

El análisis polarográfico y su aplicación en los vinos

por el Profesor Dr. D. GUILLERMO DE BENAVENT CAMPS
De la Real Academia de Farmacia de Madrid

EN el terreno de la fisiología, la física y la química aisladamente, poco esclarecieron en los mecanismos íntimos de los fenómenos vitales. La fusión de estas dos ciencias, la química con sus empirismos, y la física con sus razonamientos y sus leyes, constituye la nueva ciencia que abrió el ancho camino que viene guiando a los investigadores por los oscuros senderos de la biología, afianzando en el terreno de la investigación el criterio físico-químico, que en lo que va de siglo tan óptimos frutos está cosechando en bien de la humanidad.

Y si tan excelentes resultados obtienen los biólogos, no es menor el resultado alcanzado en la práctica industrial. La Química analítica va adquiriendo sorprendentes avances, ya que a diario se plantean nuevos problemas que la físico-química va resolviendo.

Cuando la metalurgia descubrió y fabricó normalmente nuevas y valiosas aleaciones que contenían además de los metales corrientes, otros menos frecuentes como W., Mo. y V., no se conocían métodos analíticos que sirvieran fielmente al control analítico.

La acertada orientación de los investigadores, ha resuelto cumplidamente estos nuevos problemas planteados a la química analítica.

Los métodos y procedimientos antiguos y clásicos se van derrumbando, faltos de base, cual castillo de naipes, dando paso a los contundentes resultados obtenidos con los análisis, espectral, electroanálisis, micro-análisis y demás procedimientos físico-químicos. La colorimetría y cromatografía van desempeñando un papel importantísimo; el análisis conductiométrico gana a diario más partidarios y hoy se habla de él como de cosa corriente y estatuída, tomando firme asiento en los laboratorios, los análisis potenciométricos (difografía y polarografía).

Concretaremos nuestra misión a destacar la importancia de esta última rama del análisis que va rebasando los estrechos límites a que se le tenía sujeto en un principio, así como su aplicación en el análisis de los vinos.

Ya no son únicamente los análisis clínicos e industriales, los únicos que absorben la atención de los hombres de ciencia aplicando dichos métodos a los estudios biológicos, microbiológicos, fisiológicos y metalúrgicos. La Agricultura absorbe en gran parte esta atención, ya sea en el análisis de las tierras (estudio y condicionamiento de los terrenos), industrias a base de fermentaciones (vinos, vinagres y cervezas), en el control de la leche y sus derivados, en el proceso de la panificación de las harinas (propiedades plásticas de las pastas), refinerías de azúcar, en la química de los aceites, de los alimentos, piscicultura, etc....; sí que también, en las industrias: textil, de los curtidos, del papel, tintorería, en la fotografía, explosivos, análisis toxicológico, esterilización de las aguas, química de los coloides, farmacia (medicamentos), etc....

En todas partes los valores de pH y rH, hacen su aparición, dando una idea clara de los fenómenos de transformación.

La reacción de pH *actual* explica la intensidad de las reacciones sentando dos premisas indispensables para definir la reacción de los cuerpos: su condición de electrolito y que en la disociación molecular se hallen H^+ (para los ácidos) u OH^- (para los álcalis), fijando un criterio científico concluyente que explica los fenómenos de acidez y alcalinidad con hechos experimentales e irrefutables que, por ser de todos conocidos, omitimos su exposición. Mas no podemos pasar por alto destacar que la teoría electrónica nos ha conducido a la interpretación de la neutralización, por titular los elementos libres (iones) en lo que rinde una nueva cantidad de los mismos procedentes de las moléculas, y cómo se mantiene constante la reacción cuantitativa de los iones libres a moléculas enteras, pudiendo de una manera teórica conocer todos los valores cuantitativos de una reacción: con una reacción total por titulación, reacción actual por su alfa (conductibilidad) y su reacción potencial por su diferencia entre la reacción total y la actual.

Así se explica en biología que el pH en la sangre, es una constante que oscila entre los estrechos límites de 7,3 y 7,4, y que sólo son soportables con un estado normal estas pequeñas oscilaciones, que en caso de enfermedad pueden llegar muy rara vez a separarse en un sentido del 7 y en otro del 8, comprometiendo una ligera variación de

esta constante, la vida de los seres, ya que la vida fuera de ellos no es posible, demostrando no sólo cuán extraordinaria es la sensibilidad de la vida sí que también la importancia de la reacción actual.

Hermanado con el pH, tiene gran importancia por sus múltiples aplicaciones el potencial rH en las oxidaciones orgánicas, ya que los fenómenos de oxidación y reducción han perdido el pobre concepto que de los mismos tenían los químicos de antaño «ganar y perder oxígeno», para alcanzar el concepto electrónico de la entrada o pérdida de valencias negativas.

Los fenómenos de oxidación y reducción son simples intercambios de electrones que dan lugar a los sistemas llamados óxido-reductores, porque acopladamente se producen ambos fenómenos en el sentido que la pérdida de un electrón (oxidación) presupone la ganancia del mismo por el sistema más inmediato (reducción), llegando a la simplicidad físico-química de definir la oxidación como la pérdida de electrones negativos, y la reducción, por ganancia de electrones negativos.

Reacción que explica los fenómenos de metabolismo de los seres vivos, existiendo un paralelismo muy grande entre los valores del pH y rH, en su misión de condicionar la vida entre unos límites estrechos, llamados de *detensión*, quedando la vida sometida entre dichas constantes.

Los bacteriólogos, muchos años antes del conocimiento del rH, clasificaban los microorganismos bacterianos en tres grupos:

- a) Aerobios estrictos (fase oxidativa).
- b) Anaerobios facultativos.
- c) Anaerobios estrictos (fase anaxibiótica).

Pasteur, al definir la vida anaerobia, pudo concretar dos tipos de vida, que clasificó en oxidásicos y fermentativos, lo que dió lugar a una amplitud de ideas en el campo de la bacteriología cuyos fenómenos hoy se definen en valores numéricos, ya que se trata de organismos vivos con distintos rH de *detensión* y por lo tanto con distintos óptimos.

Así han podido clasificar las bacterias según tres grupos, diciendo que los estrictos aerobios tienen valores rH de *detensión* entre 21 y 7; los anaerobios entre 0 y 12, y fácil es acoplar los facultativos entre ambos.

Se pueden así establecer escalas de gran interés biológico, existiendo una estrecha relación entre el potencial de óxido-reducción en los fenómenos biológicos, entre ellos el crecimiento y las fermentaciones, llegando Wunser, después de recordar la expresión de Kluyver y Donker que «la respiración es una fermentación derivada por el

oxígeno». Todo lo cual nos da a entender que aunque estamos lejos de encontrarnos al final de nuestro viaje en la interpretación de los fenómenos bioquímicos, nos facilita el medio de comprender aquellos que permanecían oscuros a nuestro intelecto y que tan útiles han de sernos para explicar los procesos fermentativos de los vinos, y las transformaciones que sufren los caldos.

Técnica

Las volumetrías potenciométricas, como todos los métodos físico-químicos de análisis, utilizan una constante física para seguir la marcha de una reacción química.

La reacción química se produce durante la valoración de la disolución que se investiga del modo corriente en las volumetrías vulgares; durante el curso de la valoración ocurre una variación de la concentración de los componentes de la disolución ya estando los aniones y los cationes solos o juntos, variación que se pone de manifiesto de un modo especial, midiendo ciertas variaciones de potencial ligadas a las variaciones de concentración.

Las consideraciones en la marcha de la operación marcan las relaciones fundamentales entre concentración y potencial y el «salto de potencial» indica el punto de equivalencia, lo que se manifiesta teniendo en cuenta las condiciones especiales de los electrodos empleados, «electrodos indicadores», en los aparatos especiales de medida.

El empleo de los métodos potenciométricos en la química analítica es cada día más indispensable en todos aquellos casos en que tienen que valorarse disoluciones coloreadas por ciertas impurezas o por componentes que impiden ver el viraje de los indicadores, o sencillamente cuando éstos faltan para una reacción determinada, lo que nos obliga en todo caso a acudir a separaciones largas y engorrosas que no sólo hacen perder tiempo, sino que nos inducen muchas de las veces a erróneos resultados.

La gran ventaja de los métodos potenciométricos estriba principalmente en la determinación de uno o de varios de los componentes de una disolución, directamente, en presencia de cualquier otro que los acompañe, y sin separaciones previas.

Es necesario conocer el mecanismo de la operación pues, según el grado mayor o menor de dilución, la descomposición en iones, es decir su *disociación electrolítica*, es más o menos intensa. Se observa

que la conductibilidad molecular varía según el grado de dilución, en que la molécula-gramo deja pasar más fácilmente la electricidad a medida que se encuentra repartida en mayor espacio de líquido; y como las moléculas no conducen la electricidad, sino los *iones* en que se dividen, el aumento de conductibilidad molecular corresponde a un fraccionamiento mayor en *iones*.

A medida que va aumentando la dilución, llega un instante en que la conductibilidad molecular no crece, lo que demuestra que la disociación electrolítica es completa, pudiendo establecerse, como anteriormente indicamos, la relación entre el grado de conductibilidad de una disolución y el grado de disociación de las moléculas.

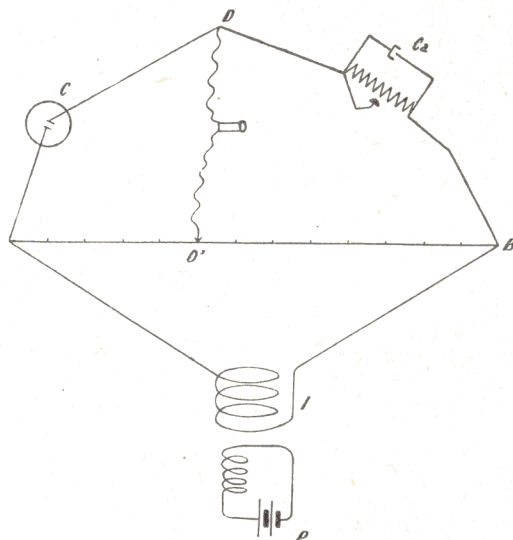


Fig. 1

Puente de Wheatstone

Método de Kohlrausch para determinar la conductibilidad de los electrolitos

Es debido a Poggendorff el conocimiento del método potenciométrico, llamado de compensación, partiendo del concepto ya conocido de potencial eléctrico, cuya unidad es el voltio. Interesa en gran manera por sus aplicaciones prácticas determinar la diferencia de potencial que existe entre los polos de una pila o en general de un sistema que puede dar origen a una corriente eléctrica.

El aparato empleado en este caso es el clásico puente de Wheights-

tone cuyos primeros ensayos se llevaron a cabo en la preparación del agua pura, operación muy difícil realizada por Kohlrausch y Haydweiller, hoy día aplicado a un sin número de experiencias que demuestran su innegable utilidad en el análisis químico y el porvenir que se puede esperar de este género de trabajos.

A Michaelis en su tratado «Praktikum der Physikalischen Chemie» debemos la explicación detallada del aparato hasta hoy día empleado en la determinación de los potenciales, y por lo tanto en el de la concentración de los iones de Hidrógeno. Con todo el lujo de detalles nos son reproducidos en los tratados de Técnica-Física de J. Casares y Clavera (figura n.º 1) y a ellos han de referirse cuantos deseen iniciarse en estos trabajos.

P, es la fuente de energía eléctrica: un acumulador que por medio del carrete de inducción I, transforma la corriente en alterna; AB, es un hilo de platino de resistencia uniforme en toda su longitud y graduado en miligramos; R, es una caja de resistencia; Ca, es un condensador de aire dispuesto para compensar las variaciones de la capacidad de la célula de conductibilidad C; DD', es un circuito detector con un teléfono T, y en contacto D', deslizable a lo largo del hilo de platino AB. Cuando la resistencia (x) entre los dos electrodos de la célula C guarda con respecto a la resistencia R la misma relación que las resistencias o longitudes AB' a D'B, no se oirá ruido alguno por el teléfono (1); en este caso podemos establecer:

$$\frac{x}{D'B} = \frac{R}{AD'}; x = R \frac{D'B}{AD'}$$

Otro aparato muy cómodo y apropiado es el de Hellige, cuya exposición omitimos para no alargar este capítulo, ya que además, las casas constructoras cuidan de la exposición detallada que se acompaña a los aparatos, y no se aparta su manejo, del fundamento del anteriormente descrito.

Casares y Clavera reseñan el acumulador o sistema de pilas que da origen a la corriente principal, el puente, el elemento normal de cadmio, el electrómetro capilar, con todas las precauciones que exige su manejo; la llave de contactos, su manera de operar, la medida de la concentración de los iones de hidrógeno; significación del signo pH, expresión de la energía ácida (que debemos al genial Sørensen) que

(1) En los aparatos modernos, se ha substituído el teléfono por un galvanómetro.

tiene como valor el logaritmo inverso de las concentraciones en iones hidrógenos; las fórmulas de Nernst, así como el empleo del electrodo de cloruro mercurioso.

Todos cuantos aparatos hasta hoy hemos conocido, fundamentan la determinación potenciométrica en una observación puramente objetiva, de apreciación variable para cada operador. Para obviar este defecto, E. Leibold's Nachfolgen A.-C. de Berlín, han creado un nuevo tipo de aparato potenciométrico «Polarographe» que desestima el empleo de las desviaciones ópticas con galvanómetros, tan factible a errores de interpretación por un polarograma (registro fotográfico de la gráfica).

El polarógrafo ha sido estudiado para efectuar el análisis por el método electrolítico, obteniendo un registro automático cualitativo y cuantitativo de los iones en las soluciones objeto de análisis.

El aparato permite analizar soluciones simples y complejas. Permite para estas últimas determinar cada uno de los componentes que pueden ser reducidos electrolíticamente.

Las ventajas esenciales de este método son las siguientes:

- 1.º *Tiempo del análisis relativamente corto* (de 5 a 10 minutos).
- 2.º *Permite operar en cantidades muy pequeñas* (0.1 cc. es suficiente cantidad de la solución a analizar).
- 3.º *Se puede operar en soluciones diluídas hasta concentraciones 10^{-7} de la solución normal.*
- 4.º *Permite repetir con la frecuencia que se desee el análisis, tanto como el estado químico de la solución lo permita.* En efecto, la pérdida de la substancia en el curso del análisis es casi nula.

Este método tiene un interés especial cuando se trata de operar en substancias de gran valor o cuando se está obligado a operar en cantidades muy pequeñas, caso muy general en las investigaciones médico-legales, fisiológicas y biológicas.

Bajo el punto de vista del control tiene este método una capital importancia, tanto que anula todos los conocidos hasta hoy día y por esto lo recomendamos con especial interés para el análisis de las bebidas alcohólicas, especialmente en el de los vinos cuyos trabajos son por hoy inéditos, ya que permite conservar no solamente el trazo (la gráfica) de los resultados obtenidos, sí que también sacar copias de la operación original. Por este motivo consignaremos con todo detalle el «Polarographe».

Principio del análisis polarográfico y funcionamiento del polarógrafo

La solución normal de la substancia a estudiar se diluye a una concentración de 10^{-2} a 10^{-3} , la que se coloca en el vaso de electroanálisis A. En este vaso descansa un lecho de mercurio que sirve de ánodo.

En el electrolito se sumerge un tubo capilar por el que cae gota

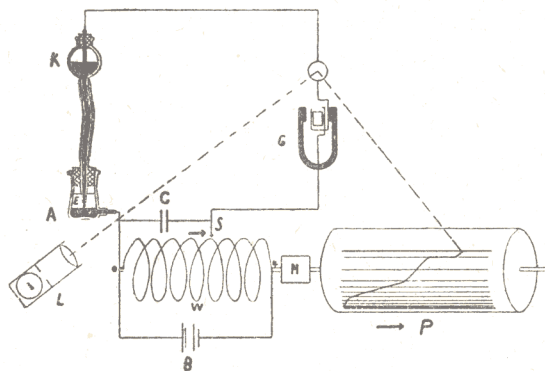


Fig. 2

Polarógrafo E. Leybold's

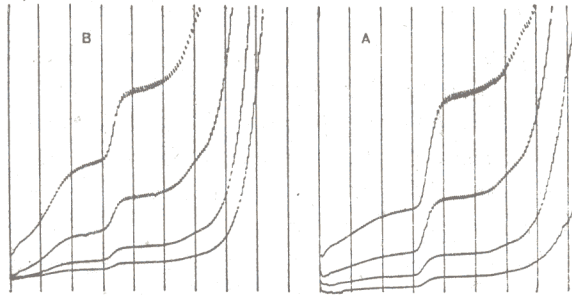
a gota mercurio, a intervalos regulares de 4 a 5 segundos. Estas pequeñas gotas sirven de cátodo K; por medio de este artificio el cátodo se encuentra constantemente renovado a intervalos regulares, lo que permite eliminar el fenómeno de la polarización, tan engorroso en las reacciones electrolíticas.

Se aplica a los electrodos del vaso de electrolisis una tensión creciente, cuyo valor es aumentado automáticamente durante la operación.

La tensión aplicada varía entre 0,2 a 4 voltios.

Se utiliza como manantial de corriente un acumulador que alimenta los electrodos por intermedio de una resistencia potenciométrica W, que es transportada al contacto S por un motor eléctrico M (en la práctica el hilo del potenciómetro no es rectilíneo, va arrollado sobre un tambor). Un galvanómetro de cuadro móvil y con espejo se halla intercalado en el circuito: K-S-O-A. La lámpara L sirve para iluminar el galvanómetro G, cuya luz se refleja sobre el registrador fotográfico P sobre el cual se registra el polarograma. El tambor registrador P es movido solidariamente por el contacto S en el

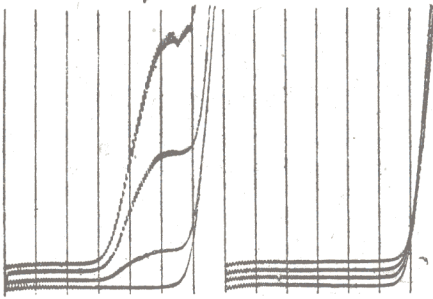
Acido benzoico



Determinación del ácido benzoico en el mosto dulce

A: Mosto dulce puro.
B: Mosto dulce con ácido benzoico

Cetosa



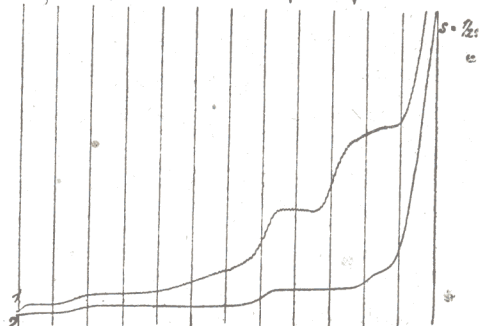
Distinción entre la fructuosa (cetosa) y glucosa (aldosa)

Izquierda: 10 cm.³ 0.02 n LiCl + 0.3; 1; 2 cm.³ de solución de fructuosa al 1%
Derecha: 10 cm.³ de 2.02 n LiCl + 0.3; 1; 2 cm.³ de solución de glucosa al 1%

Oxígeno

Peróxido

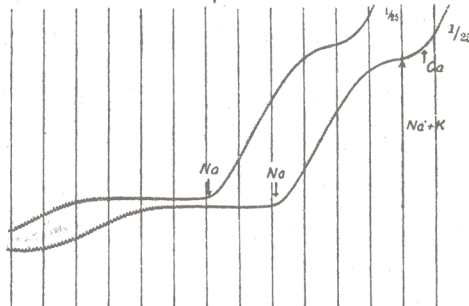
Alcohol vínico



Determinación de la pureza de un éter:

Curva 1) Éter comercial conteniendo 0.01 n LiOH
Curva 2) dto. no procedente del éter destilado
Los puntos de inflexión de la curva indican el título en oxígeno, peróxido y alcohol vínico concentración 1/25

Na



Determinación de la alcalinidad de un suero

(Solución a 1/2 % de suero humano)
Curva repetida una vez

Fig. 3

sentido de la ordenada. Si el vaso de la electrólisis no está sometido a la acción de la corriente, el trazo se desplaza siguiendo una línea paralela a la ordenada. Si por el contrario la corriente atraviesa el vaso electrolítico, cuando el electrolito contiene iones reductibles, la corriente comienza a pasar desde que el potencial crítico de reducción de un ion determinado es separado. Esta corriente es proporcional a la concentración de los iones en cuestión, y produce una desviación proporcional del galvanómetro en el sentido de las abscisas del diagrama. Un dispositivo ingenioso permite registrar simultáneamente sobre P la tensión aplicada al momento del registro.

Cada cuerpo posee una tensión crítica característica, en la cual se produce la reducción electrolítica. Cuando la tensión electrolítica aplicada a la solución es aumentada progresivamente de una manera continua, se identifican con este aparato con comodidad, los iones reductibles por incremento de la intensidad de la corriente, que se produce cuando se excede el potencial crítico de reducción de dichos iones. La posición del punto de inflexión inicial permite identificar el cuerpo.

El valor del inflexionamiento permite la determinación cuantitativa.

El polarógrafo registra automáticamente la huella de la curva de corriente en función del voltaje aplicado a los electrodos de la cuba electrolítica. Estos registros constituyen el polarograma.

Tiene sus aplicaciones en las investigaciones científicas y el control de fabricación en todos los ramos de la Química (inorgánica, orgánica, electroquímica, físico-química). Al mismo tiempo rinde servicios apreciables en el terreno de la Química en los casos consignados al estudiar el potenciómetro de Poggendorff.

Acompañamos algunos polarogramas relativos a diversos medios de aplicación (pág. 251, fig. 3).

Como podemos observar, se han aplicado polarogramas en la determinación del ácido benzoico en el mosto dulce.

Análisis potenciométrico aplicado a los vinos

Data de pocos años la aplicación del criterio físico-químico a los vinos y a los enólogos franceses y muy especialmente a los italianos debemos los profundos estudios sobre dicha materia.

En España despierta vivo interés y a los Profesores Marcilla, C. Oliveras, Mestre, Campllonch, Guitart y a tantos otros que ponen

a contribución sus actividades y competencia en esta rama tan importante de la Agricultura, también debemos de estimar los excelentes resultados que redundan en pro de la Agricultura Patria.

El conocimiento del pH y rH resulta hoy día sobradamente familiar para todos cuantos se dedican a la química enológica, pues debido al mismo se han desentrañado los oscuros y complejos procesos de la fermentación alcohólica, la formación del bouquet en los vinos añejos corregidos, los enturbiamientos blanco, férrico, cuproso, etcétera, así como el concepto de la acidez, de la coagulación y tantas otras cuestiones que hondamente preocupan a cuantos laboran caldos.

Hasta que no llegó el conocimiento del pH se entendió que la acidez de los vinos no era otra cosa que la acidez molecular o titrimétrica de todos los ácidos contenidos en el vino, reducidos a una Unidad (expresada en ácido sulfúrico o tartárico). El pH nos dió el valor real o energía ácida, siendo considerada la titrimetría como medida de cantidad y la ionimetría, de actividad.

I. Campllonch en un brillante trabajo «Clarificaciones difíciles» (Bol. del Instituto de Investigaciones Agronómicas, 1935), explica con hechos, fruto de unas experiencias que corroboran nuestro criterio, la aplicación del pH en el proceso de clarificación de los vinos. Parte del concepto químico-coloidal de las gelatinas, que no son otra cosa que coloides de signo positivo, y el tanino como elemento de carga negativa, y así se explica el proceso de atracción productor de la floculación, para la cual no es indiferente la acidez real del medio, cuyo óptimo según Michaelis corresponde a un $\text{pH}=4,7$.

Teniendo en cuenta que un pH bajo es causa de mala floculación, que puede llegar a ser nula cuando alcanza $\text{pH}=2$, demuestra la importancia de esta determinación, siendo peor la floculación cuanto menor es el pH y por lo tanto cuanto mayor es la acidez.

La conclusión de Campllonch es la siguiente: «Si mediante la adición de un neutralizante disminuye la acidez del vino, su pH aumentaría y el vino a ensayar se hallaría en mejores condiciones para que la floculación del clarificante se produjera; en consecuencia, disminuiría la proporción del ácido málico, factor también de enturbiamiento, y el aumento de pH daría lugar por otra parte a la coagulación de las materias pécticas con la albúmina». Prepara unos lotes de vinos clarificados en 24 p. de gelatina y 20 p. de tanino por hectolitro, empleando el carbonato cálcico como neutralizante.

En la desacidificación, parte de los ácidos orgánicos son elimina-

dos por insolubilización de las sales formadas, sin precipitación, proporcionalmente a su energía y a su masa, resultando una concentración de iones hidrógeno muy disminuída y en consecuencia un aumento del pH; y así con una neutralización parcial de los ácidos con carbonato cálcico puro alcanzaba el punto óptimo $\text{pH}=4$, lo que permitía una buena conservación del vino.

También ofrece gran interés el empleo del pH en la evolución de las sustancias nitrogenadas en el mosto de fermentación (véase C. Mestre y A. Mestre en Bol. del Instituto de Investigaciones Agronómicas, 1935).

Al estudiar el poder fermentativo de la levadura vemos que se alcanza absoluta y perfecta estabilidad con un pH de 3,8 a 4: Según el Profesor Aug. Fernbach, padre de esta noción científica, se mantiene constante el pH durante el proceso de la fermentación, ya sea por la levadura natural o por levaduras comerciales.

En las melazas, el ácido no solamente neutraliza la cal en suspensión, sino que ejerce una acción depuradora sobre los coloides provocando un medio ácido necesario para la levadura, mas ello provoca una degradación de proteínas, al mismo tiempo que una combinación que se completa de las sales orgánicas de las otras materias que se forman en el proceso de la fermentación. Este trabajo, en suma, no hace más que favorecer el poder tampón del medio para la buena marcha de la operación. Así seguiríamos señalando soluciones de importantes problemas, muchos de ellos resueltos y otros en vías de realización, gracias al análisis potenciométrico y al concepto del valor pH.

Potencial óxido-reductor rH

El potencial óxido-reductor rH resulta ser un útil auxiliar al estudiar el proceso de la fermentación alcohólica de los azúcares y los mostos, pues actúa de control que fija el punto óptimo óxido-reductor en la actividad de las diastasas y en el desarrollo de las levaduras y fermentos.

En la vinificación se plantea este problema como papel importante de oxidación, ya sea por el oxígeno del aire, ya por otro agente oxidante en la formación del «bouquet» de los vinos añejos.

El «bouquet» es de naturaleza muy compleja obedeciendo a orígenes diferentes. Uno llamado «bouquet preformado» debido a sustancias olorosas mal conocidas contenidas en la rapa, película o pulpa de la vid, designadas con el nombre de éteres enánticos, otro llamado

«bouquet por la influencia del tiempo» que obedece a modificaciones de orden químico.

Se observa que el mejor gusto no corresponde ni al estado totalmente oxidante, ni al totalmente reductor; es un punto de equilibrio.

Para el descubrimiento y establecimiento seguro de este punto, empleamos la valoración electrométrica, siendo Geloso quien ha dado una clara interpretación de los procesos complejos que tienen lugar en este fenómeno.

Después de los estudios de este autor, dos sistemas de óxido-reducción en equilibrio han podido ser caracterizados en los vinos.

Un primer sistema tiene un potencial normal $E_H = 0,115$ voltios y un $pH = 9$ a la temperatura de $20^\circ C$; quedando expresado en la ecuación:



reacción muy rápida que cede su hidrógeno a diversos cuerpos, entre ellos al oxígeno molecular.

Un segundo sistema, en el que el potencial normal será:

$E_H = -0,160$ voltios con un $pH = 9$ a la temperatura de $20^\circ C$, que se expresa por la ecuación:



de reacción lenta y que se encuentra reducida hasta encontrarse en presencia de otro sistema que pueda oxidarlo.

Estos dos sistemas son idénticos con los que se desarrollarían espontáneamente en una solución de glúcidos abandonada al abrigo del oxígeno.

La naturaleza de esta reacción no es muy clara, pero es probable que G_1 sea una forma enólica de los glúcidos que se separan ya sea por su presencia, ya sea por un estado. G_1 y G' determinan un punto particular del vino; pero pueden además obrar imponiendo un potencial que determine el estado de otras sustancias.

La experiencia enseña que es necesario permitan a los sistemas G_1 y G' desarrollarse anteriormente al estado reducido, sea por un prolongado envejecimiento al abrigo del oxígeno, sea por un procedimiento apropiado de azufrado, haciendo actuar más tarde y en frío una determinada cantidad de oxígeno en relación siempre de la cantidad de sustancia G_1 . Este oxígeno modificará parte de G_1 , lo suficiente para que G' quede reducido.

Es necesario buscar entre las sustancias que entran o pueden entrar en la composición de los vinos, cuáles son las que se encuen-

tran en equilibrio óxido-reductor y estudiarlas separadamente y en relación con los diversos aspectos de la cuestión.

Es también de gran interés el estudio de las reacciones de equilibrio del hierro en los vinos, «enturbiamientos férricos».

El enturbiamiento está en relación directa con el equilibrio $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$ que se traduce en un simple fenómeno de oxidación.

Dicho equilibrio es una forma de oxidación tanto más dominante sobre la forma reducida, cuanto más elevado es el pH.

A pH=2,8 dichas cantidades de acidez real modifican notablemente la proporción del ion Fe^{+++} por reducirse a Fe total y lo hace pasar de 54 a 71 %, pasando de pH=2,8 a pH=3, variando con la naturaleza del ácido.

El enturbiamiento cuproso o enturbiamiento por reducción, que se manifiesta en los vinos blancos de Burdeos en botellas, siguen leyes semejantes y desaparece por oxidación.

Diversos procedimientos han sido preconizados y siempre el control rH permite llegar al conocimiento de los enturbiamientos.

El potencial óxido-reductor se halla íntimamente relacionado con el estado de conservación de los vinos. Dicho rH normal de los vinos en equilibrio con el aire varía de 18 a 21; sin embargo, los vinos encerrados herméticamente en los recipientes, pueden descender hasta 10.

La oxidación normal se produce en el aire; artificialmente el dicromato produce los mismos efectos.

El efecto inverso es obtenido con el anhídrido sulfuroso a la dosis de 0,20 a 0,40 mg. por litro de vino que favorece una ligera disminución del rH, siendo más activo aún el hidrosulfito sódico.

Podríamos seguir estudiando los diversos enturbiamientos «cases»: blanca o enturbiamiento fosfato-férrico, y la azul demostrando la importancia de los ácidos, etc., pero consultando a Ribereau-Gayon, L. Ventre, L. Cassale y a L. Moreau y E. Vinet, podemos deducir sabias enseñanzas llegando a la conclusión que el factor dominante en ello es la acidez real o pH, que su elevación se ofrece al enturbiamiento, que a un pH=4 los enturbiamientos son imposibles y que en los medios simples conteniendo tanino o ácido fosfórico el enturbiamiento obtenido es máximo a pH=3.

Nuestra labor ha sido de mera exposición de hechos y el camino a seguir para todos los que se inician en los estudios enológicos que han de desembocar forzosamente en los métodos de análisis poten-

ciométricos, aplicando los valores de pH y rH para fijar el criterio científico que explique los fenómenos que se realizan en los complejos procesos de la vinificación.

Teniendo en cuenta dejar a un lado todos los aparatos potenciométricos empleados hasta hoy día, para dar entrada al Polarógrafo de E. Leybold's que tantas ventajas ha de redundar por los motivos que llevamos expuestos en estas páginas.

BIBLIOGRAFIA

- König.—Chemie der neusdelichen Nahrungs und genussmittel.
 Dutoit et Duboux.—L'analyse des vins par volumétrie Physico-Chimique.
 Michaelis.—Praktikum der Physikalischen chemie.
 Michaelis.—Die Wassenstoffionen Konzentration.
 M. Clark.—The Determination of hidrogen ions.
 M. Müller.—Die elektrometrische Massanalyse.
 Jones.—Elements of Physical Chemistry.
 J. Casares.—Técnica Física y Análisis Químico.
 A. Oriol Anguera.—Físico-Química Fisiológica (1939).
 Enrico Poli.—Sistema de Polarógrafo Leybold's.
 Sörensen.—Etudes enzymatiques.—II.—Sur la mesure et l'importance de la concentration des ions hydrogen.
 W. M. Clack.—«Studies on oxidation-reduction» (Public Healsh Reports, del I-X y del X-XV, 1926-29-31).
 J. García Blanco.—Química fisiológica (1940).
 V. Reig-J. Iglesias.—Medicamentos inyectables (1940).
 Maurice Dériberé.—Les applications industrielles du rH.—Dunod, 1937.
 F. J. Geloso.—Relation entre le vieillissement des vins et leur potentiel d'oxydo-reduction.—Ann. Brass. Distilleri, t. XXIX, núms. 12, 13, 17, 18.—1931.
 I. J. Cassale.—L'Industria Chimica, pág. 306, mayo 1934.
 L. Cassale.—La Casse Ferrica du vin: «Com. l'Associaz di chimica».—Turín, 1933.
 L. Ferré et A. Michel.—Contribution à l'étude de la casse blanche.—Ann. Fals. Fraudes.—Mai 1934, pag. 289 (1935) et n.º 305.
 M. Duraquie.—Rev. Viticulture, pág. 2.027 (1933).
 J. Campillonch.—Boletín Investigaciones Agronómicas.—T. II, «Clarificaciones difíciles».
 J. Ventre.—Traité de Vinification.—T. I, págs. 19 y siguientes, pág. 229 y siguientes.
 J. Ventre.—Du rôle de l'acidité seulle dans la préparation et conservation des vins.—Montpellier, 1925.—Estación Enológica de Vilafranca del Panadés.
 J. Ribereau-Gayon.—Etudes sur le collage des vins.—Revue de Viticulture, n.º 2.088, 1934.
 J. Ribereau-Gayon.—Influence de l'acidité seulle sur le collage.—Revue de Viticulture, n.º 2.107, 1934.
 J. Ribereau-Gayon.—Oxidations et reductions dans les vins. Applications à l'étude du vieillissement et des casses.—Bordeaux, 1933.
 J. Ribereau-Gayon.—Fer dans les vins (Casses ferriques), pág. 17.
 E. Garino-Canina.—Studio sulla variazione dei principale acidi del suco d'uva durante il proceso dei maturationi.

E. Garino-Canina.—La substance pectiche et la tecnica Enologica.—R. E. E. de Arte S.

Legende.—La concentration des ions hidrogène.

Enrico Poli.—Determinazione polarografica del ferro nei liquidi biologici.—Clinica Médica generale della R. Università di Milano. Diagnostica é tecnica di laboratorio.—Vol. II, n.º 1-2, 1940, Napoli.

Charles Van Danime.—Traité de l'aéroleuvre moderne, pág. 20-144, Bruxelles, 1932.

J. Flamand.—Trouble par reduction dans les vins blancs en bouteilles.—Bull. Anc.—El. Inst. Sup. Ferment Gand, t. XXXVI, n.º 9-10, págs. 209-227 (1935).

W. Ostwald et R. Lutter.—Manuel pratique de Mesures physico-chimiques.

Cristóbal Mestre-A. Mestre.—pH en la evolución de las substancias nitrogenadas.

—Bol. del Instituto de Investigaciones Agronómicas.—Estación Enológica.—Villafraanca del Panadés, 1935.

E. Garino-Canina.—Le potentiel d'oxydo-reduction et la technique eonologique.—Ann. Chim. Applicata, t. XXV, n.º 5, 1935.

Werner Hiltner.—Práctica del análisis potenciométrico (1936).

M. S. Johnson, W. H. Peteison et E. B. Fred.—Relations d'oxydation et de reduction entre les substrats et les produits dan la fermentation acetone-alcohol butylique.—Journ. biol. chem., 1931.

Dr. José M. Clavera Armenteros.—Técnica de las medidas Físicas y Físico-Químicas, 1936.