer la encuentran en cantidades muy pequeñas y sólo en vinos de calidad. El porcentaje depende de distintos factores: condiciones climatéricas, grado de madurez de las uvas, naturaleza del terreno etc. Por lo tanto, nos interesa saber, si los vinos argentinos contienen o no sorbita.

METODOS DE INVESTIGACION

En la reseña de los métodos de investigación de la sorbita, nos en contramos con el del Doctor Werder, verdadero precursor, pues señala el camino a otros investigadores.

Principio del método del Doctor Werder:

Consiste en precipitar la sorbita de los vinos con aldehida benzóica, al estado de dibenzalsorbita, caracterizándola por su punto de fusión 183° C.

Otros investigadores reemplazan la aldehida benzóica por ortoclorobenzaldehida, como lo hace J.Jeanprêtre. (Mitt Lebensmitt. Hyg. 1937 T.28 - Nº 12 pág. 87-91 según Chimie et Industrie 1937 - 4 - 775 - 587D)

Schotten Baumann obtiene la precipitación de la sorbita al estado de exabenzoilorbita, consiguiendo así un precipitado de mayor peso y punto de fusión constante lo han seguido W.Kraszewsky y R.Junelowiczona Przemsl. Chem. 21. 308 - 10 (1937) según Chimie et Industrie 1938 - 1 - 139 - 107 D.

En cambio D. David Raffaeli, sin introducir variantes en los reactivos utilizados por Werder y tan solo con modificar su técnica y purificar el precipitado, obtiene constancias en el punto de fusión. (Industria Chimica 1934 T. 9 N° 12 pág. 1631 - 34).

Von der Heide y K.Henning. (Zeitschrift Untersuchung Lebensmittel 1929 LVII - 240) proponen: recoger el precipitado de dibenzalsorbita que se encontraría impurificado, lavarlo con alcohol y éter, extraerlo con benzol y recristalizar obteniendo un punto de fusión de 162° C.

W. Seifert (Die Chemie des Mostes und Weines pág. 327 - 1938) refiere otras técnicas de purificación.

Diemair y G.Lix (Z.Untersuch. Lebensm. 1933 T.65 pág. 37 - 41 - según Chimie et Industrie 1933 - 3 - 688 - 504 D.) optan por la sustitución de la benzaldehida, por nitroclorobenzaldehida, nitrobenzaldehida y clorobenzaldehida.

G. Reif. (Z.Untersuch. Lebensm. 1933 T.66 N° 44 pág. 404 al 408 - según Chimie et Industrie 1934 pág. 183 - 143 D.

The Chemical Analysis of Foods and Foods Products By Morris B. Jacobs 1936 pág. 404) tiene un método colorimétrico, basado en Werder, caracteriza el acetal obtenido con acetona y ácido sulfúrico logrando coloración rojiza.

Schulz y Tollens (Ber. 27 - 1892 (1897) de The Journal of the American Chemical Society (1934) pág. 1756) separa la sorbita al estado de triformal sorbita, mediante aldehida fórmica y ácido clorhídrico, obteniendo cristales de punto de fusión 206° C. - 208° C.

En la misma revista se cita el método de Speier (Ber.28, 2351 - 1895) que efectúa la precipitación de la sorbita como triacetonsorbita por medio de la acetona.

Rappaport I.Reifer y Weinmann valoran la sorbita de soluciones acuosas con periodato de potasio. (Mikrochimica Acta. Nov. 12 - 1937 - pág. 290).

Comenzamos por ensayar el método del Doctor Werder, no apartándonos de sus indicaciones, para evitar la formación de compuestos lechosos que pueden confundirse con el acetal e inducir a errores. Los puntos de fusión que hemos obtenido al caracterizar el precipitado, varían

entre 163° C y 200° C y por lo tanto no permiten establecer la identidad del precipitado.

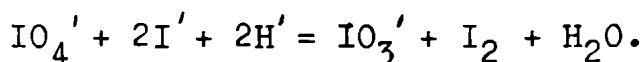
Otros investigadores también han señalado la divergencia en los puntos de fusión.

El Método de David Raffaelli nos dió mejores resultados, pues hemos obtenido puntos de fusión constantes entre 183° C. y 184° C. Consiste en un perfeccionamiento de la precipitación y en la introducción de la purificación del precipitado con alcohol metílico. La constancia antedicha, en los puntos de fusión, coincide con la señalada por Raffaelli y por consiguiente hemos adoptado su método, con pequeñas variantes, para todas nuestras valoraciones.

Con los métodos de Werder y Raffaelli se obtienen precipitados amorfos, no así con el de Schulz y Tollens que Raffaelli dice ser de Werder. (Industria Chimica 1934 T. 9 N° 12 pág. 1631 - 34). Este método presenta la ventaja de dar un compuesto cristalizado, cuyo punto de fusión es de 206° C., pero tiene los inconvenientes de arrastrar una menor cantidad de sorbita y de que la triformal-sorbita es menos pesada que la dibenzal-sorbita, lo que es grave en estos precipitados, de por sí muy pequeños: con la técnica de su indicación tan solo hemos recuperado un 15 %. Ella consiste en tratar la muestra siruposa, con igual cantidad en peso de aldehida fórmica al 40 % y de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta durante una hora y media y con el enfriamiento cristaliza la triformal-sorbita, en forma de agujas. Se separan por filtración a la trompa se lavan con agua primero y alcohol después y una vez secados se determina el punto de fusión (206° C. a 208° C. por recristalización 206° C.).

El método de Rappaport I. Reifer und H. Weinmann, usado para determinar la sorbita en muestras acuosas, nos dió en ellas, excelentes resultados, pudiéndose trabajar en presencia de otros glúcidos y recuperar casi totalmente los azúcares agregados. El principio en que se basa está en la posibilidad de dosar separadamente el periodato y el iodato, contenidos en una misma solución, el iodo formado en un pH 4,4-7 en presencia de ioduro de potasio; se valora con solución normal cien de hiposulfito de sodio. La misma solución se acidifica fuertemente y vuelve a liberarse iodo en presencia de ioduro de potasio, pero esta vez el iodo corresponde al iodato, volviendo a titularse con hiposulfito de sodio normal cien.

Los autores encuentran que una solución de sorbita ácida o alcalina, es oxidada en baño maría por el periodato que pasa a iodato y queda inactivo por titular con solución buffer



Aplicando el mismo principio y trabajando, en idénticas condiciones, obtuvieron con soluciones que contenían 0,2 gramos de galactosa, por litro, resultados concordantes. Cuando valoraron pequeñas cantidades las diferencias aumentaron.

También hicieron valoraciones de un glúcido en presencia de otro, sorbita en presencia de glucosa y manita con glucosa. Con el periodato de potasio establecieron la cantidad total de azúcares y por los métodos de Fujita Iwatake y de Hagendorn Jensen, determinaron la glucosa.

La glucosa se resta de la cantidad de azúcar acusada por el periodato de potasio, obteniéndose así la sorbita o manita.

Reproduzco los datos de dichos autores.

Solución acuosa conteniendo 107,6 mg. de sorbita por litro

centímetros cúbicos de solución	mg. de sorbita contenida	mg. de sorbita determinada en solución ácida	mg. de sorbita determinada en solución alcalina
1	0,107	0,105	0,107
2	0,215	0,213	0,219
3	0,323	0,320	0,322
4	0,430	0,425	0,430
5	0,538	0,535	0,539

Solución acuosa 100 mg. de manita por litro

cc. de solución	mg. de manita	mg. de manita determinada en solución ácida	mg. de manita determinada en solución alcalina
1	0,1	0,097	0,107
2	0,2	0,202	0,205
3	0,3	0,296	0,301
4	0,4	0,395	0,400
5	0,5	0,498	0,502

Hemos confirmado en nuestras experiencias los resultados obtenidos por dichos autores. Ante la exactitud del método en muestras acusadas, quisimos aplicarlo a los vinos. Los resultados obtenidos, no fueron concordantes, debido a una serie de sustancias que restan exactitud al procedimiento, como ser la glicerina, el butilenglicol, ácido láctico, ácido tártrico ácido acético, aldehida etílica etc. Algunas de ellas pueden ser eliminadas directamente por preparación conveniente de la muestra, otras como la glicerina, exigen un tratamiento previo, que alarga el método y disminuye su sensibilidad.

Método Colorimétrico de G. Reiff.

Aplicando este método, obtuvimos resultados óptimos y decidimos adoptarlo para nuestros reconocimientos. Es un método rápido que permite identificar la sorbita, aun en presencia de dulcina y sacarina. Se basa en la reacción coloreada que dan los bencilidenes derivados, con acetona, en presencia de ácido sulfúrico. Se libera benzaldehida que dá compuestos coloreados con la acetona, si hay dulcina se combina con la benzaldehida y el ácido sulfúrico de concentración 1/1, originándose la bencilidendulcina que reacciona con el ácido sulfúrico y la acetona,

dando color rojo naranja, pero tanto la dulcina como la sacarina se pueden separar de la sorbita, pues las dos primeras son completamente retenidas por el carbón, en cambio la sorbita pasa y se aísla, utilizando el método de Werder, como dibenzalsorbita.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Para determinar la sorbita es necesario en todos los métodos (excepto el de Rappaport I. Reifer und H. Weinmann), reducir la muestra al vacío hasta la obtención de un jarabe.

Si se trata de muestras de vino, sidras, dulces, jaleas, confituras, entonces hay que tener en cuenta la acción que ejercen los distintos azúcares y la dextrina.

La glucosa es inocua, mientras que la fructuosa molesta para la formación de la tribenzalsorbita, y no para la condensación del diacetil. El azúcar invertido y la sacarosa obstaculizan la formación de ambos compuestos y llegan a la anulación completa, en presencia de dextrina. El Doctor Raffaelli, afirma que la dextrina contenida en estos azúcares, es la que impide toda condensación, por lo tanto, al preparar las muestras, debemos eliminar obstáculos: los azúcares por fermentación, y la dextrina llevando la muestra a sequedad y tratando el residuo con alcohol absoluto caliente, pues en él se disuelve la sorbita y no la dextrina.

C.Von Heide - W.Zeisset - Z. Unters. Lebemsem. (1935 pág.383) ensayan distintos procedimientos para eliminar azúcares en los vinos. En encuentran que dá excelentes resultados la separación e forma de sacarcato de calcio. Nosotros hemos seguido la forma de operar de Raffaelli, por ser de mayor simplicidad y buen resultado.

Ensayamos primero, con 200 centímetros cúbicos, luego con 250 centímetros cúbicos, es decir dos ensayos para cada vino.

A los vinos sin azúcar los decoloramos con carbón animal puro, llevándolos a ebullición, durante tres minutos y filtrando en caliente.

Los vinos con azúcar natural fueron tratados de la siguiente manera: la cantidad medida de vino se decolora, según se trate de vino blanco o tinto, agregando 5 o 7 gramos, respectivamente. Se destila en el vacío, para eliminar el alcohol, se siembra levadura, manteniendo una temperatura de 30° C. a 32° C., durante cinco días, al cabo de los cuales la fermentación ha terminado, quedando intacta la sorbita, pues es un alcohol no fermentable. El líquido obtenido se vuelve a decolorar con una pequeña cantidad de carbón animal, estando así en condiciones de someterse a la concentración.

Ante la posibilidad de que los vinos tuviesen dextrina (por haberse adicionado sacarosa) los hicimos fermentar, concentrar al vacío hasta sequedad y el residuo lo tratamos por cinco veces su peso, con alcohol absoluto caliente, disolviéndose la sorbita y quedándonos dextrina.

PARTE EXPERIMENTAL

Adoptamos en nuestras investigaciones de sorbita en los vinos, el método del Doctor Werder con las variantes introducidas por Raffaelli, y para el reconocimiento, la reacción cromática de Reiff.

Método de Werder (Annales des Falsifications et des Fraudes T.22(1929) p. 260.

A cien centímetros cúbicos de vino, completamente fermentado, se le agregan 7 gramos de carbón animal puro, se agita y se lleva a ebullición dos o tres minutos. Filtrando en caliente, se recoge en un balón de destilación fraccionada, el tubo de desprendimiento se une a una bomba de vacío, el tapón que cierra su boca, está atravesado por un tubo de vidrio, estirado en capilar. Se calienta concentrando, hasta lograr una consistencia siruposa. Esto tiene gran importancia, pues de ello depende que la reacción se verifique, en la forma deseada. Se interrumpe el calentamiento, manteniendo el vacío, hasta que el balón se encuentre a la temperatura ambiente. Se agregan luego cuatro gotas de benzaldehida y un centímetro cúbico de ácido sulfúrico de concentración uno en uno.

Se agita bien, tratando que se reparta la benzaldehida y el ácido sulfúrico. Se deja reposar en un lugar bien fresco, hasta el día siguiente, se agregan, poco a poco, cien centímetros cúbicos de agua destilada, agitando constantemente y así se separa la dibenzalsorbita insoluble en agua, en forma de una masa coposa blanca, se filtra y lava secando en estufa, durante una hora, a 105° C. Luego se determina el punto de fusión.

Aplicando el método del Doctor Werder, sin introducir ninguna variante y ensayando con muestras a las que habíamos agregado una cantidad determinada de sorbita, los precipitados obtenidos poseían puntos de fusión, variables entre 163° C. y 200° C. Esto nos hizo pensar, en que hoy algo que impurifica los precipitados y de inmediato hacemos responsables de esta inconstancia a los distintos productos de condensación de la sorbita con la aldehida benzóica. Estos acetales, mezclándose en distintas proporciones, darían los resultados anotados. Cuando la concentración de los líquidos la hemos hecho a una temperatura de 85° C. a 90° C., el punto de fusión del precipitado obtenido, ha sido de 194° C. Estos precipitados, al ser tratados con alcohol metílico, se disolvían en parte, dando un gel que por evaporación del disolvente, quedaba reducido a láminas, las cuales pulverizadas y puestas a la estufa, tenían, secas, un punto de fusión de 183° C. En cambio la parte del precipitado que no había sido disuelta por el alcohol metílico tenía un punto de fusión de 197° C.

A raíz de estos resultados, comenzamos a variar las condiciones experimentales, modificando la temperatura de la concentración, cuidando que se llevase a cabo en la forma más regular y evitando sobresaltos. Cuando la concentración se hacía alrededor de los 70° C., el precipitado obtenido poseía un punto de fusión de 173° C., purificándolo con alcohol metílico daba una cantidad muy pequeña de gel que indica que el precipitado estaba formado, casi exclusivamente, por un solo acetal.

Concentrando a otras temperaturas, hemos obtenido precipitados con otros puntos de fusión. (Si disminuye la temperatura, también disminuyen los puntos de fusión). Todas estas oscilaciones demuestran la importancia de ella, en la obtención del acetal.

Trabajando, teniendo en cuenta las modificaciones del Doctor Raffaelli, (Industria Química 1934 - T.9 pág. 1631) se llega a resultados concordantes, estrechándose el amplio margen de variaciones de los puntos de fusión, que vienen a hacerse constantes, por purificaciones con alcohol metílico a 183° C. Para conseguirlo, después de agregada la benzaldehida y el ácido sulfúrico, debemos esperar media hora, a una temperatura de 15° C. a 20° C., antes de llevar a baja temperatura por diez horas. En cambio si se enfría de inmediato y se deja reposar, se obtiene el monoacetal, producto difícilmente purificable. En efecto, nosotros obtuvimos, en tales condiciones, un precipitado con punto de fusión de 173° C.

TECNICA SEGUIDA

Después de las consideraciones anteriores y ensayos realizados, nos hemos decidido por la siguiente norma de trabajo.

1º.- Preparación de las muestras.

- a) A 200 ó 250 centímetros cúbicos de vino, según se trate de vino blanco o tinto, se le agregan respectivamente 5 ó 7 gramos de carbón animal, se lleva a ebullición tres minutos y se filtra en caliente.
- b) Si el vino contiene azúcar, se somete a una evaporación al vacío hasta librarse de alcohol. El azúcar se elimina por fermentación, sembrando levaduras y manteniendo una temperatura de 30° C. a 32° C., durante cinco días.

2º.- Concentración.

- a) La muestra preparada se concentra al vacío, no pasando de 70°C hasta consistencia siruposa, cuidando la regularidad de la operación.

3º.- Separación de la sorbita.

- a) A la temperatura ambiente se le agregan, agitando bien, cuatro gotas de benzaldehida y un centímetro cúbico de ácido sulfúrico 1/1.

- b) Se deja reposar media hora, entre 15° C. y 20° C. Al cabo de este tiempo se lleva a una heladera, dejando la muestra hasta el día siguiente.
- c) Se añaden poco a poco, 100 centímetros cúbicos de agua destilada, se agita y precipita la sorbita, al estado de acetol amorfo.
- d) Se filtra recogiendo el precipitado en un crisol de gooch tarado, se lava con agua destilada caliente, hasta eliminación total del ión sulfato y se lleva a la estufa (90° C. - 95° C) hasta constancia de peso.

4°.- Purificación y Cálculo.

- a) El crisol tarado se lava con alcohol metílico, recogiendo el líquido de lavaje donde se forma el gel. El crisol se lleva a la estufa (90° C. - 95° C.) hasta constancia de peso. La diferencia con 3° d) nos da la cantidad del diacetal formado.

5°.- Reconocimiento.

- a) El gel se seca a la estufa (90° C. - 95° C.) y se determina su punto de fusión.
- b) Con otra parte del gel se efectúa la reacción cromática de Reiff.

6°.- Observación.

Es necesario repetir todas las operaciones partiendo de la muestra primitiva, variando las cantidades a agregar en 3° a) de benzaldehida, teniendo en cuenta que la sorbita es soluble en exceso. Conviene efectuar la precipitación sucesivamente con 2, 3, 4, 5 gotas de benzaldehida (Die Chemie des Mostes und Weines. W. Seiffert 1938 pág. 327).

RECONOCIMIENTO

La debenzalsorbita tiene la propiedad de disolverse en alcohol metílico, alcohol bencílico, acetona, benceno, dando geles transparentes. El acetal del ducitol y manitol no posee esta propiedad. Estos geles pueden ser cristalizados en agujas finas, con distintos disolventes orgánicos. Esta propiedad ha sido aprovechada por von Der Heide y K. Henninj (Z. Untersuchung Lebensmittel 1929 LVII - pág. 240) para purificar los precipitados de diacetal obtenido. Los lavan con alcohol y éter luego los extraen con benzol. Evaporan la solución y recristalizan el residuo del benzol, obteniendo la dibenzal sorbita pura de punto de fusión 162° C.

Para C.G. Muttellet (Annales des Falsifications et des Fraudes 1930 - 264 pág. 603), el precipitado así purificado, encierra pequeñas cantidades de monobenzalsorbita.

Nosotros los precipitados obtenidos, los purificamos con alcohol metílico y obtuvimos un punto de fusión de 183° C. que está de acuerdo con los datos del Doctor Werder y Raffaelli. Este último da como término medio de sus numerosas experiencias, que sometía a cristalizaciones sucesivas, un punto de fusión de 182° 9 C.

Otras identificaciones consisten en transformar la dibenzalsorbita en exacetilsorbitol, compuesto cristalizado de punto de fusión bien definido. Zach (Annales des Falsifications et des Fraudes T. 22 - 1929 - pág. 261).

Sahr (Die Chimie des Mostes und Weines - W. Seifert 1938 pág.266)

Nosotros seguimos a Zach, introduciendo en la técnica algunas variantes, de acuerdo a Jahr. El acetal obtenido se descompone con ácido sulfúrico en benzaldehida y sorbita. Esta, en presencia de anhídrido acético, se combina, dando lugar a la formación de un compuesto cristalizado de exacetyl sorbita.

Se dispone de 30 a 50 miligramos de precipitado de dibenzalsorbita, que es la cantidad que se obtiene generalmente, cuando se trabaja con 200 centímetros cúbicos de vino, adicionado de 10 % de sidra. Este precipitado se lava con agua caliente hasta reacción neutra, usando como indicador rojo de metilo y se seca en estufa una hora (90° C. 95° C.). Así preparado se le agregan dos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico normal, se calienta a baño maría y en tal forma el precipitado se descompone solubilizándose, liberándose sorbita y aldehida benzóica. Esta se extrae agitando con éter, que se saca con pipeta Pasteur y los últimos vestigios son eliminados por calentamiento a baño maría insulfando aire. La solución obtenida es de carácter ácido y se neutraliza con hidróxido de bario utilizando la fenoftaleina como indicador. El sulfato de bario que se obtiene se deja en digestión unas horas y se filtra. El filtrado se concentra al vacío hasta consistencia siruposa.

Se agregan medio centímetro cúbico de anhídrido acético y una gota de pridina, se calienta a baño maría durante una hora. La solución caliente se trata con cinco centímetros cúbicos de agua destilada y se agita enérgicamente, después de unas horas de reposo se separa el compuesto exacetilado en forma de grandes cristales incoloros, se lavan y se secan en un desecador de vacío

Para favorecer la cristalización de los compuestos exacetilados es recomendable sembrar una ínfima capa de cristales de exacetilsorbita.

Si después de dos horas no cristaliza, es menester retomar la solución con éter. Esta solución etérea se lava con agua, luego con solución de hidróxido de sodio al 10 %. Se lava de nuevo con agua, se saca el éter y al residuo se adicionan de cinco centímetros cúbicos de agua caliente. Después de unas horas de reposo se separan los cristales que reúnen las características siguientes, observados al microscopio: presentan por ambos lados una inclinación terminada en una punta chata, reuniéndose alrededor de un punto. Tienen un punto de fusión

de 97° C. pero las combinaciones puras se consideran entre los 98° C. y 99° C. diferenciándose de los cristales de exacetilmanita en que es tos cristalizan en forma de prismas rómbicos, con punto de fusión de 120° C.

Reacción G. Reiff. (Z. Untersuchung Lebensm. 1933 T.66 N° 4 pág. 404 - 408 de Chime et Industrie 1934 pág. 183 - 143 D.) - The Chemical Analysis of Foods and Food Products - By Morris B. Jacobs 1938 pág. 404. Se opera con 0,01 a 0,03 gramos de precipitado de dibenzalsorbita bien seco, se le agrega 0,9 centímetros cúbicos de agua y 0,3 centímetros cúbicos de acetona, se imprime un movimiento de rotación y se hacen caer gota a gota, rápidamente en la superficie del líquido 0,52 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico, densidad 1,84, se vuelve a imprimir un movimiento de rotación, luego se deja en reposo. Después de un tiempo aparece una coloración rojo amarilla, debido según Raffaelli a la formación de la dibenzal cetona. En presencia de dibenzalmanita no se obtiene coloración o un tinte ligeramente amarillo. Disponiendo de menor cantidad de precipitado de dibenzalsorbita se usa la mitad de las cantidades de reactivos.

Esta reacción, por ser simple y rápida, la adoptamos en lugar de la acetilación que exige mucho tiempo.

DATOS OBTENIDOS

Con el fin de apreciar el método, determinamos la sorbita, en sidras provenientes de manzanas del Delta, San Isidro y Sarandí, preparadas por nosotros.

Los datos obtenidos, para una misma muestra, se repiten dentro del error de experimentación. Idénticamente sucede con muestras acuosas y de vinos a los que se añaden cantidades conocidas de sorbita. En todos los casos el método nos acusó solamente el 33 % de la sorbita agregada, dato concordante con los obtenidos por otros investigadores. (W. Kraszewsky F. Pergamentowna y D. Blochowna, Pzemyst Chem. 18 - 144 6 (1934) según Chemical Abstracts 1935 6962).

Hemos trabajado con 90 muestras de vinos genuinos de distintas regiones del país. En dos de ellos se ha dado la presencia de la sorbita. Uno elaborado en el laboratorio de enología de la Facultad de Agronomía en Abril de 1937 con 67 kilogramos de uvas francesas, y otro de elaboración propia también con uvas francesas, de Abril de 1939.

En el primero, trabajando con 200 y 250 centímetros cúbicos encontramos sorbita en muy pequeña cantidad. Sobre 480 centímetros cúbicos de la misma muestra, pudimos asegurar la cantidad de 0,0353 gramos de dibenzalsorbita.

En el de elaboración propia, para 250 centímetros cúbicos acusó 0,020 gramos de dibenzalsorbita. Expresamos los datos en dibenzalsorbita, como lo hacen Ch. Schätzlein und E. Sailer cuyos resultados reproducimos, pudiendo observar, que tales cantidades de sorbita encontradas por primera vez en los vinos, son pequeñas. Ello no invalida el método de Werder para usarlo en la búsqueda de agregados de jugos de frutas que es sensible hasta un 10 %.

Datos de Ch. Schatzlein und E. Sailer

Año	Clase de vino	Cantidad de vino en cm ³ .	dibenzal-sorbita en mg.
1917	Neustadter Böhl Silvaner.....	600	40,9
1918	Neustadter Böhl Silvaner Riesling.....	500	57,1
1919	Neustadter Böhl Silvaner Riesling.....	500	31,3
1920	Neustadter Böhl Silvaner Riesling Courzelecht.....	450	100,8
1920	Neustadter Böhl Silvaner Riesling Gempfropft.....	470	136,1
1920	Oberlin 595.....	500	42,5
1926	Haarter Silvaner.....	540	27,4
1928	Haardter Aspen II Silvaner.....	520	65,8
1928	Haardter Aspen III Silvaner.....	400	48,0
1928	Haardter Mandelring Silvaner und Riesling	550	48,3

Datos obtenidos por nosotros

1937	Vino Tinto, uva francesa. Facultad de Agronomía.....	480	35,3
1939	Vino Tinto, uva francesa. Elaboración Propia.....	250	20,0

<u>Vinos</u>	<u>Nº Análisis</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Azúcar</u>	<u>Dibenzal sobre 200 cc.</u>	<u>Sorbita sobre 250 cc.</u>
Tinto Mendoza	204311	13,30	2,70	-.--	-.--
" "	204870	13,10	R.	-.--	-.--
" "	204473	13,00	2,10	-.--	-.--
" "	203930	13,20	6,80	-.--	-.--
" "	203661	12,80	R.	-.--	-.--
" "	204419	13,10	R.	-.--	-.--
" "	204963	12,40	R.	-.--	-.--

<u>Vinos</u>	<u>NºAnálisis</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Azúcar</u>	<u>Dibenzal sobre 200 cc.</u>	<u>Sorbita sobre 250 cc.</u>
Tinto Mendoza	204311	13,30	2,70	-.---	-.---
" "	202589	13,20	2,70	-.---	-.---
" "	205269	12,90	3,22	-.---	-.---
" "	203497	12,90	2,44	-.---	-.---
" "	403407	13,10	2,00	-.---	-.---
" "	204922	12,80	2,80	-.---	-.---
" "	205010	13,00	R.	-.---	-.---
" "	204542	12,20	48,00	-.---	-.---
" "	204990	13,00	R.	-.---	-.---
" "	199251	13,00	R.	-.---	-.---
" "	204497	13,10	R.	-.---	-.---
" "	205000	13,40	2,70	-.---	-.---
" "	204668	13,50	2,70	-.---	-.---
" "	206414	13,80	4,30	-.---	-.---
" "	206883	13,30	R.	-.---	-.---
" "	203517	13,10	R.	-.---	-.---
" "	202867	12,90	R.	-.---	-.---
" "	205826	13,10	R.	-.---	-.---
" "	203304	13,10	R.	-.---	-.---
" "	202093	13,00	R.	-.---	-.---
" "	204419	13,10	R.	-.---	-.---
" "	204554	12,80	R.	-.---	-.---
" "	205743	13,00	2,10	-.---	-.---
" "	196983	13,80	R.	-.---	-.---
" "	199987	13,00	1,80	-.---	-.---
" "	205360	12,60	R.	-.---	-.---
" "	205559	12,40	R.	-.---	-.---
" "	206205	13,10	R.	-.---	-.---
" "	205128	12,80	1,80	-.---	-.---
" "	204369	12,80	R.	-.---	-.---
" "	206004	13,00	3,95	-.---	-.---
" "	204865	13,60	R.	-.---	-.---
" "	205918	13,20	R.	-.---	-.---
" "	204249	12,00	R.	-.---	-.---

<u>Vinos</u>	<u>NºAnálisis</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Azúcar</u>	<u>Dibenzal sobre 200 cc.</u>	<u>Sorbita sobre 250 cc.</u>
Tinto Mendoza	205742	13,00	R.	-.---	-.---
" "	204407	13,00	2,20	-.---	-.---
" "	203499	12,90	R.	-.---	-.---
blanco "	204771	12,70	2,50	-.---	-.---
" "	196851	10,90	23,60	-.---	-.---
" "	179084	18,00	126,50	-.---	-.---
" "	205171	12,60	R.	-.---	-.---
" "	204662	13,50	13,50	-.---	-.---
" "	204552	11,60	R.	-.---	-.---
" San Juan	169020	14,40	36,30	-.---	-.---
" " "	169875	13,90	25,00	-.---	-.---
" " "	169999	14,50	28,16	-.---	-.---
" " "	166823	15,60	95,00	-.---	-.---
" " "	164762	15,60	94,00	-.---	-.---
" " "	167322	14,20	25,00	-.---	-.---
" " "	170147	14,20	24,00	-.---	-.---
" " "	171033	13,70	20,00	-.---	-.---
" " "	170152	13,90	25,00	-.---	-.---
" " "	170548	14,60	28,18	-.---	-.---
" " "	169424	15,80	95,97	-.---	-.---
" " "	170602	15,50	90,00	-.---	-.---
" " "	170002	15,00	1,90	-.---	-.---
" " "	170383	15,10	28,00	-.---	-.---
" " "	171995	14,70	25,05	-.---	-.---
" " "	172546	14,50	35,00	-.---	-.---
" " "	170239	15,80	90,00	-.---	-.---
tinto San Rafael	2779	12,50	R.	-.---	-.---
" " "	2880	13,40	R.	-.---	-.---
" " "	3042	13,30	R.	-.---	-.---
" " "	3163	13,30	R.	-.---	-.---
" " "	3366	12,90	R.	-.---	-.---
" " "	3398	13,30	7,20	-.---	-.---
blanco Catamarca	2396	14,50	26,44	-.---	-.---

<u>Vinos</u>	<u>Alcohol</u>	<u>Azúcar</u>	<u>Dibenzal sobre 200 cc.</u>	<u>Sorbita sobre 250 cc.</u>
Colonia tinto Caroya	10,20	R.	-.---	-.---
Vino tinto - Sarandí	6,40	R.	-.---	-.---
" " - "	8,70	R.	-.---	-.---
" " - "	8,20	R.	-.---	-.---
" " - Berñal	10,00	R.	-.---	-.---
" " - Escobar	11,20	R.	-.---	-.---
" " - Colonia Tirolesa	10,40	R.	-.---	-.---
" blanco - Villa de Soto	12,80	9,20	-.---	-.---
" tinto - Córdoba	13,10	R.	-.---	-.---
" " - Florencio Varela	10,40	R.	-.---	-.---
" " - La Plata	8,70	R.	-.---	-.---

S I D R A S

Sidra proveniente de San Isidro:	sobre 100 cc.	0,1809 g.
" " " manzanas del Delta:	sobre 100 cc.	0,1925 g.
" " " " de Sarandí	" 100 "	0,1689 "
" " " " " "	" 100 "	0,1459 "

=====O=====

METODO DE WERDER

A cada muestra de vino le agregamos 182 mg. de sorbita.

Nº de análisis		dibenzal sorbita en mg.	% de sorbita recuperada.	
Vino tinto	Mendoza	201.983	64.0	32.53
"	"	198.505	63.0	32.02
"	S.Juan	163.407	65.0	33.04
"	"	157.208	65.5	33.29
"	Catamarca	1.673	65.0	33.04
"	Mendoza	204.249	64.9	32.99
"	blanco S.Juan	166.823	62.0	31.57
"	"	162.468	65.0	33.04

Método de Rappaport Reifer

100 mg. de sorbita por litro de vino blanco San Juan.

Nº de análisis 162.468

c.c. de vino	mg. de sorbita contenida	mg. de sorbita encontrada	
		Sol.ácida	Sol.alcalina
5	0.5	0.518	0.522
3	0.3	0.316	0.321
2	0.2	0.216	0.320

100 mg. de sorbita por litro de vino tinto Mendoza Nº de análisis 199.152

c.c.de vino	mg. de sorbita contenida	mg. de sorbita encontrada	
		Sol.ácida	Sol. alcalina
5	0.5	0.517	0.523
3	0.3	0.319	0.326
2	0.2	0.218	0.223

100 mg. de sorbita por litro de sidra preparada por nosotros.

c.c. de vino	mg. de sorbita contenida	mg. de sorbita encontrada	
		Sol.ácida	Sol. alcalina
5	0.5	0.512	0.515
3	0.3	0.315	0.319
2	0.2	0.213	0.216

Método de Schulz y Tollens

Vinos		Sorbita agregada en gr.	Triformal sorbita en gr.	Sorbita en gr.	% de sorbita encontrada.
Tinto M.	201.983	1	---	---	---
" M.	201.983	2	---	---	---
" M.	201.983	3	---	---	---
" S.J.	163.407	5	0.898	0.750	15%
" " "	157.208	10	1.7	1.419	14.19
" Ca.	1.673	10	1.87	1.539	15.39
" M.	204.249	10	1.81	1.504	15.04
bl. S.J.	166.823	10	1.73	1.445	14.45
" " "	166.823	10	1.84	1.536	15.36
" " "	162.468	10	1.90	1.586	15.86

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

- 1º.- Solamente en dos vinos, de los noventa analizados, encontramos pequeñas cantidades de sorbita.
- 2º.- El Método del Doctor Werder, con las variantes de David Raffaelli y la reacción cromática de G. Reiff, adoptada en las determinaciones de la sorbita en los vinos, fué el que mejores resultados nos dió.
- 3º.- Considerando que el rendimiento obtenido es tan solo del 33 % y que en dos vinos se ha dado la presencia de la sorbita, no puede afirmarse que los demás carezcan de ella.

===== o =====

A P E N D I C E

Ya hemos dicho, que hasta el año 1935 se creía que los vinos de uvas no contenían sorbita y el encontrarla en los mismos indicaba el agregado de jugo de frutas de la familia de las rosáceas.

Distintos autores estudiaron la forma, de poder caracterizar la sorbita, para poder revelar su presencia en los vinos de uvas, y poner así, de manifiesto, el agregado de jugo de frutas.

A pesar de haberse encontrado sorbita en los jugos de uvas, esos métodos no han perdido valor, pues la cantidad hallada, es extremadamente pequeña, y no da lugar a creer en el agregado de jugo de frutas.

El Dr. Neoral, se basa en un procedimiento biológico, para descubrir el agregado de jugo de frutas, en los vinos de uvas. Aprovecha la diferencia de constitución, entre las albúminas de fruta y las de uvas. Acusa como el de Werder un agregado de un 10 % de jugo de frutas pero lo aventaja con resultados más satisfactorios, tratándose de jugos de arándanos, grosellas, etc., que el método de Werder no valora debidamente. (Bull. de l'Ac. Tchecoslov. d'Agr. 2 febrero 1930 - de Annales des Falsifications et des Fraudes 1930 - pág. 305)

Las Fals. de Neoral

===== o =====

B I B L I O G R A F I A

- Bousseingault (Comptes - Rendus Academie des Sciences T. 74 (1872) pág 329 de Annales des Falsifications et des Fraudes (1930) N° 254 pág.79.
- Vincent y Delachanal (Comptes Rendus Academie des Sciences, T. 108(1889 pág. 354, de Annales des Falsifications et des Fraudes (1930) N° 254 pág 79.
- C.Zach - Annales des Falsifications et des Fraudes (1929) T.22 pág.261.
- J.Werder - Annales des Falsifications et des Fraudes (1929) T.22 pág.260
- C.F. Muttelet - Annales des Falsifications et des Fraudes (1930) T.264 pág. 603.
- W. Kraszewsky y R. Junelowiczona Prezemysl. Chem. 21 - 308 - 10 (1937) de Chimie et Industrie 1938 - 1 - 139 - 107 D.
- J.Jeanprêtre Mitt. Lebensmitt. Hyg. 1937 T.28 N° 12 pág. 87 - 91 de Chimie et Industrie 1937 - 4 - 775 - 587 D.
- E.Vogt. Z. Untersuchung Lebensm. 1935 - T.69 - N° 6 de Chimie et Industrie 1936 - 5 - 1180 - 836 D.
- G. Reif - (Z. Untersuchung Lebensm. 1933 T.66 N° 4 pág. 404-408 de Chimie et Industrie 1934 pág. 183 - 143 D.) - The Chemical Analysis of Foods and Food Products - By Morris B. Jacobs 1938 pág. 404.
- O. von Heide, W. Zeisset - Zeitschrift Untersuchung Lebensmittels - 193 pág. 383.
- Ch. Schätzlein y E. Sailer - Zeitschrift Untersuchung Lebensmittels 1935 pág. 484.
- Rappaport; I. Reifer y Weinmann - Mikrochimica Acta - Nov.12 - 1937 - pág. 290.
- Die Chemie des Mostes und Weines - W. Seifert 1938 - pág. 327.
- Die Chemie des Mostes und Weines - W. Seifert 1938 - pág. 268.
- Schulz y Tollens - (Ber.27 - 1892 - 1897) The Journal of the American Chemical Society 1934 - pág. 1756.
- Speier - (Ber. 28 - 2351 - 1895 de The Journal of the American Chemical Society 1934. - pág. 1756.
- W. Kraszewsky - F. Pergamentowna y D. Blochowna. Prezemyst Chem. 18-144 6 (1934) de Chemical Abstracts 1935 - 69 - 66² .
- K. Neoral - Bull de l'Ac. Tchecoslov. d'Agr. 2 febrero 1930 de Annales des Falsifications et des Fraudes 1930 - pág. 305.