

Estudio de la acidez en el vino

por

JOSÉ MARÍA VIÑALS CAPELL

PROPÓSITO

Los progresos que la Químico-física ha aportado al conocimiento de las soluciones han permitido emprender estudios a fondo de los líquidos complejos — sangre, vino, leche, etc. —, conceptuándolos como conjuntos homogéneos; conjuntos que la Química clásica fragmentaba, por cuyo motivo difícilmente podía darnos idea de su integración. De esta manera dichos líquidos pueden estudiarse como un todo, puesto que se toma en consideración los sistemas formados por sus varias sustancias constituyentes.

La Enología no podía tardar en aplicar los nuevos conocimientos a su campo, comprendiendo que los valores representativos de los componentes del vino, aislados pierden importancia, y sólo adquieren verdadero significado en función del conjunto. Al propio tiempo, las nuevas tendencias sitúan el concepto de sistemas de equilibrio como fundamento primordial, tanto para explicar su integración como para operar sobre los mismos.

Al intentar estudiar la acidez y su equilibrio iónico se entra en el conocimiento de sólo una parte del conjunto «vino», pero sin duda una de las más importantes y trascendentales. Con ello pretendemos poner a los practicantes de la Enología en contacto con la visión de los sistemas de equilibrio a través de uno de ellos: el iónico, en su integración con la acidez, como medio de alcanzar un mejor dominio sobre sus problemas.

Desarrollamos esta disquisición en tres partes: en la primera, exponemos «la teoría» que ha de permitirnos el enfoque del estudio; en la segunda, los análisis, que nos permitirán determinar los elementos integrantes, y en la tercera, «la práctica», consecuencia obligada — en parte — de las dos anteriores y de la observación y experiencia.

En la parte práctica señalamos muchos datos primarios de obser-

vación, los cuales pueden ser explicados partiendo de los conceptos de equilibrio y sus propiedades; pero debemos hacer hincapié en que siempre procuramos resalte el conocimiento del hecho sobre su interpretación.

Nada descubrimos ni nada hay nuevo para los especialistas en la materia en nuestro modesto trabajo de mera divulgación, donde seguimos a la cada día más numerosa legión de investigadores que pretenden ir restando empirismo a la Enología y darle una base experimental más sólida, y entre la que destacan los sabios enólogos J. Ribereau-Gayon y E. Peynaud, como sus más altos y avanzados conductores. Gustosamente expresamos nuestro reconocimiento a los buenos amigos de los Servicios Técnicos de Agricultura de la Diputación de Barcelona, los Licenciados en Ciencias Químicas, J. Camps Mestre y M. Tremoleda Dilmer, y al Perito Agrícola y Enólogo M. Doñate Guau, por los valiosos consejos y ayuda que nos prestaron al leer y enjuiciar ciertas partes del estudio.

PRIMERA PARTE

I.—EL MOSTO Y EL VINO COMO LÍQUIDOS COMPLEJOS

El conjunto de los líquidos que más importancia tienen para el organismo humano: agua, leche, vino, sangre, etc., son de una complejidad constitutiva tal, que difícilmente es previsible deducir de su espontánea impresión. Impresión que en la mayoría de las veces, por ser continua y acostumbrada, no pasa de superficial.

Cada líquido, al sernos dable informarnos de su constitución, nos mostrará que su uniformidad de presentación no corresponde a una simplicidad de elementos integrantes, sino que, al contrario, su número y variedad de componentes alcanzan cifras impensadas.

La agrupación de los elementos integrantes, su forma de estar asociados y la cantidad de los mismos, determinan las características de cada uno de los líquidos antes citados. Su complejidad y su comportamiento hacen que se les haya comparativamente considerado como «entes vivos» especiales. (Así decimos de un vino que está en crianza o formación, en madurez o plenitud y en envejecimiento o decadencia.)

Su estructura presenta formas de equilibrio de sensible estabilidad. Y su estudio interesa a la Física, a la Química, y especialmente a la Químico-física, que abarca sus relaciones.

Es comprensible, pues, que cuanto más se ahonde en el estudio químico-físico de estos líquidos, mayor será nuestro conocimiento de los mismos y la posibilidad de manejarlos, previendo sus posibles deficiencias o permitiendo corregir sus alteraciones.

Es nuestra intención efectuar a continuación una información de los elementos constitutivos del vino que nos permitirán entrar en los interesantes problemas que el equilibrio iónico lleva involucrados en el estudio de la acidez vínica. Y ésta, dentro del mosto y vino en general.

Para darnos cuenta de la cantidad y variedad de los elementos constituyentes del vino, vamos a nombrarlos y numerarlos en sus elementos

simples, sus compuestos y las combinaciones que forman ambos. (El número no significa orden de importancia, sino sumando correlativo.)

LISTA DE COMPONENTES DEL VINO

Ácidos orgánicos

Procedentes de la uva

- | | | |
|--------------------|------------------------|--|
| 1. Ácido tartárico | de 3 a 5 g. por l. | Es el más importante y típico del vino; su tendencia es a persistir, aunque disminuido. |
| 2. Ácido málico | de 0'3 a 3 g. por l. | Es propio de las zonas frías de la vid (en las cálidas se manifiesta a maduración no completa); tiende a desaparecer (no así en los vinos del Rhin). |
| 3. Ácido cítrico | de 0'1 a 0'3 g. por l. | Conforme se efectúan más investigaciones sobre su tenencia, más frecuentes son los hallazgos en los vinos que se pensaba no lo contenían. |

Procedentes de la fermentación

- | | | |
|--------------------|----------------------|---|
| 4. Ácido láctico | de 0'4 a 2 g. por l. | Según lugar y fermentaciones; propio de zonas frías cuyas uvas contienen ácido málico que por la fermentación pasa a láctico (fermentación maloláctica), y también en algunas fermentaciones defectuosas o al margen de la principal. |
| 5. Ácido succínico | de 0'5 a 2 g. por l. | En todos presente, típico de la sensación organoléptica de vinosidad, abunda en los procedentes de terrenos calizos y climas cálidos. |
| 6. Ácido acético | de 0'3 a 2 g. por l. | En todos presente, típico de la sensación de agrio; de natural más elevado en los vinos de alta graduación |

alcohólica y de fermentaciones defectuosas o al margen de la principal.

Contenido en ácidos grasos superiores

7. Acido propiónico
8. Acido butírico
9. Acido fórmico
10. Acido valeriánico

de trazas a 0'3 g.

Conforme se afinan los métodos de análisis, más se patentiza su constancia y se indican valores. Su contenido aumenta notablemente en los vinos atacados de enfermedades (tourne, amargor, etc.).

Ácidos minerales

11. Acido fosfórico
12. Acido carbónico
13. Acido sulfuroso

valores muy variables

Debidos a la fermentación y a la adición de sustancias permitidas para la regulación de la misma.

Sales precipitables típicas

14. Bitartrato de potasio
15. Tartrato de calcio

de 2'5 a 5 g.

de 0'1 a 0'5 g.

Presentes siempre y en mayor abundancia en los vinos procedentes de zonas cálidas. Con el tiempo disminuye su contenido, pues el alcohol y las temperaturas bajas los van precipitando.

Otras sales

16. Tartratos (de Mg el más importante)
17. Malatos (de K y Ca los más importantes)
18. Citratos
19. Succinatos
20. Acetatos
21. Fosfatos (de Fe los más importantes)
22. Sulfatos (de Ca y K los más importantes)
23. Sulfitos
24. Cloruros (de Na)
25. Silicatos

No todos constantes siempre, aunque sí las más de las veces. Valores variables y relativamente pequeños.

Elementos metálicos

26. Potasio

de 400 a 1,200 mg.

Bajo forma de ion K, es el predominante.

27. Calcio	de 100 a 1,000 mg.	Bajo forma de ion Ca, más abundante en los vinos blancos que en los tintos.
28. Magnesio	de 70 a 150 mg.	Bajo forma de ion Mg.
29. Sodio	de 40 a 160 mg.	Bajo forma de ion Na, es muy variable.
30. Hierro	de 5 a 10 mg.	Bajo forma de ion ferroso. Cantidades superiores suelen s.r debidas a contactos con materiales de hierro. Por encima de su contenido normal, ocasiona frecuentemente enturbiamientos en medio oxidado (ion férrico).
31. Aluminio	de 1 a 10 mg.	Aumentan estos valores si el vino ha estado en contacto o ha sido tratado con productos que lo contengan.
32. Zinc	de 1 a 6 mg.	Bajo forma de ion Zn. Puede contener más si ha estado en contacto con materiales que lo contengan
33. Manganeso	de 0'4 a 1'5 mg.	Como contenido normal, y en los procedentes de «productos directos» de 1'2 a 5 mg., a los que se atribuye el gusto a tierra.
34. Cobre	de 0'06 a 1'3 mg.	El cobre de los tejidos de la uva (0'7 a 2'6 mg.) y de los tratamientos anticriptogámicos, es casi todo precipitado en el curso de la fermentación alcohólica. Los vinos blancos son más ricos en él que los tintos. Un contenido elevado de cobre produce enturbiamiento en medio reducido.
35. Plomo (según)	de 0'1 a 0'3 mg.	Y de 2 a 12 mg. Si ha habido algún tratamiento de arseniato en la viña, y, aunque precipita pronto, la ley no tolera estas cantidades.

Oligometales

36. Molibdeno		Posiblemente el capítulo de
37. Vanadium	trazas	oligometales sufrirá consi-

38. Titáneo
39. Radium

derable aumento en cuando se estudie a fondo.

Elementos metaloides

40. Fósforo	de 95 a 1,600 mg.	Bajo forma de ion fosfato PO_4 los grandes vinos son los más ricos, y también los de heces y los vinificados con fosfato amónico.
41. Azufre	de 50 a 1,200 mg.	Bajo forma de ion sulfato SO_4 y ion sulfito SO_3 , es un constituyente normal enriquecido por las adiciones de SO_2 .
42. Silicio	de 30 a 70 mg.	Siempre presente; se valora en forma de anhídrido silícico.
43. Boro	de 10 a 40 mg.	Valorado en forma de ácido ortobórico; su contenido muy variable, depende de la clase de cepas y terrenos. Los vinos sicilianos contienen elevadas dosis.
44. Cloro	de trazas a 70 mg.	En los normales; en los precedentes de terrenos salitrosos de 0'7 a 6'6 g., ejemplo: en Orán los llamados «vinos salitrosos».
45. Bromo	de 0'3 a 0'8 mg.	Normalmente. Suele acompañar al anterior.
46. Iodo	de 0'01 a 0'02 mg.	Normalmente. Hennig y Willforth, por su método de microanálisis, encuentran de 0'1 a 0'2 mg. en el mosto y de 0'2 a 0'6 mg. en el vino.
47. Flúor	de trazas a 2 mg.	Los vinos españoles son los más ricos en él, algunos de ellos contienen cerca de 10 mg.

Alcoholes

48. Alcohol etílico	de 46 a 143 g.	Es decir, de 6 a 18°. Es la substancia capital del vino. Su contenido depende de la riqueza en azúcares del mosto. Y éste es mayor en
---------------------	----------------	---

49. Glicerina de 4 a 14 g.

los climas cálidos y secos, que en los fríos y húmedos. Depende de la concentración de azúcar, de las razas de levaduras y de las condiciones (temperatura, acidez, etc.), en que éstas se desenvuelvan. Proporciona suavidad a los vinos. Los de Sauternes, llegan a contener 15 y 20 gramos.

50. Trimetileno glicol
51. Propano diol 1-2
52. Isobutileno glicol de 0'2 a 1 g.
53. 2-3 butileno glicol
54. Acetilmetilcarbinol

La cantidad global de estos alcoholes, suele confundirse con el dosado de la glicerina. Se encuentran en todos los vinos.

(Monoalcoholes de la serie grasa)

55. Alcohol metílico de 10 a 50 mg.

Más abundante en los vinos tintos.

56. Alcohol propílico de 2 a 4 mg.

Más conocido formando parte del llamado aceite de fusel.

57. Alcohol isopropílico 0'6 mg.

Más conocido formando parte del llamado aceite de fusel.

58. Alcohol isobutílico de 2 a 4 mg.

Más conocido formando parte del llamado aceite de fusel.

59. Alcohol butílico trazas a 0'2 mg.

Si no ha habido fermentación butílica.

60. Alcohol amílico de 20 a 200 mg.

Los vinos que han estado tiempo con los bajos «heces» son los que más contienen.

61. Alcohol hexílico
62. Alcohol heptílico } de 1 a 3 mg.

Son los alcoholes superiores encontrados hasta ahora, según los datos más recientes.

(Polialcoholes cíclicos)

63. Inositol

Constitutivo normal de los productos vegetales. Es in-fermentesible é indispensable

64. Manitol de 10 a 30 mg. ble en la vida de las levaduras.
Presente en los vinos que han fermentado durante tiempo a más de 35° C. Si ha habido fermentación manítica, hay de 100 a 300mg. (Isómero del monitol).
65. Sorbitol de trazas a 150 mg.
66. Terpinol

Azúcares fermentables

67. Glucosa } de 1 a 5 g.
68. Levulosa } Y pueden estar en muchísima mayor cantidad, sobre todo en los vinos muy alcohólicos, los abocados y dulces.

Azúcares no fermentables

69. Arabinosa de 300 a 900 mg.
70. Rammosa de 150 a 300 mg.
71. Xilosa Estos azúcares, en conjunto, acostumbran a promediar 1 g. que, valorables al licor de Fehling, no desaparecen nunca.

Pectinas

72. Acido poligalacturónico unos 700 mg. Presenta los caracteres de substancia péctica. En vendimias alteradas aumenta.

Dextrana

73. Dextrana (valoración difícil) Substancia que obtura los poros de los filtros y que se presenta más abundante en los vinos procedentes de uvas atacadas de Botritis Cinerea.

Materias colorantes

74. Antocianas, propias de los vinos tintos Los vinos viejos contienen el colorante bajo forma de orto-difenol.
75. Flavonas, propias de los vinos blancos Su determinación es difícil y los valores variables.

Taninos

76. Materias fenólicas	de 0'5 a 1 g.	En los vinos blancos.
— incoloras	de 2 a 4 g.	En los vinos tintos (calculados en enosida); las incoloras son mucho más reducidas.
(más ácidos cafeico y ferúlico)		

Esteres

(De los ácidos del mosto)

77. Tartrato ácido (y neutro) de etilo	No existe en los vinos jóvenes, sí en los viejos, y aumenta con el tiempo.
78. Malato ácido (y neutro) de etilo	Su valor es del 5 al 10 por 100 del contenido del ácido inicial, si éste existe.

(De los ácidos producidos en la fermentación)

79. Succinato ácido de etilo	Su contenido no presenta variación al envejecer los vinos.
80. Lactato de etilo	Su contenido es alrededor del 5 por 100 del ácido.

(De los ácidos grasos)

81. Acetato de etilo (neutro)	de 100 a 300 mg.	Se encuentra en los vinos jóvenes; como en los viejos, sin casi variación.
82. Propinatos		Después de los acetatos, los esterres más importantes de los ácidos grasos, son los propinatos y butiratos.
83. Butiratos	trazas	Siendo el valor de los esterificados un 7 por 100 de los ácidos respectivos. Son esterres neutros odorantes.
84. Terpinatos		

Substancias reductoras

85. Acido dioximálico	valores muy variables (gran diferencia entre mosto y vino)	Trátase de cantidades pequeñas, que tienden a proporcionar potenciales rH (redox) bajos.
86. Acido dioxitátrico		
87. Acido ascórbico		

Substancias oxidantes

88. Oxígeno de 0'7 a 2 mg. Cualquier manejo del vino causa alteración en el contenido de oxígeno y en el rH (valor de óxido-reducción).

Substancias nitrogenadas

89. Nitrógeno precipitado por el ácido fosfotúntico 2/5 del total 7 Las substancias nitrogenadas no son aún bien conocidas y sus valores resultan marcadamente variables. Los vinos blancos contienen de 70a 370 mg. Promediando unos 180. Los vinos tintos contienen de 140 a 700 mg. Promediando unos 330. De los que se conocen: Arginina, ácido glutámico, valina, isovalencina, leucina, histidina, ácido aspártico, triptofano, tirodina, fenilalanina y methionina.
90. Aminoácidos libres 2/5 del total
91. Nitrógeno bajo forma amoniacal 1/10 del total
92. Nitrógeno amida
93. Nitrógeno húmico
94. Nitrógeno en funciones no dosadas

Vitaminas del complejo B

95. Vit. B₁ (aneurina) de 0'13 a 0'3 mg. Corrientemente 0'2 mg. En la uva y el mosto está en más concentración que en el vino.
96. Vit. B₂ (lactoflavina) de 0'05 a 0'4 mg. El vino contiene más que el mosto. Y los vinos tintos (de 0'2 a 0'3) más que los blancos. Es inestable a la luz.
97. Vit. B₃ (nicotinamida) de 0'1 a 0'3 mg. Se supone proviene de la levadura, donde es elemen-

98. Vit. B₄ (anedina) de 0'1 a 0'2 mg. to esencial del cofermento transportador de hidrógeno. (Es el ácido adenilpirofosfórico.)

Otras vitaminas

- 99 Vitamina C de 2 a 15 mg. Formada por el conjunto ácido ascórbico-ácido di-oximálico. Más abundante en el vino joven que el viejo. Y más en el mosto que en el vino.
100. Factor PP. Sobre todo en los vinos tintos
101. Acido pantoténico Hallado por Caillau y Chevillard.

Enzimas

102. Sacarasa Existe en el vino joven (más que en el mosto), y más en los que han estado mucho tiempo sobre los bajos (heces) de fermentación.
103. Oxidasa Abunda más en el mosto que en el vino; sus acciones son más manifiestas en los vinos blancos.
104. Catalasa Aumenta al ser atacados los vinos por micodermas.
105. Pectasa Muéstrase activa en la preparación de piquetas. Posiblemente es origen del alcohol metílico. Relativamente abundante en los vinos viejos y en los alcoholes de orujos.
106. Proteasa Señalada en el mosto, desaparece al final de la fermentación.
107. Pectolasa Su presencia depende de las variedades de cepas y las añadas. Hidroliza los ácidos poligalacturónicos en ácidos monogalacturónicos. Disminuye la viscosidad de mostos y jugos, y facilita su filtración.

Aldehídos y bisulfitos

- | | | |
|--|--|--|
| 108. Aldehído acético | de 20 a 60 mg. | Límite casi constante en los vinos tintos; en los blancos es muy variable, sobre todo en los sulfitados. |
| 109. Aldehídos superiores | trazas | Entre ellos el aldehído enantílico. Intervienen en el bouquet. |
| 110. Anhídrido sulfuroso libre | de 0 a 100 mg. | No es un componente, es un producto adicionado, pero es tan frecuente su empleo (autorizado), que tanto él como sus sales y las combinaciones que forman con el vino, son de presencia casi constante en las elaboraciones modernas. |
| 111. Anhídrido combinado (formando: ácido aldehído sulfuroso, glucosa bisulfito de Na, y bisulfitos y sulfitos metálicos). | de 0 a 450 mg. (valores muy variables) | |

Coloides protectores

- | | | |
|------------------------|---------------------------------------|--|
| 112. Mucilagos y gomas | de trazas a 1 g. (valoración difícil) | La presencia de estas materias se acusa en casos circunstanciales, uvas atacadas de Botritis, etc., que aumentan eventualmente su contenido y efectos. |
|------------------------|---------------------------------------|--|

Ácidos orgánicos en los vinos viejos

- | | | |
|----------------------------|--|---|
| 113. Ácido glioxicarbónico | | Al envejecer los vinos (en especial los tintos) acumulan ácidos glioxicarbónico y reductónico, entre otros; su formación transcurre a pH bajos. |
| 114. Ácido reductónico | | |

Solvente

- | | | |
|-----------|-----------------|---|
| 115. Agua | de 800 a 900 g. | Es el primordial elemento cuantitativo, y es el medio en el cual los demás componentes se hallan disueltos. |
|-----------|-----------------|---|

Esta relación demostrativa del aspecto general constitutivo — aunque extensa, no exhaustiva — (se amplía de día en día, conforme se amplían y mejoran las técnicas analíticas), creemos justifica el considerar al mosto y vino como líquidos complejos.

Muchas de estas sustancias, aunque figuren solamente con aportaciones de algunos miligramos, tienen importancia capital en el orden químico-físico y en el de su manifestación organoléptica sobre nuestros sentidos, que, en muchos aspectos, son los más sensibles instrumentos de análisis.

En el conjunto de estos componentes, nos interesa ver ahora su forma de relación física y su integración en el equilibrio iónico.

II. — CONSIDERACIONES QUÍMICO-FÍSICAS DE LAS SOLUCIONES

Desde el punto de vista químico-físico, el mosto y el vino son «soluciones», y como tales una «mezcla» de cuerpos distintos (es decir, una sustancia integrada por moléculas distintas). Como mezcla es «homogénea», por presentar físicamente tal carácter, y por tanto, como solución también lo será. Participando en esta cualidad de «solución homogénea», de la doble y simultánea condición de «solución molecular» — dispersión hasta sus moléculas elementales — y de «solución electrolítica» — dispersión hasta iones con posibilidad de conducir la corriente eléctrica.

«Los componentes de una solución se llaman: solvente y soluto, según sea su relación de cantidad, es decir, solvente al mayor y soluto al menor. Sabemos que la posibilidad de dispersarse dos sustancias, una dentro de la otra, es una relación mutua de solvente y soluto, en la cual juegan el mismo papel uno que el otro» [2].

En el mosto y el vino, el solvente es el agua, y el soluto el conjunto de los demás constituyentes.

Posiblemente sería conveniente no considerar en el vino un único solvente, sino dos o tres: agua, alcohol etílico y demás alcoholes. Así se explicaría el porqué al querer fijar las características físicas del vino (ej.: punto de ebullición), no siga las reglas de Raoul, dadas y reconocidas válidas para soluciones de un solo solvente. Pero en aras de la simplificación — todo y reconociendo que los alcoholes, especialmente el etílico, actúan en la disolución —, y aun a trueque de representar la verdad solamente por su parcial cara práctica, consideraremos al vino

como una solución compleja de un solo solvente: el agua; y los demás numerosos constituyentes, de solutos.

Nuestro solvente, el agua, une a un gran poder de disolución, una elevada constante dieléctrica (capacidad que tiene una substancia para mantener separadas dos cargas eléctricas), lo que hace le sea fácil mantener en su seno gran cantidad de elementos cargados de electricidad (iones). El valor de su constante dieléctrica es de 81 (una de las más altas en los líquidos corrientes); la del alcohol etílico es de 26. Existe un estrecho paralelismo entre las constantes dieléctricas y el poder ionizante de los solventes.

Ahora bien, nuestros solutos no quedan disociados de la misma forma y manera, sino que en esta disgregación material, hay moléculas, iones y micelas coloidales. Los hay exclusivos de una de estas formas (ej.: moléculas solas, de azúcares), y los hay simultáneos (ej.: moléculas y iones, de ácidos y sales; moléculas y micelas, de materia colorante; etc.).

Vamos adentrarnos en los dominios de la químico-física de las soluciones, centrando — para mayor claridad y comprensión de cuanto después digamos — nuestra atención en la relación de equilibrio entre moléculas y iones a que da lugar la solución de un soluto. Este equilibrio es, como veremos, relativo, por ser móvil y reversible, según las circunstancias concurrentes en cada momento. Pero suficientemente estable para poder determinarlo siempre, en su estado actual y sus tendencias y posibilidades de cambio.

Soluciones electrolíticas

Tanto nuestro solvente como una parte de los solutos, sobre todo los que intervienen directamente en el equilibrio iónico: ácidos, bases y sales solubles, son electrólitos (cuerpos que al paso de la corriente eléctrica sufren transformación química, como les sucede a muchas soluciones y cuerpos en fusión). Con la finalidad de explicar la conductividad de la electricidad que presentan las soluciones de electrólitos (en los solventes de elevada constante dieléctrica) fué propuesta y desarrollada la teoría de la ionización. Según esta teoría, iniciada en 1887 por el químico sueco Svante Arrhenius, los electrólitos al disolverse se dividen en moléculas y parcialmente en sus iones (con cargas de signo contrario en número igual a la valencia del elemento o complejo iónico). Este estado particular, llamado «disociación electrolítica», lo alcanza antes de pasar — o mejor dicho, sin pasar — la corriente eléctrica. Los

electrólitos si se ionizan más del 40 % se denominan usualmente «fuertes»; del 5 al 40 %, «moderadamente fuertes», y por debajo del 5 %, «débiles».

La ionización, como dice Reedy, más que como una teoría, debe tomarse como una hipótesis de trabajo, cuya exposición y valor pueden resumirse así: «Las moléculas de un electrólito se disocian en iones; estos iones se aproximan después unos a otros para formar moléculas o, al menos pares de iones. Se alcanza el equilibrio cuando la velocidad de recombinación se hace igual a la velocidad de ionización. Puesto que ambas velocidades están determinadas por las concentraciones de las sustancias reaccionantes, el equilibrio se puede explicar mediante la ley de las masas. Una dificultad surge ante la inseguridad acerca del grado de ionización con los valores obtenidos por los métodos de conductividad que se consideran actualmente poco exactos, a menos que se apliquen correcciones complejas. Los electrólitos fuertes no obedecen a la ley de las masas, y no puede emplearse esta ley en el cálculo de sus concentraciones o disociaciones. Los electrólitos débiles sí obedecen bien a la ley de las masas, que es muy útil en el cálculo de su comportamiento» [3].

En el mosto y el vino la mayoría de los electrólitos son débiles y sólo alguno de ellos alcanza los mínimos niveles asignados a la categoría de los moderadamente fuertes.

La disociación electrolítica es un hecho experimental suficientemente estudiado, conociéndose las leyes que la rigen (hechas las salvedades anteriores), y para cada electrólito se han deducido unas características denominadas «constantes electrolíticas» que nos permiten comprender tan interesante fenómeno y, lo que es más importante, «trabajar» de una manera práctica, incluso con soluciones complejas y obtener resultados útiles.

Todas las reacciones incluídas en los sistemas de equilibrios químicos (cuyo concepto dinámico es de producirse constante y simultáneamente reacciones que proceden en ambas direcciones $\rightleftharpoons$), están regidos por la ley de acción de las masas, que puede enunciarse diciendo: «en todo sistema en equilibrio, la relación entre el producto de las masas de una de las reacciones y el producto de las masas de la reacción inversa es una cantidad constante», o como la expresaron sus formadores C. M. Guldberg y P. Weage, «la velocidad de una reacción química es proporcional a las masas activas (o concentraciones) de las sustancias reaccionantes», convirtiéndose en el postulado fundamental de los sistemas homogéneos. Supongamos se trata de dos sustancias

que al reaccionar producen otras dos, las cuales reaccionan a su vez produciendo las originarias, ej.: Un ácido A con una base B , dando una sal C y agua D , puede representarse diciendo: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Para que esta clase de reacciones tengan lugar se requieren las mismas condiciones que para toda reacción química en general, es decir, afinidad, concentración, temperatura, etc.

Afinidad es la capacidad que tienen dos sustancias para combinarse. Su valor (representado por k) es constante para cada par de elementos. Y, en principio, la rapidez de combinación dependerá de la mayor o menor afinidad de los elementos reaccionantes. La concepción moderna prefiere la consideración más completa de «actividad» a la de afinidad.

Concentración es la cantidad de una sustancia contenida en la unidad de peso o volumen de solución (representada por los corchetes $[]$). Y por ley de probabilidades deduciremos que al reaccionar dos sustancias, a mayor concentración más fácil será encontrarse y más rápida la combinación.

La reacción anterior y su velocidad de desarrollo (v) dependerá de la constante de afinidad y de la concentración, así: $v = k \cdot [\text{concentración}]$.

En nuestra ecuación, si consideramos que $\vec{v}$ representa la velocidad de la reacción de izquierda a derecha y $\overleftarrow{v}$ la de la reacción de derecha a izquierda, podemos representarlas así:

$$\vec{v} = k_1 [A] \cdot [B]$$

$$\overleftarrow{v} = k_2 [C] \cdot [D]$$

En el equilibrio, las velocidades de reacción son iguales, pues a medida que desciende la concentración de A y B aumenta la de C y D , lo que equivale a decir que, a medida que disminuye la velocidad de reacción entre A y B aumenta la de C y D ; debe existir un momento en que $\vec{v} = \overleftarrow{v}$. Estos valores dependerán de los valores de k_1 y k_2 (afinidad). Si son iguales, se alcanzará el equilibrio cuando la reacción estará a mitad camino de la transformación. Si k_1 es mayor que k_2 se alcanzará cuando la mayor parte de A y B hayan pasado a C y D , pues la menor afinidad de éstos tiene que compensarse con una mayor concentración. En el momento que se igualen las velocidades, sus equivalentes serán también iguales, en cuyo caso substituyendo $\vec{v}$ y $\overleftarrow{v}$ por los valores de las anteriores igualdades, tendremos:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

Y como la igualdad de dos productos se puede escribir en forma de proporción (puesto que producto de extremos es igual a producto de medios), diremos:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

de donde tendremos deducida la expresión algebraica de la ley de las masas que dice

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Porque k_1 y k_2 son constantes, pues K representa el cociente $\frac{k_1}{k_2}$ y evidentemente que si en un quebrado el numerador y el denominador son constantes, el cociente lo es a su vez. Esta K se llama «constante de equilibrio».

El método general de establecer una ecuación de la ley de las masas consiste en tomar la derecha de la ecuación como el numerador, y la izquierda como el denominador de la función.

Ostwald comprobó experimentalmente que las soluciones de electrolitos débiles obedecen a la ley de las masas, que para la disociación electrolítica denominó «ley de dilución», y que puede enunciarse diciendo: «En toda solución electrolítica, la relación entre el producto de los iones disueltos y las moléculas sin disociar es constante».

Constantes electrolíticas

Las constantes electrolíticas son: grado de disociación (α), constante de disociación (K) y factor de van't Hoff (i) [2].

El *grado de disociación* señala el tanto por ciento de moléculas disociadas en la unidad de volumen. Se expresa generalmente en términos de la fracción ionizada y se representa por la letra griega α (alfa). Varía con la dilución y con la presencia de un ion común. Esta variación no es caprichosa, sino que está sometida a leyes:

1.^a El valor de α aumenta con la dilución. — Es decir, a mayor dilución hay mayor número de moléculas disociadas. Según la ley de Ostwald, sabemos que:

$$K = \frac{[\text{anión}] \cdot [\text{catión}]}{[\text{moléculas enteras}]} = \frac{[\alpha] \cdot [\alpha]}{1 - [\alpha]} = \frac{[\alpha]^2}{[1 - \alpha]}$$

y si suprimimos a los corchetes que indican concentración por C , tendremos:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

por cuyo numerador es fácil darse cuenta que cuando aumenta C (concentración) debe disminuir α para conservar constante el valor de K . Y cuando se quiera aumentar α tendrá que ser a expensas del denominador, es decir, tendrán que disociarse más moléculas enteras rebajándose la concentración mediante aumento de volumen de la dilución.

2.^a El valor de α disminuye con la adición de un electrólito que contenga un ion común. — Experimentalmente sigue obedeciéndose a la ley de las masas, por tanto, el aumento (por adición) de un ion común aumentaría el numerador e igualmente el cociente; y como sabemos que éste permanece invariable, es lógico y probado que se ocasiona una disminución del grado de disociación.

Como K depende del numerador, si aumentamos el mismo (con un catión) se aumentará correlativamente K , y ello estará en contraposición experimental (pues sabemos que obedecen a la ley de las masas); así, pues, se compensará el aumento del catión con una neoformación del denominador, uniéndose al anión y regenerando la molécula inicial. Ello equivale a disminuir el α .

Constante de disociación. — En la ley de dilución, la constante se llama «constante de disociación» y se representa por la letra K (y algunas veces para diferenciarla de otras constantes, por K ionización). Se la puede definir diciendo que «en toda solución electrolítica, la relación entre el producto de los iones disueltos y las moléculas sin disociar es constante».

Insistamos:

$$\frac{[\text{anión}] \cdot [\text{catión}]}{[\text{molécula entera}]} = K$$

El valor de K es constante para cada substancia, y es fácil comprender que siendo un cociente, su valor dependerá del numerador, el cual, a su vez, expresa el producto de los iones disociados. Ello indica que una K grande equivale a un numerador grande, y, en consecuencia, que el valor de K nos indica en primera aproximación el poder de disociación de la substancia examinada.

La constante de disociación K tiene las siguientes propiedades:

a) Aumenta con la temperatura (y no con la dilución).

En una disociación electrolítica, la disociación molecular y la recombinación iónica se hallan en equilibrio reversible, de conformidad a la ley de las masas.

La temperatura aumenta el número de moléculas activas. Por cada 10° C de temperatura la velocidad de reacción se duplica aproximadamente, y su equilibrio se desplaza paralelamente.

b) El valor de K divide los electrólitos en dos grandes grupos: fuertes y débiles.

Se denominan electrólitos fuertes los que tienen una K muy grande, y débiles los que, por el contrario, la tienen muy pequeña.

Si atendemos ahora a que K es la traducción de un cociente que por numerador tiene un valor que es función de α (grado de disociación) o del número de moléculas disociadas y que por denominador tiene el número de moléculas enteras, podremos decir igualmente:

$$K = \frac{[\text{anión}] \cdot [\text{catión}]}{[\text{moléculas}]}$$

que una K grande corresponde a un numerador grande y una K pequeña a un numerador pequeño, lo que es equivalente a decir que: «Los electrólitos fuertes se hallan disociados en su mayor parte, y los débiles se hallan en forma molecular en su principal proporción».

Factor de van't Hoff. — Es el que nos da el número total de elementos corpusculares de la solución; elementos que juegan el mismo papel que las moléculas para las propiedades coligativas del sistema. Se representa por la letra i , y especifica el conjunto de corpúsculos que hay en la solución: moléculas + iones. El número de iones se expresa por $\alpha \cdot n$, donde n es 2 para los elementos monovalentes y 3 para los divalentes, etc. Así:

$$\text{Número total de corpúsculos} = (1 - \alpha) + \alpha \cdot n$$

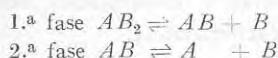
$$i = 1 + \alpha(n - 1) \quad \text{de donde} \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

También se le denomina coeficiente de «corrección» porque como vemos no es más que la relación del número total de elementos (moléculas + iones) al de moléculas que habría si no se hubiesen disociado. Conociendo i se deduce α .

Disociación de sustancias polivalentes

Si hasta ahora hemos examinado la disociación de sustancias monovalentes, nos convendrá ver qué sucede en las polivalentes, como son parte de las existentes en el mosto y vino.

La disociación de sustancias polivalentes se realiza escalonadamente, cada uno de cuyos peldaños recibe el nombre de «fase», y tiene su propia constante de equilibrio o disociación. Examinemos una sustancia bimolecular, el caso más sencillo posible. $AB_2 \rightleftharpoons A + 2B$, es decir, AB pierde una B cada vez, no ambas simultáneamente; y, no las dos al mismo tiempo, así:



Las expresiones de la ley de las masas, para estas fases son:

$$\frac{[AB] \cdot [B]}{[AB_2]} = k_1 \text{ (constante de equilibrio de disociación primaria)}$$

$$\frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = k_2 \text{ (constante de equilibrio de disociación secundaria)}$$

Multiplicando ambas expresiones se puede eliminar la expresión del producto intermedio AB

$$\frac{[A] \cdot [B]^2}{[AB_2]} = k_1 \times k_2 = K \text{ (constante de equilibrio total)}$$

«Mientras que este proceso elimina el producto intermedio (AB) de la expresión matemática final, no lo elimina como una fase en el mecanismo real de la disociación. Continúa siendo una fase esencial en el proceso y determina la forma que adquiere la expresión final» [3].

Los casos más complicados de reacciones polimoleculares consisten y se resuelven en una serie de reacciones intermedias, cada una de las cuales puede considerarse bimolecular.

En la disociación escalonada de los electrolitos «moderadamente fuertes», la constante de ionización de sus fases o funciones suele ser casi igual; no así en los electrolitos «débiles», en cuyas segundas y si hay terceras funciones, la disociación es muy pequeña en comparación con la primera. Ejemplo: el ácido fosfórico, PO_3H_3 diluido, cuya pri-

mera función ácida disociada, expresada en pK (logaritmo negativo o inverso de su constante de disociación K) es 12,4, su segunda 6,7 y su tercera 1,9.

Expresión usual de las constantes.

La concentración de hidrogeniones de una solución depende del grado de ionización de la sustancia activa. Dicha concentración en las soluciones diluídas de ácidos, bases y sales, como son las que se encuentran en el mosto y vino, es de un orden decimal muy pequeño: de 0,001 a 0,00001.

Operar con números de muchos decimales siempre resulta incómodo; es por ello que se recurre a expresiones más sencillas como son la «potenciación» y la «logaritmación».

Un número puede ser escrito de diversas maneras, así, por ejemplo, una milésima, se escribirá:

en expresión decimal.....	0'001
en expresión fraccional.....	$\frac{1}{1000}$
en expresión potencial.....	10^{-3}

cuyo logaritmo es igual a -3 , o logaritmo negativo 3.

A propuesta de Sorensen se ha convenido en expresar la concentración de hidrogeniones por su logaritmo negativo, designado por Clark con el símbolo pH ($pH = -\log. H$, o bien: $H = 10^{-pH} = \text{antilog. } [-pH]$).

Asimismo, por idénticas razones y similitud, se ha convenido en expresar la «constante de ionización» (K), por su logaritmo negativo, representado por el símbolo pK .

Tratándose ambos símbolos de un logaritmo negativo, se comprenderá que cuanto mayor sea la concentración, menores serán las cifras que la representan, y viceversa. Así, a una concentración de hidrogeniones de 0'001, o sea 10^{-3} gramos por litro, corresponde un pH de 3; a una concentración de 0'00001, corresponde un pH 5.

Algunos ejemplos podrán facilitar la comprensión y necesidad de cuanto venimos diciendo:

1.º ¿Cuál es el pH de una solución cuya concentración de hidrogeniones $[H+]$ es $0'00002 = 2 \times 10^{-5}$?

El logaritmo de 2×10^{-5} es $0'301 - 5 = -4,699$.

Por consiguiente, el pH de la solución es 4,699.

2.º ¿Cuál es el pK de una solución 0'1 N (normal) de ácido acético?

Debe conocerse el pH de la solución, lo cual se halla experimentalmente, y en este caso es 2,874.

Para calcular la constante ácida debe tenerse presente que la ionización del $C_2H_3O_2H$ (según la ley de masas o dilución)

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_3O_2H]} = K$$

produce iones H^+ y $C_2H_3O_2^-$ en cantidades iguales, y como la cantidad de hidrogeniones que resulta de la disociación del agua es despreciable frente a la cantidad total existente, se tiene $[H^+] = [C_2H_3O_2^-] = \text{antilog. } (-2'874) = 1'34 \times 10^{-3}$. Por tanto, la concentración $[HC_2H_3O_2]$ es $0'100 - 0'001 = 0'099$, y la constante de ionización tiene el valor

$$K = \frac{[1'34 \times 10^{-3}]^2}{0'099} = 1'80 \times 10^{-5}$$

Esta K puede expresarse más sencillamente por su pK (o logaritmo inverso). Es decir, $\log. 1'80 - 5 = 0'255 - 5 = 4'745$.

Por consiguiente, el pK de la solución es 4'74.

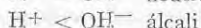
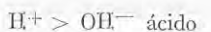
Electrólisis e hidrólisis

Creemos conveniente en esta exposición resumida de fundamentos teóricos de químicofísica —que nos han de permitir su aplicación práctica en el vino—, situarnos respecto a cuál es la actual interpretación de la conductividad eléctrica de las soluciones electrolíticas y de la hidrólisis, pues ambos conceptos nos ayudarán a la comprensión del equilibrio iónico y al mecanismo de su determinación. Para ello nos permitimos transcribir unos párrafos de la obra de los profesores Oriol Anguera y Legresti [2], de gran valor didáctico. Dicen así: «El átomo es compuesto de un elemento central positivo, y un sistema de órbitas dispuestas a su alrededor en distintos planos, donde giran los electrones negativos. Es bien sabido que el número de electrones es equivalente al número de cargas positivas del núcleo central (protónico), y en esta neutralidad el átomo aparece con las propiedades específicas de su naturaleza, y la genérica, de no poder existir en libertad. Si rompemos el equilibrio, aparecerá una carga eléctrica, la cual ocultará las características atómicas, para hacer resurgir las propiedades eléctricas (en este nuevo estado, el hasta ahora «átomo» se llama «ion», del

griego *iov* = caminante). Además le permite existir en libertad autónomamente, sin pegarse a ningún otro, sin formar compuesto molecular alguno. El desequilibrio se alcanza por los electrones (ésta es la disociación electrolítica). La molécula se rompe en anión y catión. El catión ha perdido un electrón, que ha ido a parar al sistema planetario del anión; de aquí que éste tenga una carga negativa, y aquél, positiva.

Los iones surgen como simple consecuencia de un desplazamiento electrónico, así nacen las soluciones electrolíticas. Lo mismo si se trata de un ácido, una base o sal. La conductividad eléctrica del circuito metálico que conduce la electricidad es una corriente de electrones, los cuales, como es natural, tienen carga negativa. (La corriente eléctrica es un flujo de electrones o, cuando menos, una propagación de su energía, conducida por sus oscilaciones.) Estos electrones no se precipitan en el aire porque éste no es buen conductor; pero cuando los electrodos están sumergidos en una solución electrolítica, por ejemplo, cabalgan a espaldas de los cationes, los cuales, ávidos de electrones (cada catión ha perdido precisamente un electrón), se neutralizan, dando lugar al átomo neutro. Así como los cationes (carga positiva) son atraídos por el cátodo, por la misma ley de que cargas de signo contrario se atraen, los aniones (carga negativa) se dirigen al ánodo y allí descargan su exceso de electrones (carga negativa). Estos electrones precisamente seguirán su curso, carrera o viaje, llamado «corriente eléctrica». Vemos que la conducción de los electrólitos se efectúa por un transporte de electrones a espaldas de los iones, los cuales se desplazan según la ley física más elemental: «cargas opuestas se atraen.»

Todas las soluciones acuosas contienen hidrogeniones e hidroxiliones, y si aparecen las propiedades de acidez o de alcalinidad se debe a las proporciones relativas que existen entre ellos, y no a los valores absolutos. Así:



entonces, ¿de dónde salen los hidroxiliones, en el caso de las soluciones ácidas, y los hidrogeniones, en el caso de los álcalis? Del agua. El agua pura es también un electrólito muy débil, pero tiene un α y una K . Que son: $\alpha = 0.86 \cdot 10^{-7}$, es decir, 0.000000086 por litro, o sea 8 moléculas por 100 millones de litros de agua; y una $K = 0.76 \cdot 10^{-14}$ a 20°C , pues el producto iónico del agua depende de la temperatura. (El grado de ionización del agua aumenta con la temperatura, de acuerdo con el

principio de Le Chatelier.) El agua no tiene reacción ácida ni alcalina. Es neutra. Tiene $H^+ = OH^-$.

¿Qué pasa cuando en el agua introducimos un ácido o un álcali? Un proceso que, de acuerdo con su ley de masas

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

es el siguiente: aumenta lentamente los hidrogeniones del numerador; pero ello alteraría el valor de K . ¿Qué sucede entonces? Que aumenta el denominador paralelamente. ¿Cómo? Disminuyendo el otro factor del numerador: una porción del exceso de hidrogeniones se une con los hidroxiliones y se neoforma agua. La K queda constante. Y cúmplase la ley: los «iones comunes» descienden al ion que no es común.

Antiguamente los químicos consideraban que el agua era químicamente inerte y que sólo proporcionaba el medio o «atmósfera» en donde tenían lugar las reacciones. Hoy se admite que el agua, como disolvente, es mucho más que un medio, combinándose con los reactivos (solvatación) y haciéndolos químicamente activos. Esto nos permite formular y responder a la siguiente pregunta: ¿Por qué una sal que sea neutra, disuelta en el agua, que también es neutra, da reacción ácida o alcalina? La explicación viene dada por el concepto de *hidrólisis* (de *hidros* = agua, y *lisis* = destrucción), que es el nombre dado al proceso, por el cual es la propia agua la que suministra un exceso de iones (hidroxiliones o hidrogeniones), en virtud de una nueva electrólisis que sufre. Por el nombre dado al proceso antiguamente se entendía «que la sal había sido descompuesta por el agua, formando la base y ácido libre, y que la reacción de la solución venía determinada por el más enérgico de los dos».

La teoría de la ionización proporciona una explicación más lógica y satisfactoria. Mientras que la ionización del agua es despreciable en la mayoría de los casos, puede llegar a ser importante en presencia de alguna sustancia que pueda combinarse con uno de los iones H^+ o OH^- . Ciertos cationes se combinarán con los iones OH^- , dejando un exceso de H en la solución (y ésta será de reacción ácida); y ciertos aniones se combinarán con los iones H^+ , dejando un exceso de OH^- en la solución (y será de reacción alcalina). De esta forma quedan invertidos los términos, y en lugar de ser atacada la sal por el agua, es el agua atacada por la sal. La reacción es, pues, una descomposición *del* agua, no una descomposición *por* el agua, como la palabra *hidrólisis* significaba originalmente.

En la reacción hidrolítica de las sales puede considerarse que: «Siempre que una sal que sufre la disociación electrolítica en el agua, libera iones capaces de asociarse nuevamente con los de ésta, pero a diferente intensidad (K), surgirá la reacción del lado en que la K sea mayor, ni que decir tiene que los elementos precisos a este desequilibrio son los hidrogeniones e hidroxiliones que suministra el agua». En la práctica han sido propuestos varios grupos de reglas para conocer la naturaleza de las reacciones hidrolíticas; a continuación — en un cuadro — damos unas reglas, en las que solamente se tiene en cuenta los grados de ionización de la base y ácido libres, las cuales, aunque con algunas excepciones, cumplen bien para la mayoría de los casos.

HIDRÓLISIS DE LAS SALES

Tipo de la sal	Grado de ionización	Ejemplo	Reacción
	(Sin hidrólisis)		
Base fuerte-ácido fuerte	Ninguno	ClNa	neutra
	(Con hidrólisis)		
Base fuerte-ácido débil	Parcial	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	básica
Base débil-ácido fuerte	Parcial	NO_3NH_4	ácida (ligeramente)
Base débil-ácido débil	Considerable	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{neutra, si } K_{\text{ácido}} = K_{\text{base}} \\ \text{ácida, si } K_a > K_b \\ \text{básica, si } K_a < K_b \end{array} \right.$

Conceptos de fuerza iónica y actividad

Sucintamente podemos resumir el concepto de *fuerza iónica* como una medida de la intensidad del campo eléctrico debido a los iones existentes en la solución. Este concepto lo introdujeron G. N. Lewis y M. Randell (1921), con objeto de representar la variación de los coeficientes de actividad con la concentración. Se simboliza por u y se define como «la mitad de la suma de los términos que se obtienen multiplicando la molalidad (o concentración) de cada especie iónica presente en la solución por el cuadrado de su valencia», así, $u = 1/2 \sum c_i z_i^2$, donde c_i es la concentración real (o molalidad) de cada ion, y z_i es su valencia. Y observaron que, en soluciones diluidas, el coeficiente de actividad de un electrólito dado es aproximadamente el mismo en todas las soluciones de la misma fuerza iónica, y varía al variar ésta, lo que tiene influencia en las mezclas iónicas complejas.

Actividad. — La ecuación deducida de la ley de acción de masas y considerada como la expresión de la ley de equilibrio químico, se puede obtener también por métodos termodinámicos, y así la dedujo van't Hoff (1886) para gases ideales, y ha sido ampliada a sistemas líquidos, ideales o no, pero observando en este caso variaciones (con la presión o concentraciones totales y naturaleza de los constituyentes o medio = actividad). Como la expresión correcta para la constante de equilibrio, verdadera o termodinámica, implica las actividades, y no concentraciones o fracciones molares, parece a primera vista que la velocidad de una reacción química deberá depender de las actividades, mejor que de las concentraciones, de las materias reaccionantes. Considerando nuestra anterior reacción reversible $A + B \rightleftharpoons C + D$, si las velocidades de los procesos directo o inverso son proporcionales a las actividades de las diversas especies químicas, se deduce que en el equilibrio se verificará (representando por a las actividades) $k a_A a_B = k' a_C a_D$, así que $\frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{k}{k'} = K$. Y como la reacción depende de colisiones entre las moléculas, y el número de estas colisiones depende de las concentraciones de las especies reaccionantes, lo más probable será que la velocidad de la reacción sea realmente proporcional a las concentraciones molares de las sustancias reaccionantes, como supusieron Gulberg y Waage, y de acuerdo con su ecuación, pero introduciendo necesariamente en los medios no ideales un factor cinético f , que depende de la naturaleza del medio en el cual tiene lugar la reacción; así,

Velocidad de reacción directa $= k_i [A] [B]$.

Velocidad de reacción inversa $= k'_i [C] [D]$.

así que el equilibrio, $k_i [A] [B] f = k'_i [C] [D] f'$, y por tanto,

$$\frac{[C][D] f'}{[A][B] f} = \frac{k_i}{k'_i} = K$$

Si la cantidad f'/f es igual a $f_C f_D f_A f_B$, donde los términos en f son los coeficientes de actividad de las sustancias adecuadas, los cuales varían con el medio, esta ecuación resultará idéntica a la anterior. Resulta así posible relacionar la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones utilizando las actividades en la ecuación para la constante de equilibrio. Si los sistemas reaccionantes son de comportamiento ideal, entonces f y f' son la unidad, ya que las actividades y las concentraciones se pueden tomar en este caso como idénticas. ¿Cómo medir esta actividad? Experimentalmente no es posible determinar el

coeficiente de actividad individual de un ion; sólo es posible relacionar actividades iónicas individuales con la actividad media de los iones que es mensurable, y esto es lo que hicieron P. Debye y E. Huckel (1923) al encontrar posible calcular la relación de la actividad a la concentración de un ion en solución diluida. El principio básico de su teoría reside en que, como consecuencia de la existencia de una atmósfera iónica cargada con signo opuesto rodeando a cada ion, la dilución de una solución implica trabajo contra la atracción electrostática, además de la energía libre de dilución para una solución ideal que viene determinada únicamente por la disminución de la concentración iónica. La diferencia entre las variaciones de energía libre real e ideal es una medida del coeficiente de actividad del ion particular en la solución dada. Si una molécula de un electrólito binario se disocia en v iones, de los cuales v^+ son cationes y v^- aniones, el coeficiente de actividad media $f_{\pm}$ estará relacionado con los coeficientes de actividad iónica individuales f^+ y f^- por la $f_{\pm} = \sqrt[v]{f^+ f^-}$, y siendo z^+ y z^- las valencias de los iones, podrá deducirse y obtenerse $-\log. f_{\pm} = A z^+ z^- \sqrt{u}$. Ecuación aplicable a las soluciones diluidas y que representa la denominada *ley límite de Debye-Huckel*, según la cual «la desviación del comportamiento ideal de un disolvente dado viene regida por la fuerza iónica del medio y por la valencia de los iones del electrólito, pero es independiente de su naturaleza química». En las soluciones diluidas (simbolizadas por γ), fuerza iónica puede igualarse a concentración, y la actividad depende del tipo de valencia del electrólito. Para estos coeficientes se dan las concentraciones en términos de iones gramos o moles por litro, o molalidades, es decir, moles por 1000 g. de solvente.

Iones complejos

Conviene señalar que actualmente se supone (existen trabajos demostrativos) que todos los iones están hidratados y que no existen iones simples en el sentido estricto de la palabra, de tal forma que, incluso el ion hidrógeno H^+ no es un ion simple, sino un complejo $H \cdot HO^+$, un monohidrato. Y en la solución de $ClNa$ no hay Na^+ y Cl^- libres, sino hidratos de estos iones $(Na \cdot xH_2O)^+$ y $(Cl \cdot yH_2O)^-$. Sin embargo se continúa escribiendo los iones como simples, como si fueran anhidros, porque ninguna ventaja hay en incluir el agua de hidratación en las ecuaciones y porque el número de moléculas de H_2O en varios iones hidratados es desconocido, y asimismo, porque el grado de hidra-

tación de un ion no es constante, sino que aumenta con la dilución de la solución.

Participan de la categoría de ion complejo todos los que contienen varios átomos (hidratados o no); ejemplo, el ion sulfato SO_4^{--} .

La importancia práctica de los iones complejos reside en el papel que desempeñan en los desplazamientos de equilibrio, pues gracias a ellos pueden separarse dos sustancias añadiendo otra sustancia (reactivo) que forme un ion complejo, soluble, con una de ellas, pero no con la otra.

Los iones complejos poseen estabilidad, y entre ellos interesa destaquemos los del ácido tartárico $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{--}$ con los cationes Cu^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} . Debe señalarse que la propiedad de formar iones complejos es muy notable en los aniones orgánicos y en los aniones que contienen azufre.

Efecto de otras sustancias sobre la ionización y la solubilidad de los electrólitos

Aunque a primera vista parece que la adición de solventes o solutos no debiera tener efecto o poco, sobre los equilibrios de una solución, ello no sólo no es así, sino que algunos de los efectos producidos son muy manifestos. Convendrá, pues, una citación de los mismos para señalar su importancia.

Primeramente examinemos los efectos producidos por la adición de sustancias no electrolíticas, ej.: alcohol, azúcar, etc. La adición de no electrólitos disminuye la solubilidad y la ionización de los electrólitos. Así, por ej.: la adición de alcohol precipita al bitartrato de potasa de su solución saturada (como comúnmente es el vino). Y además mengua la disociación iónica, según la cantidad contenida, como después veremos al anotar las constantes de disociación de los ácidos del vino (pág. 155). Estos hechos pueden ser explicados por desplazamientos en los equilibrios de solvatación. Cuando se añade alcohol a la solución saturada de bitartrato de potasa, el alcohol se combina con el agua libre para formar un solvato, desplazando de este modo el equilibrio (hacia la izquierda).

Pasemos ahora a examinar los efectos producidos por la adición de sustancias electrolíticas; ej.: ácidos, bases y sales. Debemos en principio agruparlas según tengan o no un ion común con el electrólito de la solución.

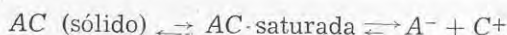
En los casos que con la sustancia adicionada haya un ion común, disminuye la solubilidad y la ionización, como ya sabemos por demos-

tración hecha al hablar del grado de ionización (pág. 139), por lo que no insistemos en ello.

En los casos de un ion no común, el efecto que produce es más complicado. La mezcla de dos sales (o de varias) en una solución aumenta ligeramente la ionización de las mismas. Este aumento de la ionización, debido a la presencia de otra u otras sales con iones no comunes, se le conoce con el nombre de «efecto salino».

Se explica suponiendo que cada una de las sales ya no se considera disuelta en el agua sola, sino en una solución salina. Y como las soluciones salinas tienen mayor constante dieléctrica que el agua sola son, por esta razón, mejores medios ionizantes.

La solubilidad de estas sales quedará disminuída (entiéndese su límite de saturación), pues, con respecto al volumen total de la solución, cuantos más solutos haya, menor será la proporción del solvente, obteniéndose como resultado en los equilibrios un doble desplazamiento (indicado por las flechas largas).



Es decir, disminuye la solubilidad y aumenta la disociación (ionización) de la parte disuelta, o sea el grado de ionización, el α (alfa).

En cualquier sistema en que un sólido está en equilibrio con su solución, el producto de las concentraciones iónicas se denomina producto de solubilidad. Si al segundo equilibrio de la ecuación anterior aplicamos la ley de las masas, tendremos: $\frac{[A^-][C^+]}{[AC]} = K_{\text{ión}}$. Y admitiendo

la suposición de que AC es constante, por tratarse de una solución saturada $\frac{[A^-][C^+]}{k} = K_{\text{ión}}$, es decir, $[A^-][C^+] = k + K_{\text{ión}} = K_{\text{prod. sol.}}$.

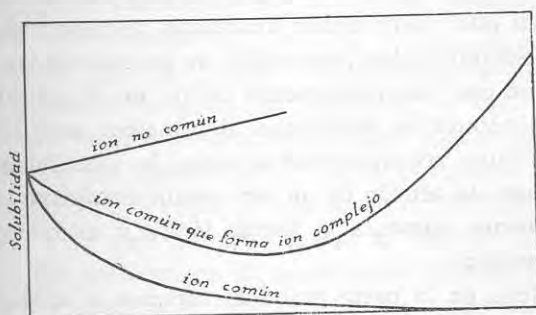
Por tanto, podremos decir, producto de solubilidad es la relación numérica que debe existir entre los iones de una solución saturada en contacto con su precipitado. Si no se cumple esta relación no puede haber equilibrio, y tendrá lugar un proceso de precipitación o disolución, hasta que el producto de las concentraciones iónicas iguale al producto de solubilidad. Si el producto de los iones excede al de solubilidad, se verifica la precipitación; si es menor que el producto de solubilidad, se realiza la disolución.

El producto de solubilidad puede servir para: a) calcular solubilidades de sustancias en soluciones electrolíticas; y b) predecir cuándo ha de esperarse la formación de un precipitado o cuándo puede suceder que un precipitado se disuelva.

Debemos aclarar seguidamente que el producto de solubilidad puede aplicarse tan sólo a soluciones saturadas (equilibrios heterogéneos), mientras que la constante de ionización se aplica a sistemas homogéneos, generalmente no saturados.

Sobre estos equilibrios heterogéneos que representan los productos de solubilidad, ¿cuál es el efecto de otra sustancia electrolítica? El cuadro siguiente nos lo expresa:

Efecto de un segundo electrólito sobre la solubilidad [3].



Adición de un segundo electrólito

Debemos manifestar asimismo que los efectos de un ion no común están siempre determinados por electrólitos fuertes. Por esta razón, no puede aplicarse la ley de acción de masas en el cálculo de la extensión de su efecto sin tener en cuenta los conceptos de fuerza iónica y actividad.

Ion no común. — La presencia de cantidades moderadas de una sal neutra sin un ion común provoca un aumento de la solubilidad de los electrólitos difícilmente solubles. Aunque el principio del producto de solubilidad no puede justificar por sí solo esta acción, se explica fácilmente mediante el concepto de actividad. La adición de una sal neutra aumenta la fuerza iónica del medio, y así disminuye el coeficiente de actividad; por tanto, la concentración y también la solubilidad deben aumentar para mantener constante el producto de solubilidad.

Ion común que forma ion complejo. — La adición de una determinada especie molecular o iónica provoca a veces un gran aumento en la solubilidad de una sal difícilmente soluble. El aumento de solubilidad se debe a la eliminación de iones sencillos bajo la forma de iones complejos; para mantener el producto de solubilidad deberá disolverse

entonces más sustancia insoluble. Es probable que haya siempre un equilibrio entre el ion complejo y los iones sencillos que lo forman; p. ej. $\text{Ag}(\text{CN})_2 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$, equilibrio regido por la ley de acción de masas, y denominado constante de inestabilidad.

Ion común. — La adición de una sal con un ion común deberá hacer disminuir la concentración del otro ion de la sal difícilmente soluble; habrá, por tanto, una reducción en la solubilidad de esta última. Las solubilidades de las diversas sales difícilmente solubles deberán estar de acuerdo con ello; pero donde aparezcan discrepancias, pueden ser atribuidas al hecho de haber prescindido de los coeficientes de actividad. Por ejemplo, es casi invariablemente cierto que la adición de un ion común hace disminuir la solubilidad al principio, pero cuando se han agregado cantidades relativamente grandes, la solubilidad aumenta de nuevo. (Así, pues, la adición de un ion común disminuye la solubilidad, y simultáneamente, aumenta la fuerza iónica y disminuyen los coeficientes de actividad.)

Más adelante, en la parte práctica, veremos la aplicación de estos efectos en el aumento o disminución de la solubilidad del bitartrato de potasa en los vinos, fenómeno de gran importancia enológica.

Efecto tampón

En las soluciones donde existe la reacción de un ácido débil y su sal, o una base débil y su sal, estas sales actúan regularizando la concentración de hidrogeniones. Esta acción recibe el nombre de «efecto tampón», y las sustancias que lo motivan, «amortiguadoras, reguladoras, puffer, buffer, tope resorte o tampón».

«¿Cuál es el mecanismo de un tampón? Arrebatar los hidrogeniones (o hidroxiliones) y pasarlos a combinados. ¿Cómo? Transformando un ácido fuerte (o base fuerte) en otro débil. Los hidrogeniones (o hidroxiliones) ni desaparecen ni se pierden, pasan a reacción potencial.» Quedan en reserva.

La asociación de elementos amortiguadores ácidos y álcalis constituye un «sistema tampón» que resiste grandes cantidades de hidrogeniones y de hidroxiliones, casi sin modificar su reacción, pues a medida que penetran tales elementos libres, el tampón los transforma en reacción potencial.

El porqué de esta acción debemos buscarlo en la ley de Ostwald

(ley de las masas aplicada a las soluciones), que nos dice que cuando tenemos en presencia dos electrólitos con un *ion común*, para sostener su K , precisa reducir la cantidad del no común para que con éste se pueda neoformar denominador.

Es interesante observar que la mayor parte de electrólitos al hallarse en un medio cuya concentración de hidrogeniones (pH) es igual a su pK , adquieren propiedades excepcionales. En el caso de los electrólitos indicadores, cuando pK es igual a pH cambian de color, dan lugar al «viraje». En el caso de electrólitos no indicadores, cuando $pK = pH$ alcanzan su poder tampón máximo.

Otras sustancias, cual los prótidos (albúminas, aminoácidos, etc.), tienen también función tampón. Son anfólitos, es decir, tienen dos valores de pH (dos valores de concentración de hidrogeniones), lo que les da las características siguientes: *a*) pueden actuar indistintamente como ácidos o como álcalis, según la concentración de hidrogeniones del medio, y *b*) hay una concentración en la cual no son ni una cosa ni otra, que se llama «punto isoeléctrico». El punto isoeléctrico de las albúminas es alrededor de 5, y como en el caso del vino la concentración del medio es más baja (pH de 2'8 a 3'8), es fácil concebir que actúan como álcalis, y que en el momento de la neutralización (al determinar la acidez de titulación) —alrededor de pH 8, viraje de la fenoltaleína—, actuarán como ácidos.

III.—ESTADO DE LOS ÁCIDOS EN EL VINO

Constantes de disociación de los ácidos del vino

Para los cálculos y deducciones que después hemos de hacer respecto al estado de los ácidos del vino, nos conviene conocer los valores de K y de pK de los mismos. Copiamos a continuación una tabla ordenada por Ribereau-Gayon y Peynaud, con valores hallados por Kolthoff; comprende los principales ácidos que se pueden encontrar en el vino al estado normal o de adición usual (es decir, de las diversas sustancias que se sabe pueden existir en el vino y pueden liberar iones H , o reaccionar como ácidos), agrupados por valores crecientes de pK .

CONSTANTES DE DISOCIACIÓN (EN AGUA A 25° C)

Categoría	Nombre	Función	K	pK
Acidos minerales fuertes	Clorhídrico			1
	Sulfúrico	1. ^a		1
	Sulfúrico	2. ^a	3 · 10	1'62
	Sulfuroso	1. ^a	1'7 · 10	1'77
	Fosfórico	1. ^a	1'1 · 10	1'96
Acidos orgánicos fuertes	Salicílico		1'06 · 10	2'97
	Tartárico	1. ^a	9'7 · 10	3'01
	Cítrico	1. ^a	8'2 · 10	3'09
	Málico	1. ^a	4 · 10	3'46
	Fórmico		2'05 · 10	3'69
	Láctico		1'55 · 10	3'81
	Tartárico	2. ^a	9 · 10	4'05
Acidos orgánicos débiles	Ascórbico		6'86 · 10	4'16
	Benzoico		6'86 · 10	4'16
	Succínico	1. ^a	6'55 · 10	4'18
	Cítrico	2. ^a	4'1 · 10	4'75
	Acético		1'86 · 10	4'73
	Butírico		1'53 · 10	4'82
	Propiónico		1'4 · 10	4'85
	Málico	2. ^a	9 · 10	5'05
	Succínico	2. ^a	5'9 · 10	5'23
Acidos minerales débiles	Cítrico	3. ^a	1'8 · 10	6'41
	Fosfórico	2. ^a	1'95 · 10	6'70
	Carbónico	1. ^a	3'04 · 10	6'52
	Sulfuroso	2. ^a	1 · 10	7
	Sulfhídrico	1. ^a	5'7 · 10	7'24
	Carbónico	2. ^a	6 · 10	10'22
Fenoles	Fosfórico	3. ^a	3'6 · 10	12'44
	Polifenoles (tanino y colorantes)		10 a 10	7 a 10

Las constantes de las 2.^a y 3.^a funciones son aproximadas (inciertas).

Como dijimos (pág. 149), en las soluciones complejas las sustancias no electrolíticas disminuyen la ionización. Y Duboux y Tsamados encontraron que en el vino, la presencia de alcohol —según grado— disminuía K del 20 al 50 % (y naturalmente aumenta el pK en 0'1 a 0'4%). Compárese los valores de K hallados para los ácidos más corrientes:

Medio	Acético	Láctico	Succínico	Málico	Tartárico
Agua.....	1'8 · 10	1'4 · 10	6'5 · 10	4 · 10	9'7 · 10
Vino (alcohol 9'6 %).....	1'17 · 10	1'11	4'6	3	7'6
Vino (alcohol 19'2 %)....	0'85	0'72	3'17	1'89	4'6

Así, pues, para los vinos será preferible ajustar los valores de K y pK a los indicados en el cuadro siguiente:

CONSTANTES DE DISOCIACIÓN (EN VINO DE 10 % ALCOHOL A 25° C)

Ácido	Función	K	pK
Tartárico.....	1.º	7'6 · 10	3'12
Tartárico.....	2.º	6'5 · 10	4'19
Málico.....	1.º	3 · 10	3'53
Láctico.....		1'11 · 10	3'95
Succínico.....	1.º	4'6 · 10	4'34
Acético.....		1'17 · 10	4'93

Determinación del estado de los ácidos de un vino

Todo procedimiento químico elemental clásico empleado en la determinación de los componentes ácidos y básicos del vino destruye el equilibrio existente.

Para determinar dicho equilibrio se han propuesto varios métodos, de los cuales damos seguidamente un resumen. Es notable el hecho de proporcionar todos los métodos resultados concordantes, lo cual, al coincidir con los balances de ácidos y bases (aniones y cationes), nos indica reflejan la realidad constitucional.

Método de repartición de las bases en los ácidos. — Fué el empleado por Quartaroli¹ (1907), y Von Der Heide y Baragiola² (1910), para sus cálculos, basado en la ley siguiente: Cuando una base existe en una solución en cantidad insuficiente para neutralizar a todos los ácidos, se reparte sobre cada uno de ellos proporcionalmente: 1.º, a su concentración molecular, y 2.º, a su constante de disociación, es decir, a la importancia de su disociación, que representa su fuerza.

Este método exige: *a)* el conocimiento de la concentración molecular de todas las bases combinadas con los ácidos orgánicos del vino, concentración que es dada por la alcalinidad de las cenizas; y *b)* el conocimiento de todos los ácidos orgánicos del vino, aunque se proponga

1. Stas. Sperim-agus. Italia, 1907.

2. Beiträge zur Chemie und analyse des Wines, 1910.

solamente calcular la fracción neutralizada de un solo ácido. Se requieren, por tanto, cálculos largos y engorrosos.

*Método Dutoit y Duboux.*¹ — Basan sus cálculos en la fórmula $S = \left(\frac{KC}{H+K} - a \right)$ 1¹, derivada de la ley de las masas, en la cual:

C es la concentración molecular (o número de moléculas gramo por litro) total del ácido considerado.

S es la concentración molecular del ácido salificado, es decir, de la sal o de las sales del ácido considerado.

H es la concentración de los iones hidrógeno (expresado en número de iones *H* por litro), que se deducen fácilmente del pH que se halle.

K es la constante de disociación del ácido, dado en las anteriores tablas de valores.

a es la concentración de iones procedente de la disociación del ácido, que es una fracción de la concentración de iones *H*, de un valor tan débil que se puede sin error prescindir de él.

Considérase que puede fijarse un límite inferior y un límite superior para *S*,

$$1^1 \left[\frac{KC}{H+K} - a \right] < S < 1^1 \frac{KC}{H+K}$$

Esta fórmula de los sabios suizos ha sido utilizada por todos los que han trabajado sobre la químicofísica del vino, con resultados de destacable precisión.

Método Riberau Gayon-Peynaud [5]. — Basan sus cálculos en una fórmula muy simple derivada de la ley de las masas. (Recordemos: $\frac{\text{anión} \times \text{catión}}{\text{molécula}} = K$). Y en la cual, admitiendo los siguientes supuestos:

1.º que en un ácido débil (y por tanto, poco disociado), la concentración de sus moléculas no disociadas (denominador) puede ser prácticamente confundida con la concentración total del ácido libre (y que designan por la letra *A*, es decir, *A* = ácido libre).

2.º que en una sal de un ácido débil (y por tanto muy disociado), la concentración del anión del ácido (desde el momento que la solución contenga una pequeña cantidad de una base) puede ser confundida con

1. Analyse physico-chimique des vins, 1912.

la concentración total de la sal (y que designan con la letra S, es decir, S = ácido combinado).

Y significando los cationes siempre la concentración de iones hidrógeno (designados por H), puede explicarse la relación precedente escribiendo:

$$\frac{S \cdot H}{A} = K \quad \text{donde} \quad \frac{S}{A} = \frac{K}{H}$$

y bajo forma logarítmica:

$$\log. \frac{S}{A} = \log. K - \log. H$$

Y poniendo $-\log. H = \text{pH}$, que es la definición del símbolo pH, y por analogía $-\log. K = \text{pK}$, se tiene:

$$\text{Log} \frac{S}{A} = \text{pH} - \text{pK}$$

Esta relación puede aplicarse a una solución simple de un solo ácido más o menos neutralizado, y asimismo a una solución compleja conteniendo varios ácidos y diferentes sales.

Esta fórmula permite calcular la relación $\frac{S}{A}$ ($= \frac{\text{ácido combinado}}{\text{ácido libre}}$) es decir, la proporción en la cual un ácido presente en una solución es neutralizado, por el solo conocimiento de dos factores: 1.º, del pH de la solución (que deberá determinarse), y 2.º, del pK del ácido (que nos lo da la tabla correspondiente).

$$\text{Cuando } \text{pH} = \text{pK} - 3 \quad \text{se tiene} \quad \frac{S}{A} = 0'001$$

$$\text{pH} = \text{pK} - 2 \quad \frac{S}{A} = 0'01$$

$$\text{pH} = \text{pK} - 1 \quad \frac{S}{A} = 0'1$$

$$\text{pH} = \text{pK} \quad \frac{S}{A} = 1$$

$$\text{pH} = \text{pK} + 1 \quad \frac{S}{A} = 10$$

$$\text{pH} = \text{pK} + 2 \quad \frac{S}{A} = 100$$

$$\text{pH} = \text{pK} + 3 \quad \frac{S}{A} = 1000$$

Lo cual nos dice que cuando el valor pH de la solución sea igual al valor pK del ácido interesado, dicho ácido, en solución diluida al 1 % aproximadamente (vino en nuestro caso) está mitad neutralizado. Y cuando el pH sea igual al $pK + 2$, el ácido está enteramente neutralizado.

Ejemplos, en un vino de pH 3, un ácido de pK 4 (ácido succínico) es neutralizado en la proporción $\frac{S}{A}$ tal, que $\log. \frac{S}{A} = -1$, de donde

$\frac{S}{A} = \frac{1}{10}$; es decir, que 1/10 de dicho ácido es neutralizado y 9/10 son

libres. Y un ácido de pK 4'76 (ácido acético) es neutralizado un 3 % y libre el 97 %. Y un ácido de pK₁ 3 (ácido tartárico, en su primera función pK₁; cada función tiene su correspondiente pK) es mitad libre y mitad neutralizado.

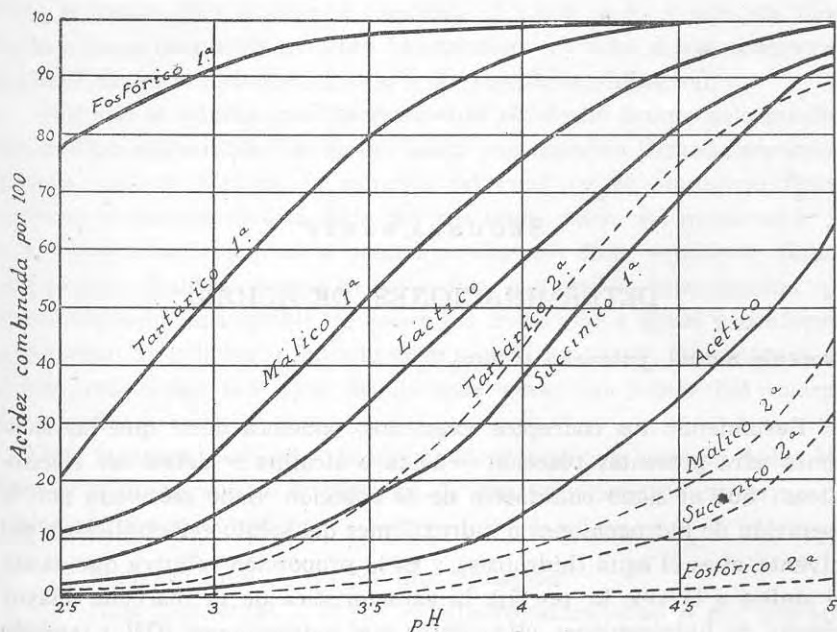
Este método aplicado a los vinos no nos traduce exactamente la realidad del equilibrio, pero lo hace con una aproximación del 10 al 20 % de diferencia — pues, como ya hemos dicho, supone que la disociación de las sales es completa, lo que sólo es verdad en un 10 % de aproximación. Lo cual, a más de orientarnos, es un resultado aceptable y suficiente para nuestras necesidades enológicas.

De acuerdo con las fórmulas de los métodos reseñados (en especial la simplificada de Riberau-Gayon-Peynaud) y sus derivadas para los ácidos polifuncionales, Paul Jaulmes [4] ha confeccionado una tabla y una gráfica de gran valor informativo.

PORCENTAJE DE ÁCIDOS COMBINADOS

		Ácido fosfórico		Ácido tartárico		Ácido málico		Ácido succínico		Ácido acético	Ácido láctico
		Función		Función		Función		Función			
		1. ^a	2. ^a	1. ^a	2. ^a	1. ^a	2. ^a	1. ^a	2. ^a		
pK		1'96	6'7	3'01	4'05	3'46	5'05	4'18	5'23	4'76	3'81
pH	2'7...	84'6	0'01	33'8	1'45	14'8	0'01	3'2	0'01	0'86	7'2
	3 ...	91'6	0'02	51'7	4'2	26'0	0'23	6'24	0'04	1'71	13'4
	3'5...	97'2	0'06	80'0	17'6	52'9	1'45	17'2	0'32	5'2	33'0
	4 ...	99'1	0'20	94'8	44'7	79'2	6'5	41'8	2'9	14'8	60'7
	4'5...	99'7	0'63	99'3	73'3	93'4	20'5	71'3	11'2	35'5	83'1
	5 ...	99'9	1'95	99'9	89'8	98'6	46'5	91'4	33'9	63'5	93'9

(Estos pK son de los ácidos en solución acuosa; no debe olvidarse que el alcohol aumenta los valores de pK de una manera que depende del contenido en alcohol y de la naturaleza del ácido — Duboux y Tsamados —. De todas maneras, esta acción sólo modifica de 0'5 a 1 % los números de la tabla.)



Estas curvas permiten determinar (por medida gráfica) el porcentaje de los diversos ácidos del vino que se encuentran en estado combinado a los diversos pH.

Así es posible, para todos los vinos a los que se mida el pH, establecer el cuadro representando el estado físicoquímico aproximativo de los diversos ácidos que en él están contenidos.

SEGUNDA PARTE

DETERMINACIONES DE ACIDEZ

Reacción actual, potencial y total

Resumiendo los conceptos expuestos, podemos decir que las soluciones para presentar reacción —ácida o alcalina— deben ser electro-líticas; que el signo cualitativo de la reacción viene motivado por la liberación de hidrogeniones o hidroxiliones del soluto (electrólisis) y del solvente, si es el agua (hidrólisis), y es la proporción relativa que exista de ambos a la vez, lo que fija la característica de la reacción (mayor número de hidrogeniones (H^+) libres que hidroxiliones (OH^-) también libres, dan las propiedades ácidas a la solución, y si es al revés, las alcalinas).

Admitir la premisa de que un cuerpo que tenga reacción ácida o alcalina deba ser electrólito, equivale a considerar que todo ácido y todo álcali debe tener un grado de disociación α y una constante de disociación K . Y representando a la molécula de un ácido por AH , ya sabemos que su alfa es el tanto por ciento de moléculas AH que se han descompuesto en sus iones: A^- (anión) y H^+ (catión); y su constante

de disociación será: $K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$. Aquí, como también sabemos, se

halla la explicación cuantitativa que divide las reacciones en fuertes y débiles. Los ácidos fuertes serán todos los que tienen una K grande y los débiles los que tienen una K pequeña, puesto que si tienen K grande tendrán un numerador grande también con relación al denominador; y numerador grande vale tanto como gran número de moléculas disociadas, gran número de iones, y en este caso de iones H^+ . Igual razonamiento vale para el caso inverso de los elementos de reacción débil o K pequeña. Y equivalente razonamiento que para los ácidos vale para las bases (álcalis).

Continuando recordando, diremos que si por cualquier mecanismo se disminuye el numerador de un cuerpo determinado, el denominador

hará lo propio para mantener constante el valor de K , y esto nos lleva de la mano a un nuevo concepto cuantitativo: el valor de las reacciones a partir de su habitual equilibrio y su posible modificación.

Hoy día se admite que las reacciones en medio acuoso sólo pueden tener lugar entre iones. Por tanto, habrá una reacción llamada «reacción actual», que será la de la solución tal cual, en su equilibrio físico-químico y que nos vendrá dada por sus iones, valor del numerador, su α , y que para determinarla precisa no destruir dicho equilibrio. Habrá una reacción llamada «reacción potencial», que será la suministrada por el denominador susceptible de pasar sus moléculas a iones y conforme al ser estos absorbidos se intenta desplazar el equilibrio. El conjunto de ambas reacciones nos dará la llamada «reacción total» del cuerpo examinado.

Nos interesa, pues, ver de qué manera podemos conocer todos los valores cuantitativos de la reacción de una solución, que en forma de enunciado son y se miden:

Reacción total = por una titulación.

Reacción actual = por el α (conductividad o por procedimientos apropiados).

Reacción potencial = reacción total — reacción actual.

es decir, experimentalmente podemos determinar las reacciones total y actual; de aquí, la conveniencia de conocer siquiera sea someramente el fundamento de los métodos empleados.

Se denomina titulación a la neutralización total del cuerpo examinado, en nuestro caso un ácido o conjunto de ácidos por un álcali. Esta reacción depende del número de moléculas de ácidos que contiene la solución, las cuales se reparten desigualmente en dos porciones: una, libre, que da inmediatamente la acidez (reacción actual), y otra, en potencia, que sólo se hace ostensible conforme se anula la primera (reacción potencial). En la solución, el ácido o ácidos se hallan en una relación entre la cantidad de moléculas disociadas y las que quedan por disociar de acuerdo con su K . Al iniciarse el mecanismo de la neutralización, el álcali capta los pocos iones libres existentes (numerador); entonces, para que K se mantenga constante, disminuye también el denominador, con lo cual se neoforma el numerador, y así sucesivamente se repite hasta que queda una molécula a neutralizar; es decir, si captamos los iones de la reacción actual, aparecen otros a expensas de la reacción potencial; si lo repetimos, otros, y así sucesivamente, hasta que ya agotadas no quedan más moléculas del ácido por disociarse.

La reacción actual hemos dicho se mide por su conductividad, pero en soluciones complejas si así lo hiciéramos, no sólo mediríamos los hidrogeniones, sino cuantos electrólitos hubiera en el medio (y el cálculo sería engorroso, casi imposible); por eso, se emplean procedimientos — como después veremos — que miden únicamente la concentración de hidrogeniones.

Clases de acidez en el vino

Nuestra solución compleja, el vino, presenta varias facetas de acidez, unas trascendentes, correspondientes a las reacciones señaladas, y otras peculiares, típicas en la tradición analítica enológica. Todas ellas ofrecen deducciones más o menos importantes sobre la naturaleza y estado del vino. Por su interés y para evitar confusiones, las citamos todas seguidamente en un cuadro, señalando su característica, nombre y determinación.

Lo que se determina	Nombre con que se conoce	Cómo se determina
Reacción actual o concentración de iones H (parte disociada de los ácidos libres)	pH	Por procedimientos colorimétricos y electrométricos.
Reacción total o concentración total de las sustancias capaces de liberar los iones H^+ .	Acidez total (conocida también con los nombres «acidez libre» y «acidez de titulación»)	Por titulación, neutralizando la acidez por una solución alcalina valorada.
Conjunto de los ácidos grasos de la serie acética que se encuentran en el vino. (Es decir, los ácidos libres volátiles.)	Acidez volátil	Por destilación (con arrastre de vapor de agua) y neutralización del destilado por una solución alcalina valorada.
Conjunto de los ácidos libres no volátiles	Acidez fija	Por cálculo, hallando la diferencia entre «acidez total» y «acidez volátil».
Cada ácido orgánico individual, comprendiendo tanto la parte libre como la combinada formando sales	Ácidos orgánicos: tartárico, málico, succínico, etc.	Por los procedimientos apropiados a cada ácido.

Lo que se determina	Nombre con que se conoce	Cómo se determina
La cantidad de cada ácido que se encuentra en estado libre y en estado combinado	Estado de los ácidos	Por la fórmula $pH - pK$ (que nos da la realidad con un 10 % de aproximación). Requiriendo: <i>a</i>) análisis cuantitativo del ácido de que se trate; <i>b</i>) el pH de la solución (vino), y <i>c</i>) el pK del ácido en cuestión (dato suministrado por las tablas).

Más adelante señalaremos la importancia práctica de cada una (de las acideces); ahora podemos adelantar que la postura preeminente que anteriormente se atribuía a la acidez total, volátil y fija, hoy día —a la luz de los nuevos conocimientos— se la comparten con el pH y cada ácido orgánico, según su estado físicoquímico.

* * *

Seguidamente vamos a dar una idea de cómo se determinan cada una de las acideces señaladas.

Determinación del pH

Puede hacerse por varios procedimientos, pero los más usados son el colorimétrico, por su relativa rapidez y economía de medios requeridos, y el electrométrico, por su rapidez y precisión.

Método colorimétrico.

Está basado en el empleo de «indicadores». Veamos cómo los profesores Oriol Anguera y Legrestí explican la naturaleza del fenómeno. «Se denominan indicadores aquellos cuerpos capaces de cambiar de color al modificar la reacción actual del medio. El punto de viraje corresponde a una concentración de hidrogeniones específica para cada indicador. Unos viran a concentración de hidrogeniones 0,0000001, o sea el punto rigurosamente neutro. Otros a 0,000001; otros, en el inmediatamente inferior y así sucesivamente hasta 0,1.

Por tanto, con una buena escala de indicadores rotulados, según este orden, podemos saber la reacción actual del medio. Es cuestión de tantear sucesivamente hasta encontrar el punto exacto de viraje de cada uno de ellos. Entonces el pH del medio corresponde al específico de viraje de aquel indicador.

Se admite corrientemente que las sustancias que viran son electrolitos que se disocian en iones, los cuales tendrían un color distinto al de la molécula entera. Según su constante de disociación (una vez puestos en solución) una parte de sus moléculas se disociará (α) y la otra quedará intacta ($1 - \alpha$). Supongamos que sea un indicador ácido AH , podemos escribir $K = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]}$ Y como en realidad es sólo un ion el

que tiene color, puesto que el otro acostumbra a ser un hidrogenión o un hidroxilión, según que el indicador sea un electrolito ácido o alcalino, en nuestro supuesto (un ácido) podremos escribir la anterior fórmula así: $K = [H^+] \frac{[A^-]}{[AH]}$ de color b de color a . El color de la solución será

a o b , según que el numerador sea mayor que el denominador, o viceversa. El punto de viraje coincidirá con $[A^-] = [AH]$, puesto que esto quiere decir que en la solución hay la misma cantidad de corpúsculos de color a que de color b ; cuando $[A^-] = [AH]$ el cociente vale $\frac{[A^-]}{[AH]} = 1$.

y, por lo tanto, la fórmula inicial, queda en $K = [H^+] \cdot 1 = [H^+]$. Lo que nos permite responder a la pregunta, ¿qué valor numérico corresponde a la concentración de hidrogeniones del punto de viraje? Si sabemos que cada indicador a determinada acidez vira de color, si cada cambio de color se debe a que se han igualado cuantitativamente el numerador y el denominador, se puede concluir que siempre que este indicador «vire» estamos en esta acidez. Es fácil responder: el valor de esta acidez es el mismo valor de K . Por lo tanto, bastará determinar K en todos los indicadores y ello nos dará el valor de su punto de viraje en concentración de hidrogeniones.

La constante de disociación de un indicador nos da el valor numérico de la reacción actual (concentración de hidrogeniones) de su punto de viraje.

A continuación damos una lista de indicadores usados para las determinaciones de pH en general.

CAMBIOS DE COLOR E INTERVALOS DE pH EFECTIVOS PARA VARIOS INDICADORES

Indicador	Color	pH aproximado	Color
Acido pícrico.....	incoloro	0 a 2'2	amarillo
Rojo de parametilo.....	rojo	1 a 3	amarillo
Extracto de Lombarda.....	rojo	2'3 a 4'6	verde
Anaranjado de metilo.....	rojo	3'1 a 4'3	amarillo
2-5 Dinitrofenol.....	incoloro	4 a 5'9	amarillo
Rojo de metilo.....	rojo	4'2 a 6'2	amarillo
Azul de bromotimol.....	amarillo	6 a 7'7	azul
Tornasol.....	rojo	5'6 a 8	azul
Rojo de fenol.....	amarillo	6'8 a 8'3	rojo
Azul de timol.....	amarillo	7'9 a 9'2	azul
Fenolftaleína.....	incoloro	8'2 a 9'9	rojo
Timolftaleína.....	incoloro	9'3 a 10'6	azul
Amarillo de alizarina.....	amarillo	10 a 12	violeta

Las mediciones colorimétricas, sean hechas a base de soluciones o de papeles reactivos preparados, no requieren para los vinos ir más allá de los límites 2'5 a 4'2 pH. También requiere que los vinos sean blancos. Para extender su efectividad a los muy coloreados (rosados y, sobre todo, tintos) se necesita decolorarlos (con un poco de negro animal activado), lo que aumenta ligeramente el pH en 0'1 — 0'3.

Los resultados colorimétricos — en el mejor de los casos — serán de una precisión de $\pm 0'1$ con respecto a la determinación electrométrica.

Soluciones colorimétricas. — El principio de este procedimiento consiste en formar una escala con soluciones tamponadas incoloras de pH, lo más similares posibles al normal del vino. A dichas soluciones se agregan unas gotas del indicador elegido, y lo mismo se hace con el vino y se compara la coloración adquirida con la escala preparada de pH conocidos. La identidad de color nos dará el pH correspondiente.

Modo operatorio. — Ribereau-Gayon y Peynaud dan las siguientes instrucciones:

1.^a Soluciones tampón. — Estas pueden ser varias, pero nosotros nos limitaremos a transcribir las indicadas por los citados autores, que recomiendan a este efecto preparar:

a) Una solución N/5 de ftalato ácido de potasio puro, que se obtiene disolviendo 40'83 g. en un litro de agua destilada.

b) una solución de ácido clorhídrico N/5.

En 9 matraces aforados de 200 cc. se efectúan las adiciones siguientes (la última columna de la tabla indica los pH de las soluciones así preparadas).

50 c.c. ftalato + 46'7	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 2'2
50 c.c. ftalato + 39'6	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 2'4
50 c.c. ftalato + 32'95	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 2'6
50 c.c. ftalato + 26'42	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 2'8
50 c.c. ftalato + 20'32	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 3'0
50 c.c. ftalato + 14'7	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 3'2
50 c.c. ftalato + 9'9	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 3'4
50 c.c. ftalato + 5'95	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 3'6
50 c.c. ftalato + 2'63	c.c. ClH; completados a 200 c.c. : 3'8

Conviene que antes de completar a 200 cc. se añada 20 cc. de alcohol en cada matraz. Se asegurará así que el tampón tenga similitud al vino, se conserve largo tiempo y tome las mismas coloraciones que él. (La presencia del 10 % de alcohol —en este método comparado al electrométrico— eleva el pH en 0'05 hasta el pH 2'8 y pasado éste, en 0'1, lo que deberá tenerse en cuenta y corregirse al compararse resultados con ambos procedimientos. Para vinos de 11 a 12 % alcohol, convendrá diluirlos el 10 %, que no altera el pH. Para vinos de superior proporción alcohólica se dará preferencia a los métodos electrométricos).

2.^a Indicadores. — Se pueden usar los indicadores colorantes siguientes:

a) Solución alcohólica (saturada) de ácido benciloanilino-nitro-benceno sulfonado (preparado por The British Drug Houses, de Londres), en el cual, el viraje de rojo a amarillo se efectúa progresivamente de pH 2'0 a pH 3'3.

b) Solución acuosa al 0'02 % de bromofenol azul, en el cual el viraje de amarillo a azul se efectúa progresivamente de pH 2'8 a pH 4'6.

c) Solución acuosa al 0'02 % de timolsulfonftaleína, donde el viraje de rojo a amarillo se efectúa de pH 1'2 a pH 2'8; este indicador no es útil si se dispone del primero, que es preferible.

d) Solución acuosa al 0'02 % de amarillo de dimetilo, donde el viraje de rojo a amarillo se efectúa de pH 2'9 a pH 4'0; este indicador puede reemplazar al segundo.

3.^a Manipulación. — En una primera serie de tubos de ensayo del mismo calibre se pone 10 cc. de cada una de las soluciones tampones escalonadas de pH 2'2 a 3'4, y 5 gotas del indicador a (ó 10 gotas del indicador c), en todos los tubos. En una segunda serie de tubos, se pone 10 cc. de cada uno de los tampones escalonados de pH 2'8 a 3'8, y 10 gotas

del indicador *b* (ó 10 gotas del indicador *d*). Se obtienen así dos escalas coloreadas; en cada escala los tubos, alineados por orden de pH crecientes, ofrecen una variación regular de tintura del colorante.

En dos tubos de ensayo, del mismo calibre que los precedentes, se pone 10 cc. de vino; se añade en uno 5 gotas del indicador *a* (o 10 del indicador *c*), y se compara la coloración con los tubos de la primera serie; se añade en el segundo 10 gotas del indicador *b* (o 10 gotas del *d*), y se compara con la segunda serie.

El pH del vino es el del patrón que posee la misma coloración que el tubo de vino, adicionados uno y otro del mismo indicador. Si, por ejemplo, el primer tubo de vino posee la misma coloración que el patrón pH 3'4 coloreado por el primer indicador, es que el pH de este vino es, al menos, igual a 3'4 (límite de la primera escala de tampones) y puede ser superior; se considera entonces el segundo tubo, y si su coloración es igual a la del tampón 3'6 coloreado por el segundo indicador, el pH de este vino es 3'6.

Las comparaciones colorimétricas deben ser hechas con cuidado; a veces conviene intercalar en la comparación tubos con agua sola y hacer las operaciones sobre fondo blanco (a este efecto es útil usar el llamado bloc de Walpole). Se recomienda, asimismo, hacer las adiciones de los indicadores al mismo tiempo en los tampones que en el vino.

Papeles reactivos

Nuestros ingenieros agrónomos Marcilla y Feduchy encontraron una mezcla de indicadores particularmente apropiada a la determinación del pH de los vinos.

Basan su procedimiento en el empleo de un papel reactivo, preparado sumergiendo papel de filtro sin cenizas — previamente lavado en agua pura — en la mezcla siguiente:

Solución acuosa saturada de anaranjado de bencilo (1).....	2 volúmenes
Solución acuosa saturada de alfa dinitrofenol.....	2 volúmenes
Solución alcohólica de azul de bromofenol.....	5 volúmenes

El papel, secado, es cortado en tiras y es parafinado uno de sus extremos un centímetro. Al efectuar la determinación, la tira se coge por la parte parafinada y se sumerge en el vino unos instantes. Luego se compara la coloración obtenida, después de dos minutos de reposo, con la escala de coloraciones y correspondencias siguiente:

1. Es el ácido benciloanilinonitrobenceno sulfonado.

pH	Coloración (húmeda)
2'8	anaranjado
3'1	gris-rojizo
3'4	gris-claro
3'7	marrón
4'0	gris-negro
4'2	violeta-sucio
4'4	violeta-oscuro
4'6	violeta-azulado

Este procedimiento es sólo utilizable directamente con los vinos blancos y rosados; e indirectamente, decolorando, también con los tintos. El error alcohólico de este indicador es mínimo y no precisa corrección.

Método electrométrico

Se fundamenta en la pila de concentración ideada por Nernst, la cual dispone de dos líquidos de distinta concentración. Estableciendo circuito con unos electrodos apropiados, pasa una corriente eléctrica mientras haya diferencia de concentración entre ambos líquidos.

La naturaleza de este fenómeno se explica de la siguiente manera: al introducir una varilla metálica (electrodo) en un líquido, se establece un equilibrio entre la llamada presión de disolución (tendencia que tiene el metal a liberar cationes que se disuelven en el líquido) y la presión osmótica. Cada catión tiene carga positiva. En consecuencia, deja otra negativa en la barra, de manera que si el equilibrio se alcanza cuando ha liberado, por ej., 6 cargas positivas, es evidente que la barra quedará cargada con 6 cargas negativas.

Ello nos dice que, en primera aproximación, la diferencia de potencial depende de la naturaleza del electrodo y de la concentración de iones en la solución.

Nernst, tras consideraciones matemáticas, dedujo la siguiente fórmula de aplicación para valorar dicha fuerza electromotriz (que es relativamente muy pequeña).

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log_e \frac{C_1}{C_2}$$

donde E : Fuerza electromotriz (voltios).

R : Constante de los gases.

T : Temperatura absoluta.

F : Constante de Faraday.

n : Valencia del metal.

C_1 y C_2 : Concentraciones.

E , depende de la relación entre las concentraciones C_1 y C_2 (en función logarítmica), a la cual se añaden dos constantes: la de los gases (R) y la de Faraday (F). Una vez valorado E , nos será fácil conocer una concentración si de antemano conocemos la otra; bastará despejar la concentración desconocida. Para este objeto, una de las concentraciones se hace conocida en función del electrodo empleado: el hidrógeno (u otro de potencial constante, cuya equivalencia con él nos sea conocida; ejemplo, calomelano y mercurio, con cloruro potásico como electrólito conductor).

Supongamos hacemos conocida C_1 , probemos de despejar C_2 . Primero pasaremos los logaritmos naturales a decimales

$$E = \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

Ahora, teniendo presente que para una temperatura T resulta constante el valor de $\frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} = f$, podemos escribir

$$E = f \cdot \log \frac{C_1}{C_2}$$

Pasando f al primer término, resulta

$$\frac{E}{f} = \log \frac{C_1}{C_2}$$

Y como el logaritmo de un cociente equivale a restar los logaritmos de sus miembros, se tiene

$$\frac{E}{f} = \log C_1 - \log C_2$$

de donde

$$\frac{E}{f} - \log C_1 = -\log C_2$$

y ya tenemos aislado C_2 , o sea la concentración de H^+ desconocida, pero no en su valor absoluto, ni tampoco en su valor logarítmico, sino en su logaritmo negativo, es decir, en su cologaritmo. Vale tanto escribir $-\log C_1$ que pH_1 , e igualmente $-\log C_2$ que pH_2 ; por lo tanto:

$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{E}{f}$, lo cual equivale a decir que el pH desconocido es igual al conocido más la fuerza electromotriz dividida por una constante.

Si ahora recordamos que en la práctica la concentración conocida la sustituimos por un potencial constante de calomel, referido a un $\text{pH} = 0$, comprenderemos bien que lo que hay que hacer es restar a $\frac{E}{f}$ el potencial del calomel referido a la solución teórica de hidrogeniones (a concentración normal). Si a este valor le llamamos E'_0 (para cada temperatura está fijado en las tablas internacionales), bastará modificar aquella fórmula por la definitiva, que dice

$$\text{pH}_2 = \frac{E}{f} - E'_0$$

Un razonamiento semejante es el que ha de hacerse para el empleo de otros electrodos: conocer su potencial y referirlo al de hidrógeno.

En resumen: el proceso mide la fuerza electromotriz de un conjunto constituido por dos medio-elementos enlazados por un puente líquido conductor. Uno de estos medio-elementos es generalmente el electrodo de calomel ($\text{Hg} - \text{ClHg} - \text{ClK}$), que sirve de elemento de referencia. El otro es constituido por un electrodo de los siguientes: platino-quinhidrona, de antimonio o de vidrio. El puente líquido conductor que los junta es la solución cuyo pH se quiere medir (en nuestro caso, el vino).

La comprobación experimental de las deducciones teóricas de Nernst han llevado su aplicación al campo de la práctica, y hoy día su empleo es cotidiano y trascendental en casi todos los procesos de transformación.

Los aparatos especiales para determinar electrométicamente la concentración de hidrogeniones (diferencia de potencial) en una solución, se llaman «potenciómetros» y disponen de todos los elementos requeridos para poder efectuar una determinación rápida y precisa; siguiendo las instrucciones dadas para su fácil manejo, de acuerdo con su construcción, y van acompañados de las correspondientes tablas de conversión.

Determinación de la acidez total

Se realiza — como ya hemos dicho — por la neutralización de los ácidos libres, por una solución alcalina valorada. Ello es de una gran sencillez tratándose de soluciones simples (de electrólitos fuertes), pero si en la solución a valorar hay algún cuerpo tampón — y el vino está



Potenciómetro

lleno de ellos —, éstos retienen a la mayor parte de hidrogeniones en forma de hidrógeno potencial, y el pH de la solución apenas se modifica. Lo que nos dice que para estos casos se requerirá un procedimiento y técnica apropiados.

«La neutralización no depende sólo del elemento añadido, sino también del poder tampón que tiene la solución.» Este poder tampón se debe a las sustancias presentes en la solución, las cuales, para conservar su K , atraen a los hidrogeniones añadidos y los pasan a reacción potencial. Tales sustancias tienen a cada momento distinto poder tampón; al principio de la neutralización es débil, luego se exalta y, finalmente, vuelve a disminuir. El momento de mayor actividad o potencia corresponde precisamente al instante en que la solución ha alcanzado un pH igual al pK de dicha sustancia ($\text{pH} = \text{pK}$).

El camino de la neutralización, si lo expresamos gráficamente, vemos no es una línea recta, sino una *S* itálica, en donde, al principio, un centímetro cúbico de álcali añadido provoca una fuerte alteración del pH ; luego, apenas si se hace ostensible (puede añadirse álcali sin que se modifique el pH , o muy poco), y finalmente, vemos cómo de nuevo llega el momento en que una pequeña adición de álcali corresponde a una fuerte variación de pH .

Cada sustancia de las integrantes de una solución compleja tiene su curva de titulación. Y algunas son polivalentes y de la misma surgen dos o tres electrólitos distintos, con sus correspondientes constantes de

disociación y equilibrios consecuentes. No se disocian todos a la vez; cuando uno empieza el otro ya ha terminado, o mejor dicho, cuando termina, el otro aun no ha empezado.

Con lo que llevamos dicho, y recordando los razonamientos expuestos para hallar la proporción en la cual un ácido presente en una solución es neutralizado (págs. 156-158), podemos enfrentarnos con el problema que representa el querer determinar el valor conjunto de los ácidos libres del vino, reacción total o concentración total de las sustancias capaces de liberar hidrogeniones.

Un ácido está enteramente neutralizado cuando el pH de la solución sea igual a su $pK + 2$. Este razonamiento (ya expuesto) es válido para el conjunto de los ácidos existentes en el vino; y cuando alcancemos un pH igual al más elevado pK de los ácidos presentes más 2 unidades, todos estarán saturados.

Ahora bien, si examinamos la lista de pK (pág. 154) de todas las funciones ácidas libres de todos los ácidos conocidos presentes en el vino, vemos alcanzan hasta pK 10; por tanto, para saturarlos es necesario alcanzar, al menos, el pH 12. Pero —y aquí surge el problema—, a esta altura de pH, el error de dilución sería enorme; además, los azúcares reaccionarían también sobre los álcalis, los polifenoles serían todos contados como ácidos, las bases débiles del vino (amoníaco, magnesia, aluminio) serían liberadas.

De aquí que se procure llegar a una solución convencional respecto al procedimiento de determinación y al significado que debe darse a la acidez total derivada de la elección de aquél, sin que ello sea menoscabo de la realidad ni de la facilidad práctica que esta valoración requiere. Esta facilidad y rapidez la ofrece el empleo de una base fuerte en la neutralización de los ácidos débiles, aunque de sales fuertemente hidrolizables. Aceptando el empleo de una base fuerte para rapidez y comodidad del análisis, se considera indispensable aceptar también como mínima constante de disociación del conjunto de los ácidos del vino, el pK 7, lo que representa tener que llevar la neutralización hasta pH 9.

Para saber en qué momento de la neutralización estaremos a pH 9 nos valdremos de los «indicadores» que viren a dicho pH. Se ha elegido como indicador —por resultar muy conveniente— la fenolftaleína, que vira alrededor de pH 9 (ver lista pág. 165).

Sucintamente vamos a dar una idea de la técnica de la titulación por el método de la fenolftaleína elegido: Se toman 10 cc. de vino (a los que se ha extraído previamente el gas carbónico por agitación en el vacío y en frío) por medio de una pipeta, y se echan en un vaso de

fondo plano. Se añaden 5 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 1 %. En una bureta, dividida en décimas de centímetro cúbico, se pone una solución de sosa N/10. Se sitúa el vaso bajo la bureta, sobre fondo blanco y cara a la luz. Se va adicionando la sosa gota a gota y agitando continuamente, fijándose en la variación de color que va experimentando el vino hasta el momento de la saturación completa, en que toma una coloración rosa persistente para el vino blanco, y verde oscura para el vino tinto. Se lee el número (n) de centímetros cúbicos de sosa empleados, los cuales, multiplicados por los factores correspondientes, nos darán la acidez total, por litro de vino. Así:

$n \cdot 0'49 =$ Acidez total, expresada en ácido sulfúrico (g. $\times$ l.).

$n \cdot 0'75 =$ Acidez total, expresada en ácido tartárico (g. $\times$ l.).

$n \cdot 10 =$ Acidez total, expresada en miliequivalentes por litro.

Entre estas expresiones puede establecerse la correspondencia siguiente:

acidez en sulfúrico $\times 20'4 =$ acidez en miliequivalencias

acidez en miliequivalencia : $20'4 =$ acidez en sulfúrico.

Determinación de la acidez volátil

En esta determinación deben tenerse en cuenta tantos extremos y consideraciones, que todos sus tratadistas creen indispensable establecer previamente una definición de lo que va a constituir el objeto a determinar, examinando de qué está formado su conjunto, fijando sus límites considerados legales según país y circunstancias, y la precisión exigible en su valoración.

Debemos a Fonzes-Diacon y Jaulmes la definición, adoptada hoy día por todos los más eminentes enólogos, y que dice: «Llamaremos acidez volátil al conjunto de los ácidos grasos de la serie acética que se encuentran en el vino. Son excluidos de la acidez volátil los ácidos láctico y succínico, y asimismo el ácido carbónico y el anhídrido sulfuroso libre y combinado».

Dicho conjunto está formado por los siguientes ácidos grasos: acético, fórmico, propiónico, butírico, isovalérico, heptílico, pelargónico, cáprico. Y en los vinos sanos, en la proporción aproximada de: acético, 96 %; fórmico, 0'5 %; propiónico, 1 %; butírico, 2 %, y trazas solamente de isovalérico, heptílico, pelargónico y cáprico.

En los vinos afectados de alguna enfermedad, estas proporciones se alteran. Y sin que puedan establecerse relaciones ni deducir — por

dichas nuevas proporciones — la clase de enfermedad, sí puede deducirse que los ataques de *Bacterium intermedium* sobre la glicerina aumentan el ácido fórmico; los ataques de *Bacterium tartrophthorum*, esencialmente sobre la glicerina, pueden aumentar el ácido propiónico (hasta el 40 %); los ataques de los filamentos del amargor, en acción sobre la glicerina, entre otros componentes, aumentan el ácido butírico (pudiendo llegar hasta el 10 %).

La acidez volátil de los vinos sanos nuevos (según graduación alcohólica de 10° a 16°) es del orden de 0'20 a 0'40 gramos por litro, expresados en ácido sulfúrico; en el curso de su conservación y crianza aumenta muy lentamente. Y en los vinos sanos viejos es de 0'60 a 0'80 gramos por litro. Estas cantidades aumentan inmediatamente que el vino sufre alguna enfermedad (sobre todo ataques de los «acetobacters»), de aquí que su medición tenga gran importancia para percatarse del estado sanitario del mismo.

Para contribuir a apartar los vinos enfermos de la circulación y sanear el mercado, todas las legislaciones vinícolas han puesto un límite de contenido máximo a la acidez volátil. Nuestra legislación permite hasta 2 gramos por litro, expresados en ácido acético. La legislación francesa, que empezó tolerando hasta 2'5 y 2 gramos si había gusto a picado (expresados en ácido sulfúrico), ha ido bajándolo progresivamente a medida que aumentaba la producción vinícola — para sanear el mercado de vinos —, hasta dejarlo en 1'20 gramos (en ácido sulfúrico) en casa de los productores y negociantes mayoristas, y 1'50 gramos (en ácido sulfúrico) en casa los detallistas. Y si el vino tiene gusto a picado, debe destilarse o transformarse en vinagre, sea cualquiera su acidez volátil.

Si existen límites legales, si la cantidad de acidez volátil nos es un indicio de la sanidad del vino (y junto con el examen microscópico y la degustación, su confirmación), es comprensible se procure alcanzar la máxima precisión en su valoración. La Convención Internacional de Roma (1935) exige la precisión de 0'2 miliequivalentes por litro, o sea 0'01 gramos en SO_4H_2 por litro.

Para la obtención de la acidez volátil nos servimos de la destilación, ya a fuego directo, ya por arrastre de vapor de agua. Antes de describir estos procedimientos, sus detalles y la bondad de los resultados, debemos manifestar que las vicisitudes que su extracción motiva vienen regidas por las siguientes normas:

En la destilación de soluciones diluídas, la concentración del ácido en el vapor es a cada instante proporcional a la concentración del ácido en el líquido. (Ello nos explica porque, conforme transcurre la destilación,

los ácidos se hallan en menor cantidad y su extracción se hace más difícil —e imposible por destilación a fuego directo—.)

Por los coeficientes de destilación relativos a cada componente sabemos que destilan más rápido los ácidos cuyas constantes de volatilidad son más altos. (Así, en el vino, desfilan por este orden: algún éster, ácido sulfuroso si lo hay, aldehídos, alcoholes, ácidos isovalérico, butílico, propiónico, después el ácido acético y fórmico, después los ácidos benzoico y salicílico si los han agregado, después el ácido láctico, y final y raramente, el ácido succínico.)

El coeficiente de destilación y la cantidad de ácido destilado en un volumen dado de destilado varía con la rapidez de destilación. (Por ello, conviene fijar a cada procedimiento un tiempo de duración, pues de durar en cada uno la operación: tiempos diferentes, los resultados también difieren.)

En las mezclas de ácidos volátiles (en nuestro caso, el vino) no es posible elegir un coeficiente medio de destilación para efectuar cálculos y deducciones, pues ya hemos dicho que la proporción de dichos ácidos volátiles no es fija ni en los vinos sanos, y mucho menos en los enfermos. (De aquí que en los procedimientos de determinación de la acidez volátil por destilación a fuego directo, en donde todos emplean factores de cálculo, sufran tanto más error cuanto mayor sea la cantidad de vino sometida a destilación. Por dicho aspecto, el procedimiento Mathieu ofrece menos error que el Gayon; éste, menos que el Duclaux, y éste, menos que el Rota.)

Cuando se busca extraer lo más completamente posible los ácidos volátiles (arrastré por vapor de agua) se efectúa también una extracción de ácido láctico y otros ácidos débilmente extraíbles. (Ello motiva se elijan, entre los procedimientos de extracción por arrastre de vapor, aquellos que presentan algún dispositivo para retener estos ácidos fijos de fácil extracción.)

Para ir de acuerdo con la aceptada definición de acidez volátil, su determinación deberá comprender las operaciones siguientes:

- 1.^a Extracción previa del anhídrido carbónico del vino.
- 2.^a Destilación a fuego directo o por vapor de agua.
- 3.^a Valoración de los ácidos destilados, por neutralización.
- 4.^a Valoración del probable anhídrido sulfuroso destilado y restarlo de la acidez hallada.

Extracción previa del anhídrido carbónico del vino

La mejor y más rápida forma de hacerlo es por agitación al vacío y en frío. Es un matraz Erlenmeyer para conexión a bomba de vacío, de unos 300 cc. de capacidad, se ponen unos 50 cc. de vino, se cierra y conecta con la bomba, y con la mano se le da un movimiento que agite suavemente al vino: dos o cuatro minutos de duración suelen ser suficientes; de comprobación puede servirnos el observar desaparezca la ligera espuma que se forma al iniciar la operación; otra comprobación nos la da la fijeza del viraje de la fenoltaleína en la valoración del destilado, pues ello es prueba que el gas carbónico está ausente del líquido, y viceversa.

Destilación a fuego directo

Los más importantes procedimientos que emplean este sistema son los de Duclaux, de Gayon (que es el Duclaux ligeramente modificado), de Mathieu y de Rota. Como en nuestro país el más extendido — y casi único practicado — es el de Mathieu, a él dedicaremos nuestra atención como representante del antedicho grupo.

Para poner en práctica el método Mathieu se emplea un aparato, que consta de un matracito de fondo redondo, de unos 50 cc. de capacidad, y de boca ancha, tapado por un tapón de caucho de dos agujeros, por uno de los cuales atraviesa un tubo que comunica con un serpentín, colocado dentro de un refrigerante, y por el otro, un tubo con llave que termina en una parte ensanchada en forma de cilindro, convenientemente graduado.

Para operar se introducen en el matraz 10 cc. de vino, se hacen hervir hasta que se obtengan 4 cc. de destilado, que se recogen en una probeta graduada; luego, abriendo la llave del cilindro de alimentación, se introducen en el matraz 6 cc. de agua destilada y se continúa hasta obtener otros 8 cc. de destilado, y se repite la operación otras dos veces, recogiendo en cada una 6 cc., obteniéndose así, en total, 24 cc. con cuatro destilaciones sucesivas.

En este líquido destilado se valora la acidez por el número de centímetros cúbicos de sosa N/10 que hacen falta para neutralizarlo, usando como indicador del viraje la fenoltaleína; a este número de centímetros

cúbicos se le añade su décima parte (equivalente, según su autor, al valor de la acidez volátil no destilada y contenida en el líquido que resta en el matraz; en conjunto calcula destilan 10/11 partes de la acidez volátil) y cuya suma nos da la acidez volátil expresada en mili-equivalentes por litro, los cuales, como ya sabemos, divididos por 20'4 (o multiplicados por 0'049), nos dan el valor expresado en ácido sulfúrico. La acidez volátil se anota en los boletines de análisis, expresada en gramos de ácido acético con aproximación de una decimal (lo cual se consigue multiplicando la acidez sulfúrica por 1'23, factor de conversión).

Los procedimientos de destilación a fuego directo presentan, en conjunto, los inconvenientes siguientes:

Es muy fácil haya pirogenación de las materias extractivas por acción del fuego directo, que, actuando en los bordes del matracito, seca y calcina la delgada lámina periférica del líquido (vino), dando lugar a la formación de productos volátiles. Dicho inconveniente puede subsanarse empleando discos de amianto de 12 a 15 cm. de diámetro, con agujero central de 4 cm., sobre el que se asienta el matraz, procurando abarque siempre menos que el nivel del vino.

El alcohol y las materias extractivas modifican la marcha de la destilación de una manera que varía con sus cantidades; en conjunto, retardan y disminuyen casi el 1 % del valor de la acidez volátil.

No establecen tiempo que debe durar la operación, y las velocidades son distintas, quedando afectados los coeficientes de destilación y, en consecuencia, los resultados. Una misma muestra destilada a diferentes velocidades da diferentes resultados. Para paliar débilmente este inconveniente es aconsejable llevar una marcha fija y lo más rápida posible. (Pues, por muy rápida que sea — en estos procedimientos —, el arrastre del ácido láctico sólo puede alcanzar — sobre 2'5 gramos por litro — 0'16 gramos como máximo; y si es lenta deja de arrastrar menos ácido acético que el calculado en cada procedimiento, cuyo resto, en el Duclaux, es del 20 %, y en el Methieu, del 10 %, en ambos aproximadamente.)

Como siempre se emplea como factor de cálculo la cantidad no arrastrada de ácido acético, cuando se trata de la acidez volátil de vinos atacados de «tourne» (vuelta) o de amargor, que aumentan grandemente las cantidades de ácidos propiónico y butírico normalmente contenidas, ello hace se obtengan resultados falsos.

Por todos estos inconvenientes, dichos procedimientos dan errores que alcanzan y depasan el 5 %, lo cual hace que los mismos sólo tengan valor de orientación y se empleen cuando no se requiera precisión alguna.

Destilación por vapor de agua

La extracción de los ácidos volátiles por destilación a vapor de agua resulta prácticamente completa y evita el peligro de la pirogenación.

En teoría, para arrastrar toda la cantidad de ácidos volátiles existente debería destilarse hasta el infinito; pero ante esta imposibilidad, se recurre a un extremo práctico que sea suficientemente óptimo, como el que resulta recogiendo de destilado unas 10-12 veces más que la cantidad de vino puesto a destilar, con la particularidad de hacerse en forma fuerte y rápida (casi violenta), que no dure más allá de 10 a 12 minutos.

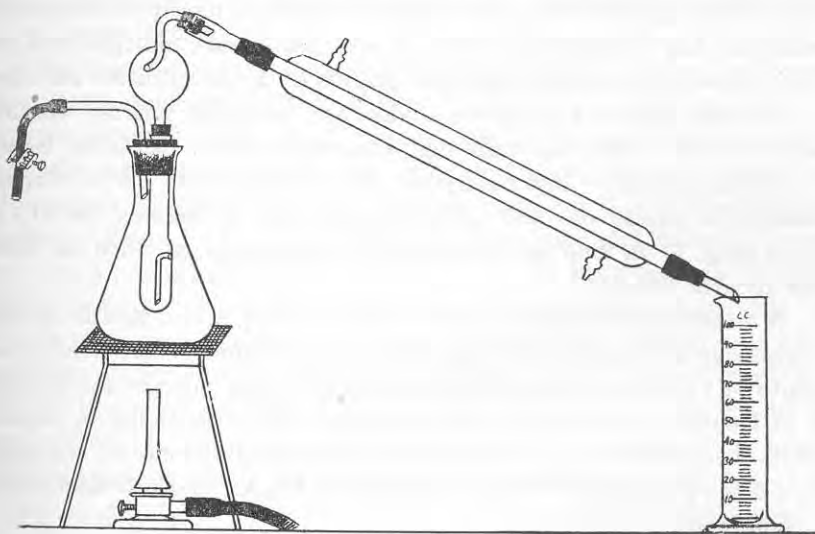
Como hemos dicho anteriormente, este sistema provoca la extracción de ligeras cantidades de ácido láctico y de los ácidos salicílico y benzoico, caso de que los haya eventualmente por haber sido adicionados para la conservación de las muestras a analizar. De aquí que los primeros procedimientos de Blarez, de Cazenave-Ferré y de Archinaud, cedan preferencia a los de la A.O.A.C. de Ferré-Archinaud y de Jaulmes, que disponen de dispositivos para retener — más o menos — el paso de dichos ácidos.

Sin duda el procedimiento Jaulmes es el más perfeccionado, pero requiere un aparato algo complicado, basado en una columna rectificadora especial. En cambio, los procedimientos de la A.O.A.C. y de Ferré-Archinaud son de sencillo aparejo y de extensión creciente su empleo, por lo que vamos a detallarlos sucintamente.

El procedimiento de la A.O.A.C.¹ comprende el siguiente aparato: a) generador de vapor, cuyo calentamiento del agua se hace mediante una resistencia eléctrica interna, conforme normas A.O.A.C.; b) destilador, compuesto de un Erlenmeyer, con un tapón de goma de dos agujeros, uno para entrada de vapor, y otro destinado a recibir un tubo de Sellier, de modelo corriente, unido, por medio de un orificio de Kjeldahl, a un refrigerante, de 40 cm. de longitud; c), colector, compuesto de un Erlenmeyer, de 300 cc., con una marca indicando los 80 cc.

Su funcionamiento técnico es como sigue: se sitúan 10 cc. de vino sin CO₂ en el tubo Sellier, y 150 cc. de agua recién hervida en el Erlenmeyer; se establecen las conexiones y se destila con ayuda de una fuente de calor exterior, haciendo pasar una corriente de vapor, de manera que se recojan 80 cc. de destilado en 10 minutos. Para los vinos

1. Official Methods of Analysis Association of Official Agricultural chemists (A.O.A.C.), 7.^a edición, 1950.

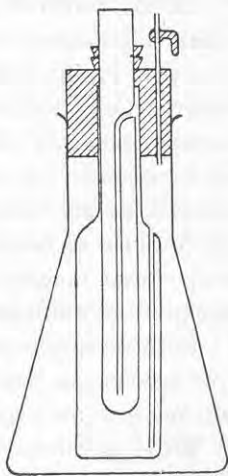


de una acidez volátil elevada se continúa la destilación midiendo todos los 10 cc. de producto destilado, hasta que no se necesite más que una sola gota de solución alcalina N/10 para hacer virar el indicador (fenolftaleína). Se recomienda utilizar buretas graduadas al 1/20 de cc.

El procedimiento Ferré-Archinaud consiste en lavar los vapores producidos en el primer borboteador (Sellier) en otro borboteador suplementario que contiene un poco de agua.

El aparato, como indica la figura, consiste en un Erlenmeyer (de medio litro de capacidad), de boca ancha, tapado con un tapón de goma de dos agujeros, uno para dar salida al gas carbónico, y el otro para los borboteadores (situado uno dentro del otro), y en conexión directa con un refrigerante simple y recolector apropiado.

Para su funcionamiento se sitúan 200 cc. de agua en el Erlenmeyer, 10 cc. de vino en el primer borboteador y 2 cc. de agua destilada en el borboteador pequeño. Se acoplan las partes y se abre el tubo de salida de gases, se calienta el agua del Erlenmeyer hasta ebullición — para que desprenda el gas carbónico que contiene —, e inmediatamente se cierra dicha salida, y a gran marcha se comienza la destilación, recogiendo 100 cc. de destilado



y se valora seguidamente con solución de sosa N/10 y fenolftaleína de indicador. Los centímetros cúbicos de sosa empleados, multiplicados por 0'49, nos darán la acidez volátil en gramos de ácido sulfúrico por litro.

El ácido láctico y los otros ácidos poco volátiles son así bastante bien retenidos, pues un vino que contuviera 10 g. de ácido láctico — caso excepcional — sólo pasaría en 150 cc. de destilado, 0'5 %; corrientemente el exceso de paso de este ácido será, al máximo de 0'03 g. (en SO_4H_2). Y un vino adicionado de 0'5 g. de ácido salicílico por litro, sólo pasaría 0'01 g.

A nuestro parecer, para la determinación de la acidez volátil, cuando se disponga de aparatos Jaulmes — que seguramente se comercializarán pronto —, creemos se generalizará su empleo, pues estamos persuadidos de la bondad y precisión de sus resultados. Mientras tanto, se seguirá usando el procedimiento Mathieu (y el Duclaux) cuando no sea necesario precisión alguna, y los procedimientos A.O.A.C. y Ferré-Archinaud, cuando lo sea.

Valoración y resta del anhídrido sulfuroso existente

Como ya hemos dicho, el anhídrido sulfuroso, por la definición de acidez volátil, no forma parte de la misma, y en cambio sí está presente en el vino (y algunos contienen importantes cantidades para facilitar su conservación), destila junto a los ácidos grasos y la valoración de los mismos queda por ello aumentada. Para evitar o subsanar este error se han propuesto y practicado diversos procedimientos, que la observación analítica ha ido rechazando por ser de peores resultados que el propio defecto. (Tal el previo empleo de oxidantes, en especial del agua oxigenada — que modifica constituyentes del vino —, algunas maneras de precipitar el sulfuroso, etc.)

Nosotros preferimos seguir el razonamiento y proceso de Jaulmes, cuya reconocida bondad hizo fuese adoptada su corrección por la Convención Internacional de Roma (1935).

En el destilado, todo el anhídrido sulfuroso se encuentra al estado libre, salvo el anhídrido combinado al acetaldehído.

El sulfuroso libre actúa como biácido ($\text{SO}_2 + \text{OH}_2 = \text{SO}_3\text{H}_2$), y es oxidable por el yodo en medio ácido, y consume dos átomos de yodo por molécula de SO_2 .

El sulfuroso combinado actúa como monoácido $\left(\text{SO}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \right)$

no es oxidable por el yodo en medio ácido y sí en medio alcalino débil, de pH superior a 8.

Por todo ello se procederá de la manera siguiente: una vez efectuada la valoración acidimétrica del destilado de 20 cc. de vino (con sosa N/10, y cuyo volumen empleado en centímetros cúbicos será n), se acidifica el medio por una o dos gotas de ácido clorhídrico puro, se añade 2 cc. de engrudo de almidón al 5 ‰ (estabilizado por 200 g. de cloruro de sodio por litro), un cristal de yoduro potásico para sensibilizar el viraje del almidón y se valora el anhídrido sulfuroso libre por una solución N/100 de yodo (el volumen empleado en centímetros cúbicos será n').

Después se alcaliniza el medio con 20 cc. de solución de bórax saturada o con unos gramos de bicarbonato de sosa (deberá llegarse a pH 9'5, lo que se verá por el viraje de un indicador de pH), con lo que desaparecerá la coloración azul, y se valora el SO_2 combinado al acetaldehído con solución de yodo N/100 — hasta reaparecer color azul — (el volumen de yodo empleado esta vez en centímetros cúbicos será n'').

La corrección de sustracción que debe sufrir n es igual a:

$$1/10 \left(n' + \frac{n''}{2} \right)$$

Y la acidez volátil expresada en gramos de ácido sulfúrico por litro es igual a:

$$0'245 \left(n - \frac{n'}{10} + \frac{n''}{20} \right) \quad (I)$$

Ejemplo. Siendo:

n el número de c.c. de sosa N/10 empleados en valorar la acidez volátil (milivalentes por litro).....	14'3
Lo cual expresado en SO_4H_2 g. por L. (14'3/20'4) es	0'70
n' el número de c.c. de yodo N/100 empleados en valorar SO_2 libre.....	5,6
n'' el número de c.c. de yodo N/100 empleados en valorar SO_2 combinado....	2'0

tendremos, aplicando la fórmula (I)

$$0'245 \left(14'3 - \frac{5'6}{10} + \frac{2}{20} \right) = 0'33$$

0'33 g. por L. es la acidez volátil expresada en ácido sulfúrico correspondiente al vino analizado.

Como en nuestros laboratorios enológicos es más corriente operar sobre 10 cc. de vino y usar soluciones de sosa N/0'49 y de yodo N/50,

puede emplearse el procedimiento anterior (de Jaulmes), pero teniendo en cuenta dichos términos, se efectuará el cálculo siguiente:

$$a - \left[(b \cdot 1'53) + \frac{(c \cdot 1'53)}{2} \right] \quad (II)$$

donde:

- a es la valoración de la acidez volátil expresada en SO_4H_2 en gramos por litro.
- b es el sulfuroso libre, expresado en SO_2 gramos por litro.
- c es el sulfuroso combinado, expresado en SO_2 gramos por litro.
- 1'53 es el factor de conversión (exactamente 1'5297) del SO_2 a SO_4H_2 , es decir, al multiplicar b y c por 1'53, pasamos el valor del SO_2 a su equivalencia en valor SO_4H_2 .

Ejemplo : siendo $a = 0'70$; $b = 0'180$ y $c = 0'064$, aplicando la fórmula (II) tendremos:

$$0'70 - \left[(0'180 \cdot 1'53) - \left(\frac{0'064 \cdot 1'53}{2} \right) \right] = 0'32$$

0'32 g. por L. es la acidez volátil expresada en ácido sulfúrico correspondiente al vino analizado.

A esta acidez volátil corregida algunos la han llamado «volátil real» (llamando a la no corregida, «aparente»), pero como se desprende de la definición dada, de acidez volátil sólo hay una, llámesele como se la llame, y corresponde a la determinación que tenga presente todos los extremos señalados: descarbonatación, destilación acurada y corrección del sulfuroso.

Determinación de la acidez fija

El conjunto de los ácidos libres no volátiles, llamado «acidez fija», se determina actualmente por cálculo, hallando la diferencia entre la acidez total y la acidez volátil. Según la Convención Internacional de Roma de 1935, las acideces total y volátil que entraran en este cálculo no deben ser corregidas del contenido en anhídrido sulfuroso libre y combinado que ellas contengan eventualmente.

Determinación de los ácidos orgánicos

Del conjunto de los ácidos orgánicos que constituyen la acidez fija, nos interesa saber el valor de la parte correspondiente a cada cual, es decir, cada ácido orgánico considerado individual y totalmente, comprendiendo tanto la parte libre como la combinada formando sales.

Los ácidos orgánicos más importantes son el tartárico, málico y cítrico (procedentes de la uva), y el succínico y láctico (procedentes de la fermentación). Los demás (glucónico, dioximálico, etc.) son productos de transformaciones secundarias o de presencia accidental, procedentes de vendimias alteradas y cuantitativamente ínfimos.

La valoración de estos ácidos se efectúa por procedimientos adecuados a cada uno, y aunque suelen ser muy engorrosos y relativamente poco precisos, son aceptables, pues permiten establecer y cuadrar los respectivos balances iónicos. Para ello es conveniente expresar los resultados en miliequivalentes por litro, a más del de gramos por litro.

Ácido tartárico ($\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} = 150.09$)

Es el ácido más característico del vino, el más fuerte, disociado y estable; siendo primordial su papel en las condiciones organolépticas y en los fenómenos de óxido-reducción.

En la determinación del ácido tartárico ha sido tradicional seguir los métodos de insolubilidad del bitartrato de potasa, aunque por su poca precisión son hoy día sustituidos por los métodos basados en la doble isomería del ácido tartárico.

Los métodos basados en la insolubilidad del bitartrato de potasa presentan dos errores: uno, «la precipitación incompleta del bitartrato de potasa, que obliga a proceder a una corrección»; corrección imposible de precisar en un medio que contiene otros ácidos orgánicos, cada uno de los cuales influye distintamente en la solubilidad de dicha sal; otro, la precipitación junto al bitartrato de otras sales, entre las que se hallan los fosfatos y sobre todo el malato ácido de potasa. Con todo, aun suele usarse el *método Pasteur-Reboul*, excepto para vinos abocados o dulces, donde es inaplicable. Seguidamente describiremos el modo operatorio de Mestrezat, por ser el más empleado del citado método.

En una cápsula se ponen 50 cc. de vino, más 2 cc. de una solución al 20 % de bromuro de potasa y se somete al baño-maría, para que se

evapore el líquido hasta adquirir consistencia siruposa. La evaporación no debe ser llevada demasiado lejos; después del enfriamiento, la masa no debe quedar presa, sino que debe aún presentar una fluidez necesaria a la obtención de cristales voluminosos, fáciles de ser lavados posteriormente. Si la desecación ha sido llevada demasiado lejos, se puede alcanzar la consistencia deseada por la adición de algunas gotas de agua. La cápsula es en seguida cubierta y abandonada cuatro o cinco días a sí misma en un sitio fresco (húmedo y frío). Después se procede a tres o cuatro lavajes de 10 a 15 cc. cada uno, con una solución alcohólica de 45°, saturada de bitartrato de potasa. Se disuelven los cristales en agua hirviente y se valora la acidez por sosa N/10 en presencia de fenolftaleína. El número de centímetros cúbicos gastados, multiplicados por 20, nos dará el valor en miliequivalentes por litro; si se quiere expresar el resultado en bitartrato de potasa, se multiplicará el número de centímetros cúbicos gastados por 0'376.

El método basado en la doble isomería del ácido tartárico fué ideado por Pasteur (1873) y puesto en práctica por Kling (1910). El hecho capital del mismo reside en que el ácido tartárico del vino es el isómero derecho (dextrógiro), y que se puede combinar, molécula a molécula, al isómero izquierdo (levógiro), para dar ácido tartárico doble isómero (o racémico), el cual es fácilmente precipitable por el ion Ca, formando tartrato-d-l de calcio, una de las sales más insolubles de los ácidos orgánicos. El primer precipitado obtenido está empapado de tartrato-levógiro de calcio, que falsea la valoración. Para purificar el precipitado se redisuelve en ácido clorhídrico y se precipita de nuevo mediante acetato de sodio + acetato de calcio. El precipitado es entonces de tartrato-d-l de calcio (racemato de calcio) puro. Este tartrato es seguidamente valorado por oxidación permangánica.

Exponemos la realización de estos métodos por la técnica Kling, con las modificaciones hechas por Peynaud, que la hacen más económica y precisa: Una muestra de ensayo de 10 cc. de vino limpio situada en un Erlenmeyer de 250 cc. es adicionada de 50 cc. de agua destilada; para los vinos donde el contenido en ácido tartárico es inferior a 1'5 g. tiene interés hacer la valoración sobre una toma doble, o sea, 20 cc.; asimismo, si ella no alcanzara los 0'75 g. se opera sobre 40 cc. de vino. En todos los casos se añade a la muestra 10 cc. de una solución de tartrato levógiro de amoníaco a 20 g. por litro.

Después de mezclados, se añaden 10 cc. de la solución de acetato de Ca de Kling. (Preparación: 16 g. de CO_3Ca son disueltos en 120 cc. de ácido acético, y se añade agua hasta completar el litro.)

Después de la adición del acetato de calcio se agita de nuevo y deja en reposo durante unas doce horas, de la tarde a la mañana, actuando así: al final de este tiempo, el precipitado es separado por filtración sobre filtro plano, sin pasar todo el precipitado sobre el filtro; para evitar las pérdidas de cristales por capilaridad cuando se pone el líquido sobre el filtro se vaselina ligeramente los bordes exteriores del Erlenmeyer.

El precipitado es en seguida lavado dos veces con 5 cc. de agua fría puesta primero en el Erlenmeyer, después sobre el filtro; después se agujerea el filtro y se arrastra el precipitado dentro el matraz mediante 50 cc. como máximo de una solución tibia de ácido clorhídrico N/20; de esta manera los cristales grandes de tartrato-levógiro de Ca y las sustancias coloidales quedan sobre el filtro.

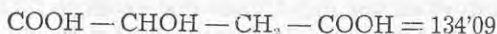
La solución es recogida en el mismo matraz donde tiene lugar la precipitación sin pérdidas de materia. Un trozo de papel de tornasol rojo se sitúa en el líquido, y se neutraliza hasta azul perceptible mediante una solución de NH_3 de 22° B. diluída al tercio, de la que se necesitan alrededor de quince a veinte gotas. Se mantiene 30 segundos en ebullición; después se deja reposar una hora y se separa el nuevo precipitado por filtración; se le lava dos veces con agua fría; se le arrastra y disuelve por unos 50 cc. de una solución de SO_4H_2 N/10 proyectada con fuerza mediante frasco de lavar y que se recibirá siempre en el mismo Erlenmeyer. No queda más que valorarlo por una solución N/10 de permanganato de potasa (3'16 g. $\times$ l.). Para esta valoración se añaden dentro el Erlenmeyer, 4 cc. de SO_4H_2 al tercio; se lleva hasta cerca de la ebullición y, con la ayuda de una bureta, se tira poco a poco la solución de permanganato; la decoloración de los primeros centímetros cúbicos es lenta; rápida para los siguientes, y nuevamente lenta cuando se aproxima el final de la reacción. La solución estará siempre mantenida en los alrededores de 100°. Se adiciona permanganato hasta que una sola gota dé a la solución una coloración rosa estable. Para las dosis débiles de ácido tartárico se empleará más cómodamente una solución de permanganato N/20.

El contenido de ácido tartárico expresado en miliequivalentes por litro se calcula según la fórmula siguiente, siendo la toma de ensayo o muestra de 10 cc. y el título del permanganato N/10:

$$\frac{\text{c.c. de MnO}_4\text{K} \times 100}{2 \times 10 \times 3'25}$$

El miliequivalente de ácido tartárico equivale a 75 mg.; el contenido en gramos de ácido tartárico por litro se obtiene multiplicando el resultado precedente por 0'075. Multiplicándolo por 0'094 se obtendrá la cantidad de ácido tartárico expresada en bitartrato de potasa por litro.

Ácido málico



El ácido málico está presente en la mayoría de los frutos e igualmente en las uvas; en éstas, conforme avanza la maduración va disminuyendo su contenido, pudiendo llegar en climas cálidos y veranos calurosos, a ser casi nulo; en cambio, en climas templados y veranos relativamente fríos, puede alcanzar notables cantidades. Entonces afecta a la característica organoléptica de los vinos a los que proporciona juventud, verdosidad y dureza. (Lo cual puede mitigarse a través de la fermentación o retrogradación maloláctica: $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$; con lo que disminuye la acidez cuantitativa y cualitativamente, puesto que el nuevo ácido lo es en menos valor; Ribereau-Cayon cree que a esta retrogradación es debida la alta calidad de muchos vinos de Burdeos. En España sólo se presenta — contados años — en los vinos de la Rioja.)

El análisis de este ácido se presenta engorroso por ser de comportamiento químico muy similar al ácido tartárico y muy difícil de separarlo.

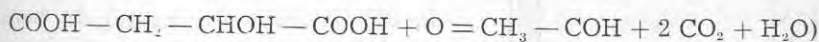
Procedimiento Ferré. — Está basado en la separación de los ácidos tartárico y málico de los otros ácidos vínicos, gracias a la insolubilidad de sus sales de bario en alcohol de 66° y a la solubilidad de dichas sales en el agua. Dicha solución se evapora y calcina, determinándose la alcalinidad de sus cenizas. De la suma de ácido tartárico + ácido málico así obtenida se deduce el ácido tartárico valorado aparte (y el ácido cítrico si lo hubiera en cantidad).

Técnica. — Se sitúan 10 cc. de vino (exentos de gas carbónico) en un matraz de 100 cc.; se neutralizan con NaOH N/5 en presencia de fenolftaleína (para hacer pasar los fosfatos primarios del vino al estado secundario). Se añade, según la acidez del vino, de 1 a 2'5 cc. (generalmente 2 cc.) de cloruro de bario a 1/10, más 20 cc. de agua destilada y después 80 cc. de alcohol de 85°. Se agita y deja en reposo una media hora. El precipitado es separado por centrifugación, lavado con

alcohol de 66°, y disuelto en seguida (filtro incluido) en 100 cc. de agua; se agita y filtra (para separar el precipitado de tannato, sulfato y fosfato de bario). Se coge una parte alícuota (generalmente 75 cc.) del líquido filtrado y se evapora a sequedad; calcina y se dosa la alcalinidad de las cenizas mediante ClH N/5 y NaOH N/5 y heliantina como indicador.

El volumen de solución ácida para saturar la alcalinidad de las cenizas se multiplicará por 80/3 para expresar su valor en miliequivalentes por litro de vino. De ellos se restará la cantidad de ácido tartárico (como el cítrico, caso de haberlo en cantidad), expresada asimismo en miliequivalentes por litro. Si queremos expresar el resultado en gramos de ácido málico por litro de vino, multiplicaremos dicha diferencia por 0'067.

Procedimiento Peynaud. — Está basado en la producción de una molécula de acetaldehído a partir de una molécula de ácido málico por oxidación mangánica. (La reacción se escribe:



Las condiciones precisas de oxidación que permiten alcanzar el rendimiento cuantitativo son las siguientes:

1.^a Se realiza la oxidación en el aparato de destilar, haciendo llegar, al líquido en ebullición, la solución diluída de permanganato de potasa. (Aconseja emplear un aparato de destilación llevando un tubo conductor capilar que permite la llegada gota a gota de la solución oxidante). Dicho aparato sirve también en la valoración del ácido láctico por transformación en acetaldehído y del ácido cítrico por transformación en acetona.) El acetaldehído se recoge en el destilado.

2.^a La concentración de ácido málico en el líquido a valorar debe estar comprendida entre 30 y 140 mg. por 100.

3.^a El pH de la solución de ácido málico debe ser tamponado alrededor de 3'2. Si la acidez es más elevada, el rendimiento es deficitario. Para tamponar, se añade de 10 a 20 cc. de una solución tampón concentrada (de la composición siguiente, por litro: 150 g. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ + 5 cc. PO_4H_3 siruposo) que impone su pH al medio, de 3'2 a 3'4.

4.^a La oxidación debe ser lenta, la solución de permanganato muy diluída: N/100 ó N/200. Las adiciones de MnO_4K se efectuarán a la cadencia de una gota por segundo. La oxidación es catalizada por 1 cc. de una solución de 50 g. por litro de sulfato de manganeso.

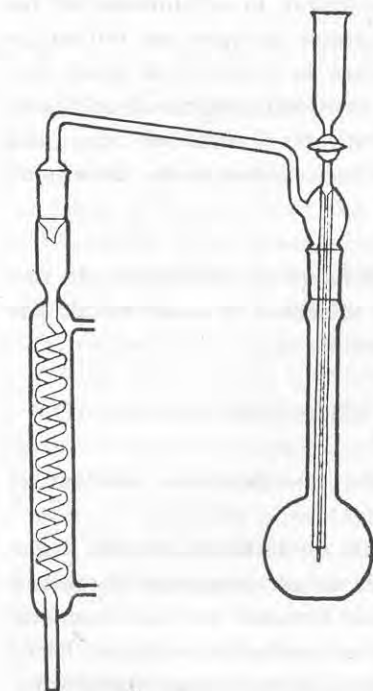
5.^a La ebullición debe ser viva. Y regularizada por algunos trocitos de piedra porosa, precaución indispensable para la buena marcha de la oxidación.

Como otras sustancias (etanol, glicerina, ácido láctico, etc.) dan acetaldehído por oxidación mangánica, debe empezarse la operación por separar el ácido málico por precipitación al estado de sal de bario.

El acetaldehído formado será en seguida combinado al sulfito de sodio, y el ácido sulfuroso combinado será valorado por el iodo (técnica Jaulmes-Espezel).

Modo operatorio. — 10 cc. de vino o de mosto situados en un erlenmeyer son neutralizados por una solución de amoníaco (22° Be. diluido al tercio). Se añaden 5 cc. de una solución normal de cloruro de bario y 60 cc. de alcohol de 90° saturado de malato de bario. Se deja en reposo en una nevera, tres horas, para que precipite.

El precipitado voluminoso que contiene aún todos los iones tartrato y citrato y una parte de los iones succinato que hay en el medio es recogido sobre un filtro plano, lavados dos veces por 25 cc. de alcohol a 72° saturado de malato de bario, y se escurre bien. Se arrastra el precipitado dentro del erlenmeyer donde ha sido efectuada la



Aparato de destilación por oxidación mangánica.

precipitación. Este líquido es calentado a ebullición y se le adiciona 5 cc. de solución normal de SO_4H_2 , que libera los ácidos. Una vez enfriado, se lleva su volumen con agua hasta los 100 cc., en otro matraz aforado, y después se filtra para separar el sulfato de bario.

Diez centímetros cúbicos de este filtrado (o sea, 1 cc. de vino) o menor cantidad, si se trata de un mosto verde o de un vino rico en ácido málico, son oxidados en las condiciones señaladas más arriba. El destilado es recogido en una solución de sulfito de sodio en medio fosfatado de pH 7. El acetaldehído es seguidamente valorado por oxidación, mediante iodo N/100 en medio boratado. (Se sigue el método de valo-

ración del acetaldehído de Jaulmes y Espezel, que más adelante esquematzamos.)

Cálculo. — Sea n el número de centímetros cúbicos de iodo utilizados. Pero como los ácidos tartárico o cítrico han sido asimismo oxidados debe corregirse el resultado de la valoración iodométrica. Así, para el ácido tartárico:

$$\frac{\text{micro-eq. de la muestra}}{20} \text{ y para el ácido cítrico: } \frac{\text{micro-eq. de la muestra}}{50}$$

Después de efectuadas las correcciones, el contenido de ácido málico por litro es dado por las fórmulas siguientes:

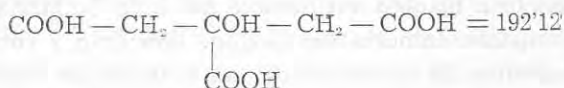
$$\text{expresado en milivalentes } \frac{10 n}{v}$$

$$\text{expresado en gramos } \frac{0.67 n}{v}$$

donde: n es el volumen de iodo centesimal utilizado, y

v es el volumen de la muestra llevada a oxidar (en la destilación).

Ácido cítrico



Existe en mayor cantidad en los mostos que en el vino (0.10 a 0.50 g. L.), más en los vinos blancos que en los tintos y en los jóvenes que en los viejos.

La valoración del ácido cítrico se basa fundamentalmente en que por oxidación mangánica — dentro ciertas condiciones — se forma ácido acetododicarbónico; pudiéndose para ello seguir varias técnicas operatorias.

Método Denigès. — Se oxida en caliente la solución cítrica por MnO_4K en presencia de sulfato de mercurio, obteniéndose un complejo insoluble de ácido acetododicarbónico-mercúrico. Y se compara el enturbiamiento obtenido en las muestras preparadas con valores conocidos de ácido cítrico, que habrán sufrido paralelamente el mismo tratamiento.

Técnica. — A 10 cc. de vino se adiciona 1 g. de bióxido de plomo; se agita, añadiéndose después 2 cc. de una solución de sulfato de mercurio (preparada así: óxido de mercurio 5 g., ácido sulfúrico concentrado 20 cc., agua 100 cc.), se agita nuevamente y se filtra. De dicho líquido filtrado se ponen en un tubo de ensayo 5 a 6 cc.; se lleva a ebullición y se le añade una gota de solución de permanganato de potasa al 1 %, después que pierda el color se le añade otra gota, y así, seguidamente, hasta 10 gotas.

Los vinos normales dan un enturbiamiento muy débil. A la dosis de 0'10 g. por litro, el enturbiamiento es señaladamente acusado, y él es acompañado de un precipitado floculoso, a partir de 0'40 g. por litro.

Cuando se comprueba la presencia de ácido cítrico se hacen los ensayos comparativos con las soluciones de valor conocido, para obtener un cuantitativo del mismo.

El propio autor y Jaulmes han modificado favorablemente el modo operatorio, actuando de la siguiente manera: En diversos tubos de ensayo de idénticas dimensiones situados en una pequeña gradilla metálica se ponen 5 cc. de vino conteniendo ácido cítrico en las siguientes proporciones: 0'0-0'25-0'50-0'75-1'0 g. por litro, y defecados al óxido de plomo y al sulfato de mercurio, como el vino a ensayar, igualmente defecado, según se ha dicho antes; se añade 1 cc. de permanganato de potasa al 1 %, se agita y lleva al baño de María hirviente (todos los tubos). El permanganato no tarda en ser reducido, se espera a que todos los tubos estén bien blancos, retirándose del baño de María y se dejan enfriar. Se comparan entonces sin ninguna dificultad y con el máximo de seguridad posible. Si se encuentra una cantidad de ácido cítrico superior a 0'75 g. es preferible empezar de nuevo diluyendo el vino del ensayo (a la mitad) o el de las muestras (un cuarto). A pesar de estas precauciones, la precisión del dosado no es grande y el error relativo puede alcanzar el 20 %.

Método Kogan-Peynaud. — Consiste en oxidar el ácido cítrico en ebullición de manera que el ácido acetonodicarbónico sea descompuesto a medida de su formación en gas carbónico y acetona, que destila y será dosada en el destilado.

Esquema del proceso: El ácido cítrico es precipitado al estado de sal de bario en medio alcohólico a 50°; se sitúa el precipitado complejo en el aparato de destilación con una solución acuosa de fosfatos para tamponar el medio a pH 3'3; se hace hervir y que le llegue gota a gota el permanganato de potasa N/20, el ácido cítrico es transformado cuanti-

tativamente en acetona que destila. Se valora seguidamente la acetona del destilado. Para esto, debe oxidarse el acetaldehído que la acompaña por el permanganato de potasa en frío y se valora la acetona por el iodo en medio alcalino.

Técnica. — a) precipitación del ácido cítrico: 50 cc. de mosto o de vino situados en un erlenmeyer, son neutralizados mediante una solución de amoníaco (22° Be. diluido al tercio); se añaden 10 cc. de solución normal de cloruro de bario y, después de la mezcla, 65 cc. de alcohol de 88°, en el caso de los vinos (de 96°, en el caso de los mostos). Se agita y se deja en la nevera durante cuatro horas. Después de este tiempo, el precipitado que contiene, entre otros elementos, todos los aniones citrato y tartrato del medio y una parte del ion malato es recogido sobre filtro y lavado dos veces con 25 cc. de alcohol de 50°, saturado de citrato de bario. El precipitado bien escurrido es en seguida arrasado por agua caliente al mismo erlenmeyer en que precipitó. El líquido es llevado a ebullición y tratado — con el fin de liberar los ácidos — con 5 cc. de SO_4H_2 N/. Después del enfriamiento, el líquido es aumentado hasta 100 cc. exactos en un matraz aforado, siendo después filtrado para separar el sulfato de bario.

b) Oxidación del ácido cítrico. — Sobre 50 cc. del líquido filtrado, correspondiente a 25 cc. de vino, se opera la oxidación por el permanganato, utilizando un aparato de destilación como el empleado para determinar el ácido málico por el procedimiento Peynaud.

La muestra se sitúa dentro del matraz de cuello largo; el medio es ajustado a un pH 3'2-3'4, mediante 10 cc. de una solución tampón de la composición siguiente: 150 g. de fosfato monopotásico + 5 cc. de ácido fosfórico siruposo y la cantidad de agua suficiente para completar un litro. Se añade aún 40 cc. de agua destilada y 1 cc. de una solución de sulfato de manganeso a 50 g. por litro, como catalizador indispensable. La ebullición es regularizada por algunos trocitos de piedra porosa.

La adición del permanganato N/20 no se realiza hasta que el líquido lleva unos instantes hirviendo (para eliminar el alcohol), y se hace a la cadencia de una gota por segundo. Eliminado el alcohol, se recoge el destilado en un matraz de 125 cc. conteniendo algunos centímetros cúbicos de agua para sumergir el tubo de llegada. La oxidación es continuada hasta que el color oscurece y anuncia un exceso de oxidante.

c) Purificación de la acetona. — El destilado contiene, junto a la acetona procedente del ácido cítrico, el acetaldehído procedente, sobre todo, del ácido málico.

El acetaldehído es oxidado en frío y en medio ácido por el permanganato de potasa, en condiciones tales que la acetona no es afectada. Para ello, el destilado es acidificado por 4 cc. de SO_4H_2 al tercio y tratado con 10 cc. de MnO_4K en solución N/ (y de 15 a 20 cc. si se trata de mostos verdes); el volumen es completado a 100 cc. con agua destilada, y el frasco es tapado y dejado en reposo durante 45 minutos a la temperatura ambiente. El contenido del frasco es pasado al matraz de destilación y lavado dos veces, yendo el líquido al matraz. El exceso de permanganato es reducido por adición de una solución de sulfato ferroso concentrado (400 g. por litro). Se destila, se recogen 50 cc. de destilado en un frasco conteniendo 5 cc. de NaOH cinco veces normal y se valora la acetona en este líquido.

d) Valoración de la acetona. — Se añade al líquido alcalinizado 25 cc. de iodo N/50, que se deja en contacto durante 20 minutos con el frasco cerrado. Después de este tiempo se valora el iodo restante por el hiposulfito de sodio N/50 en presencia de engrudo de almidón y en medio ácido, empleando para ello 5 cc. de SO_4H_2 al tercio. (La correspondencia de los líquidos de iodo y de hiposulfito debe haber sido establecida paralelamente en un ensayo en blanco, después de estar el iodo durante 20 minutos en medio alcalino.)

Un equivalente de ácido cítrico corresponde finalmente a 2 equivalentes de iodo. El contenido de ácido cítrico expresado en miliequivalentes (centímetros cúbicos de solución normal) es obtenido multiplicando por 0'4 el volumen de iodo N/50 reducido (por la acetona), puesto que la oxidación ha sido llevada sobre 25 cc. de vino o mosto. Para expresar el resultado en miligramos se tendrá presente que el valor miliequivalente del ácido cítrico hidratado es 70.

Ácido láctico. $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH} = 90'08$.

Es producido en la fermentación vinica en pequeñas cantidades (menos de 1 g.); también es producido en la fermentación maloláctica de los vinos ricos en ácido málico procedentes de zonas frías o de uvas no suficientemente maduras, y asimismo hay producción de ácido láctico en el curso de diferentes enfermedades bacterianas del vino.

Entre los diversos procedimientos para la determinación de este ácido destaca el de su separación en sal de bario a favor de su solubilidad en el alcohol, y el de su oxidación por permanganato de potasa y valoración del acetaldehído resultante.

El procedimiento *Möslinger*, modificado por Bonifaci, por Ferré y por Michel, está basado sobre la solubilidad de los lactatos y acetatos de bario y sobre la insolubilidad de los tartrato, malato, succinato, sulfato, fosfato y citrato de bario en medio alcohólico a 70°, con calcinación y valoración de la alcalinidad.

Técnica. — Se sitúa en un matraz de 110 cc, 20 cc. de vino, que son neutralizados por adición — en ligero exceso — de una solución de barita saturada, en presencia de fenolftaleína. Se añade 2 cc. de cloruro de bario al 10 %, después alcohol de 95° hasta un volumen de 100 cc. aproximadamente; se neutraliza de nuevo si hay lugar a ello, hasta la obtención de una coloración rosa, y se completa al enrase.

Se agita y deja en reposo durante tres horas, a fin de obtener la precipitación integral del succinato de bario. Separar el precipitado por centrifugación o por filtración. El líquido es entonces desembarazado del exceso de barita que contiene por borboteo de una corriente de gas carbónico, o más simplemente, por insuflación de aire mediante un tubo afilado. La decoloración de la fenolftaleína indica un exceso de gas carbónico. Déjese en contacto hasta que el precipitado se amontone. Separar el carbonato de bario.

Introducir en una cápsula de porcelana 80 cc. de líquido, al que se quita el alcohol con precaución al baño de María; añadir entonces 2 cc. de una solución de sulfato de potasa aproximadamente normal, y continuar la operación hasta sequedad.

Calcinar y valorar la alcalinidad de las cenizas mediante ClH N/5 y NaOH N/5. Los ácidos volátiles son valorados separadamente.

Los resultados serán expresados en centímetros cúbicos de solución normal (o miliequivalentes) por litro; el ácido láctico es dado por diferencia.

Ácido láctico en cc. N/ por litro = $(n \cdot 13'75) - \text{cc. N/ ácidos volátiles.}$

Procedimiento Espil-Ribereau Gayon-Peynaud-Charpentié. — Como hemos dicho, está basado en la oxidación del ácido láctico por el permanganato de potasa; se forma acetaldehído, que se valora siguiendo la técnica Jaulmes-Espezel.

Previamente deben eliminarse todas las sustancias capaces de dar etanol por permanganatación: ácidos orgánicos, polifenoles, taninos, azúcares, butilenoglicol, etc., lo que se obtiene por una doble defecación al plomo y a la cal en medio alcohólico y por una evaporación a seco para eliminar el butilenoglicol.

Defecación del vino. — 25 cc. de vino son defecados por 12'5 cc. de una solución de acetato básico de plomo (densidad: 1'32); se filtra. Los azúcares de 20 cc. del filtrado son fijados por las adiciones siguientes: 20 cc. de SO_4Cu a 100 g. por litro, y 20 cc. de una lechada de cal de 100 g. de Ca(OH) por litro; se mezcla y deja en reposo durante dos horas. Se filtra y recoge de 30 a 35 cc. del filtrado, que reciben exactamente igual volumen de una solución de CO_3Na_2 de 20 g. por litro; el exceso de iones Ca , Cu y Pb precipita; se filtra. El licor es acidificado por adición — en igual volumen — de SO_4H_2 N/5; ella servirá para la valoración del ácido láctico.

Valoración del ácido láctico. — 40 cc. del licor precedente que corresponde a 20/9 de centímetros cúbicos de vino, son introducidos en un matraz de destilación con 5 cc. de SO_4H_2 normal, 1 cc. de SO_4Mn a 50 g. por litro y 40 cc. de agua destilada; se añaden algunos granitos de piedra porosa. El matraz es conectado al aparato de destilación, que contiene un tubo capilar para permitir llegar, gota a gota, a la superficie del líquido una solución de permanganato N/200 a un ritmo de gota al segundo; dicha oxidación no se principia hasta transcurridos unos minutos de ebullición, de manera que desaparezcan las trazas de alcohol. La ebullición debe ser rápida.

El destilado es recogido en un vaso cónico conteniendo 20 cc. de una solución tampón de pH 7, y 5 cc. de una solución de bisulfito de sodio de 10 g. por litro aproximadamente. La destilación se sigue hasta alcanzar coloración oscura el líquido del vaso, indicando un exceso de óxido de manganeso. El aldehído es entonces valorado en el destilado, siguiendo la técnica de Jaulmes y Espezet: se oxida el anhídrido sulfuroso libre en medio acidificado por debajo de pH 2, y se valora con una solución de iodo N/100, el anhídrido combinado al aldehído, en medio tamponado a pH 9'5 por medio de una solución alcalina de borato de sodio.

Del volumen empleado de iodo N/100 se restará 0'5 cc., por considerarse es la cantidad necesaria para hacer virar el engrudo de almidón en medio alcalino. Un centímetro cúbico de iodo N/100 corresponde a 5 micromoléculas, o sea, 0'45 mg. de ácido láctico.

Se obtiene así, si las precauciones indicadas son seguidas: presencia de SO_4Mn , ebullición regularizada por algunos granitos de piedra porosa, fluencia lenta de MnO_4K muy diluído, los rendimientos teóricos en aldehído, lo que se puede verificar con soluciones de ácido láctico de valor conocido; las pérdidas no pasan del 3 %. La operación de destilación y valoración del acetaldehído dura 20 minutos aproximadamente.

Ácido succínico, $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} = 118.09$.

Es un producto constante en la fermentación alcohólica vínica; su contenido oscila entre 1 y 2 g. por cada 100 g. de alcohol producido. Se considera el ácido orgánico que más contribuye al gusto de vino. Es muy resistente a las acciones bacterianas.

Su aislamiento y valoración dentro del vino está basado en la insolubilidad de sus sales de bario (en medio alcohólico, 80°) y de plata (en medio acuoso), en su solubilidad en el éter y en su resistencia a los agentes oxidantes. Los métodos más usuales son el ya clásico de Kunz, la técnica de Marignan y la doble extracción de Peynaud.

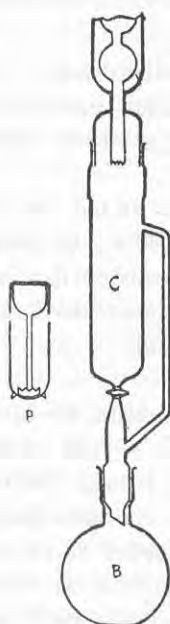
Método Kunz simplificado. — 150 cc. de vino son concentrados alrededor de 100 cc. Una vez enfriado se añade 4 g. de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 3 cc. de una solución al 1/10 de cloruro de bario; se completa hasta 150 cc. con agua destilada y se filtra. 100 cc. del destilado son evaporados hasta concentración siruposa. Se añaden 20 cc. de agua y después 80 cc. de alcohol de 95° . Al término de dos horas, el precipitado es recogido sobre un filtro, lavado en alcohol y en seguida disuelto en ácido sulfúrico normal. Mientras la solución está aún caliente se añade un exceso de solución saturada de permanganato de potasa. Este exceso es en seguida reducido por adición de sulfato ferroso y el conjunto es evaporado hasta un volumen de 50 cc., que es sometido a la extracción por el éter en un aparato continuo. Después de algunas horas de funcionamiento se valora el extracto por la sosa N/10, o mejor (a causa de las trazas de ácido sulfúrico y ácido acético), precipitándolo por un exceso de nitrato de plata N/10; la solución es neutralizada, filtrando y valorando el exceso de plata del filtrado por el sulfocianuro N/10.

1 cc. de NO_3Ag N/10 corresponde a 5.9 mg de ácido succínico.

Método Peynaud. — Este método evita la precipitación, difícilmente completa y que necesita un fuerte volumen de alcohol, por una doble extracción. La extracción debe ser conducida sobre una muestra mínima de 1/2 miliequivalente de ácido succínico.

75 cc. de vino y mejor concentrados a 50 cc. y adicionados de 1 cc. de SO_2H_2 al tercio, serán agotados por el éter en un aparato de Hagen durante, al menos, 5 horas (por cada aparato extractor, la duración de la extracción deberá ser determinada por ensayos en solución simple).

Los ácidos orgánicos extraídos son oxidados en caliente en medio sulfúrico N/2 por el permanganato de potasa hasta coloración violeta; se



Aparato extractor
de Hagen.

puede emplear el oxidante en solución concentrada y aun directamente en escamas. Se lleva a 75 cc. en un matraz aforado y se filtra para separar los óxidos de manganeso. 50 cc. del filtrado decolorado, si es necesario por un poco de bisulfito, serán sometidos a una nueva extracción de 5 horas. En el extracto obtenido, ligeramente acidificado por SO_4H_2 , los ácidos volátiles son extraídos por el vapor de agua. La solución es neutralizada por sosa N/10 en presencia de fenolftaleína y adicionada de 20 cc. de nitrato de plata N/10. Se completa a 100 cc. Se filtra y valora la plata restante sobre 75 cc. por el sulfocianuro de potasa N/10, en presencia de 2 cc. de ácido nítrico puro y de 5 cc. de una solución saturada de alumbre de hierro amoniacal.

1 cc. de NO_3Ag N/10 corresponde a 0'1 miliequivalente de ácido succínico, o a 5'9 mg.

Actualmente se están estudiando nuevas técnicas analíticas, entre las cuales destacan las «cromatografías sobre papel», con el fin de aplicarlas al vino, para determinar sus ácidos orgánicos con mayor sencillez, relativa rapidez y aceptable precisión.

BALANCE IÓNICO

(Balance de los constituyentes ionizables del vino)

En los balances se establece una ecuación, en la cual sus términos deben ser iguales o lo más coincidentes posibles. El tanteo en las cuentas químicas ha sido siempre indispensable, a fin de que cuadren los resultados. Ello nos sirve para comprobar si los análisis realizados están dentro unos límites de precisión aceptables, y más prácticamente, si en la realización de los mismos no hemos cometido ningún error de bulto. De aquí que se hayan establecido también en enología, donde la materia objeto de estudio tanto se presta, por su complejidad, a desviaciones; y que precisamente a dichos balances debamos la confirmación de muchos de los avances logrados, al irnos situando en cada uno de sus intrincados

problemas, a la vez que nos indican lo acertado y lo inseguro o incompleto por relativo de los nuevos caminos y tendencias.

Los balances primordiales en enología son los correspondientes a los conjuntos integrados por las transformaciones de la fermentación, acidez iónica y oxidación-reducción.

Como final y complemento obligado del presente capítulo haremos una ligera exposición de los balances relacionados con la acidez iónica de los vinos.

Consideraciones previas para un balance de los ácidos y de las bases

a) Para poder efectuar esta comprobación cuantitativa deben expresarse los distintos resultados de los análisis en valores homogéneos equivalentes. La unidad de medida de esta uniformidad en los valores es el miliequivalente o milésima parte del peso molecular del cuerpo considerado dividido por su valencia.

b) Deberá tenerse en cuenta, para la perfecta concordancia de los balances, que las diversas sustancias polivalentes sean valoradas de la misma manera en los dos miembros de la ecuación. Singularmente los ácidos sulfuroso y fosfórico, cuyas funciones ácidas difieren grandemente en su fuerza.

c) La alcalinidad de las cenizas, es decir, la cantidad de carbonatos contenidos en las cenizas, representa la cantidad de iones minerales (cationes) ligados (ajuntados o combinados) a los ácidos orgánicos. Según que en el procedimiento de determinación se haya empleado como indicador la fenolftaleína o la heliantina, sufrirá una corrección, siempre en más, de $\frac{2}{3}$ del ácido fosfórico y del amoníaco, para el primero (Bremond), y sólo del amoníaco, en el segundo (Peynaud). También el SO_2 puede intervenir en la corrección, pero sus valores, como los del amoníaco, son tan nimios que suelen omitirse.

d) La acidez total, de acuerdo con la definición dada, representa la cantidad de iones H^+ (cationes) de las sustancias ácidas no combinadas a las bases, es decir, de todos los ácidos libres (orgánicos y alguna función de los minerales). Por eso, cuando se trate de hacer un balance de los aniones orgánicos solos, la acidez total deberá sufrir una corrección (de deducción) correspondiente a la función particular de los ácidos minerales libres; valorada, según Bremond, en $\frac{1}{4}$ del ácido fosfórico y $\frac{1}{3}$ del SO_2 total.

Balance de aniones orgánicos (o de los ácidos orgánicos)

La suma de los ácidos orgánicos, valorados cada cual por los procedimientos descritos en este capítulo, expresados en miliequivalentes, debe ser igual a la alcalinidad de las cenizas más la acidez total (ambas convenientemente corregidas).

Suma aniones orgánicos = Alcalinidad de las cenizas + Acidez total

BALANCE DE ÁCIDOS ORGÁNICOS DE DIVERSOS VINOS (1)

Origen.	Médoc (Burdeos)	Sauternes (Burdeos)	Pommard (Borgoña)	Mascara (Oran)	Jerez (Cádiz)	Artés (Barcelona)
Año	1934	1929	1937	1936	1947	1951
Alcohol	10'2	14'6	14'0	13'7	16'6	11'3
Azúcar reductor	2'0	82'0	1'9	2'4	3'8	1'5
pH.	3'3	3'0	3'4	3'7	3'4	3'9
Acidez total	73'4	88	68'4	68'1	53'0	55'1
Alcalinidad de las cenizas	21'1	16	20'9	33'9	13'4	17'9
Suma de los cationes	94'5	104	89'3	102	66'4	73
Acidez volátil	21'2	19'7	14'7	21	3'9	8'5
Acido tartárico	31'9	20'7	32'6	24	24'9	26'6
Acido málico	2	21'8	0'4	3'6	11'1	2'6
Acido cítrico	1	8'1	2'1	1'4	3	1'2
Acido láctico	18'7	11'2	20'4	37'2	11'5	10'8
Acido succínico	18'9	15	18	15'5	13'8	20'4
Esteres ácidos	3'2	4'6	2	2'4	—	—
Suma de aniones orgánicos	96'9	101'1	90'2	105	68'2	70'1

Balance de aniones y cationes

Se trata de un balance completo de iones; uno de los miembros contendrá la suma de los aniones minerales y de los aniones orgánicos, determinados cada uno analíticamente; el otro miembro, la suma de los cationes minerales determinados cada uno separadamente y la acidez total.

Aniones minerales + Aniones orgánicos = Cationes minerales +
+ Acidez total

1. Los cuatro vinos primeros son extraídos de la tesis del señor Peynaud, «Contribution à l'étude de la maturation du raisin et de la composition du vin».

BALANCE DE ANIONES Y CATIONES DE DIVERSOS VINOS

Autores y fecha		Van der Heide y Baragiola (1932)	Tarantola (1932)	Brémond (1937)		Peynaud (1950)	
Origen del vino.		Fuchsberg (Riesling)		Llano de Argelia	Montaña Argelia	St. Emilion (1945)	Sauternes
Alcohol		9	11'8	10'3	13'7	12	13'9
Extracto a 100° gr. l.		30'2	22'2	24	19'5	23'4	74
Azúcares reductores		1'4	—	1'5	1'3	1'9	48'3
Cenizas.		—	—	2'6	2'1	3'3	3'5
pH.		3'3	3'1	3'1	3'2	3'3	3'2
Aniones orgánicos	tátrico.	34'5	33'5	47'7	39'4	29'5	21'7
	málico.	77'3	36'4	33'2	18'8	1'8	14'2
	succínico.	14'4	10'8	11'5	18'1	19'8	21'6
	láctico.	14'2	18'7	23	8'2	18'1	14
	acético.	8	13	6'6	10	14'4	27'9
	tánico.	0'2	0'7	—	—	—	—
	cítrico.	0'0	—	2'8	2'8	1	9
esteres ácidos.		—	—	—	—	4	5
Total.		148'7	113'1	124'8	97'3	88'6	113'4
Aniones minerales	SO ₄	10'3	6'7	6'6	6'3	14'6	20
	PO ₄	15'7	4'7	6'8	3'4	5'6	4'2
	Cl.	1'1	0'7	2'8	1'5	1'2	1'8
	SiO ₃	0'7	1'7	—	—	—	—
	SO ₃ total.	3'3	2'7	1'5	2'2	1	11'2
Total.		31'1	16'5	17'7	13'4	22'3	37'2
Total de aniones.		179'8	129'6	142'5	110'7	110'9	150'6
Cationes minerales	K.	23'2	11'8	29'8	21'7	27	30'6
	Na.	4'1	3'4	6'2	2'2	1'6	3
	Ca.	6'3	5'7	4'6	3'2	3'1	4'2
	Mg.	10'2	7'3	9	7'6	9'7	12'8
	Mn.	0'03	—	—	—	—	—
	Fe.	0'4	0'5	1	0'4	1'1	1
	Al.	0'5	0'2	—	—	—	—
	Cu.	0'1	0'08	—	—	—	—
NH ₄		8'8	—	0'9	—	1'1	0'8
Total.		53'7	29	51'5	35'1	43'6	52'4
Acidez total.		126'7	99	93'8	75'1	77	112
Total de cationes.		180'4	128	145'3	110'1	120'6	164'4

Los balances iónicos de análisis inorgánicos se consideran buenos cuando las diferencias son sólo del 0'25 %, e incorrectos, cuando éstas son del orden del 2 %; en cambio, en análisis orgánicos y para líquidos como vino, se consideran aceptables diferencias del 2 %.

TERCERA PARTE

I. — EFECTOS DE LA ACIDEZ

Teniendo presente que cuando hablamos de acidez debemos involucrar siempre el concepto acidez iónica, de íntima relación y mutua dependencia, cuyas leyes de equilibrio físicoquímico hemos apuntado en la primera parte, nos fuerza a recordar que, gracias a los mismos, los líquidos orgánicos conservan casi constante su composición. Siguen regidos por el principio de Le Chatelier, que dice: cuando un sistema está en equilibrio y un factor tiende a modificar este equilibrio, se produce una reacción que se opone a dicho factor. Cualquier modificación que intente introducirse encuentra una fuerte resistencia tendente a amortiguar sus efectos, que se ven así mermados o desplazados en otros procesos; secundarios la mayoría de las veces, pero que pueden alcanzar categoría de determinantes. El engranaje de todos los elementos, hace que la pretendida modificación de uno de ellos pierda singularidad para adquirir aspecto general; difícilmente lograremos una acción sola y definida, sin que hayamos a la vez alterado algo que no deseábamos.

Si la acción modificadora es más fuerte que la resistencia que se opone a la misma, el equilibrio se rompe, y el líquido que precisamente en él tiene la base de sus características, queda alterado, desvirtuado y pierde su categoría definida de tal, sea vino, sangre, leche, etc.

Si las acciones emprendidas son ligeras, pueden alcanzarse resultados importantes —sobre todo organolépticamente— sin que el líquido deje de ser lo que es.

Procedamos, pues, a examinar cuáles son los efectos de la acidez en la formación y características de los vinos, cuáles las influencias que a su vez la acidez recibe del medio y de las circunstancias externas. Y de todo ello procuraremos sacar un mejor conocimiento de las posibles acciones operatorias conducentes a la obtención y mejora de la calidad de los vinos.

Efectos de la acidez en la fermentación vínica

Antes que estudiar cualquier posible efecto de la acidez en la fermentación, producto de algún cambio intencionado, nos conviene precisar cuáles son las modificaciones y cambios normales concurrentes en la misma.

En la fermentación vínica el cambio principal y primordial es la transformación de los azúcares (glucosa y levulosa) en alcohol etílico y en otros productos llamados secundarios (glicerina, ácido succínico, ácidos volátiles y alcoholes superiores). Paralelamente tienen lugar otros cambios hasta hace poco considerados accesorios y también secundarios, que afectan a transformaciones cualitativas y otras ligeramente cuantitativas de varios de los demás componentes del mosto. Actualmente la consideración calificativa de estos cambios ha variado, y sin dejar de considerar lo primordial, nada se considera accesorio. En la transformación del mosto en vino, cambia todo. Cualitativamente algunos componentes, cuantitativamente los restantes. Pero lo importante es el hecho de haber un producto nuevo, con nuevas características y nuevo estado de relación (con nuevos equilibrios de acidez iónica y oxidación-reducción) entre todos los componentes.

Entre esta aparición de nuevos componentes y la modificación cuantitativa de los ya existentes, ¿qué le ocurre a la acidez? ¿cómo forma su nuevo equilibrio? Para responder adecuadamente debemos establecer un balance de los aniones y cationes en el mosto, en el curso de su transformación y en el vino resultante, y apercibirnos de lo que pasa en los mismos.

El pH de los mostos no sufre variación aparente en el curso de la fermentación, y al final de la misma es sensiblemente igual al inicial. Después veremos cuáles parecen ser sus tendencias cuando se introducen modificaciones iniciales intencionadas.

La acidez libre queda igual o ligeramente superior, pero sufre alteración durante el proceso, pues en las primeras fases del mismo su aumento es manifiesto; después permanece estacionaria o desciende paulatinamente, aunque quedando al final superior a la primitiva. La formación de nuevos ácidos la hace aumentar; pero al mismo tiempo o casi simultáneamente, la precipitación del bitartrato de potasa la hace disminuir; dependiendo, por tanto, de la intensidad de estas dos acciones contrapuestas, su mayor o menor aumento.

BALANCE DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS EN EL CURSO DE LA FERMENTACIÓN VÍNICA (EXPRESADO EN MILIEQUIVALENTES)

Días	Azúcares reduc- tores	Alcohol grados	Glicerina	pH	C A T I O N E S				A N I O N E S							TOTAL	
					Acidez libre	Alc. cenizas	NH ₄	TOTAL	Tartá- rico	Málico	Cítrico	Acético	Succi- nico	Láctico	Fosfo- rico		
0	166	0	0	3'40	72	38	1'9	111'9	55'2	46'5	3'5	0	0	0	1'5	107'7	
1	134	2'2	5'3	3'40	78	35'3	0'4	113'7	48'2	45'3	4'0	6'5	2'9	2	1'5	110'4	
2	86	5	5'8	3'45	80	35	0'4	115'4	47	45	4'2	5'5	7'1	3'2	1'5	113'5	
3	56	6.8	6'7	3'45	80	34'8	0'3	115'1	46'3	43'5	4'5	5	8'7	4	1'5	113'5	
8	6	9'9	8'2	3'49	80	30'5	0'3	110'8	37'2	41'4	4'7	3'8	11'2	9	1'5	108'8	
					+8	-7'5*	-1'6	-1'1	-18 *	-5'1*	+1'2	+3'8	+11'2	+9	0	+1'1	
					(Palomino, 1948, según Bobadilla y E. Navarro)												
0	242	0	0	4.37	39	69	2'7	110'5	78'5	26'5	1'2	1'8	0	0		108	
4	53	11'6	6'9	4'25	59'9	63	0'7	123'6	67'1	24	1'2	7'6	13'5	9		122'4	
12	2'8	14'8	9'1	4'27	49'5	59	0'3	108'8	40'3	23'8	1'4	9	20'5	11'6		106'6	
30	2'4	15'2	9'6	4'38	47'4	43'2	0'3	90'9	26'1	22'1	1'5	8'3	21'2	11'8		91	
					+8'4	-25'8	-2'4	-19'6	-52'4	-4'4	+0'3	+6'5	+21'2	+11'8		-17	
Al año	2'1	15	9'1	4'01	56'8	32'4	0'3	89'5	25'5	14'1	1'4	9'5	22	17'4		89'9	
					+9'4	-10'8	0'0	-1'4	-0'6	-8	-0'1	+1'2	+0'8	+5'6		-1'1	

La alcalinidad de las cenizas disminuye; ello significa que la cantidad de sales existentes en el mosto ha disminuido. Es la primera consecuencia de la presencia del alcohol, nuevo componente en el medio. El alcohol disminuye la solubilidad del bitartrato de potasa y del tartrato de calcio, precipitándolos.

El catión amonio (que es parte de los compuestos nitrogenados) desaparece casi completamente. Posiblemente interviniendo en el metabolismo de las levaduras.

En los aniones hay una marcada disminución de ácido tartárico, motivada por la precipitación de parte de las sales que forma. Precipitación mucho más abundantemente manifiesta en los vinos de los países cálidos que de los fríos. El ácido málico disminuye ligeramente, en parte por transformación y en parte por precipitación. El ácido cítrico aumenta ligeramente, según se supone, como consecuencia de la acción de la levadura.

Y hay producción de nuevos ácidos. Se forma ácido acético rápidamente, si bien seguidamente desciende su cantidad, según R. Reisch; el ácido acético aumenta hasta un máximo cuando ha fermentado la mitad del azúcar y después disminuye; marcha que, según G. F. Bobadilla, depende de la levadura, de la temperatura y de la velocidad de fermentación. Se forma ácido succínico, siendo influida su cantidad por la velocidad de fermentación, es decir, muy rápidamente al principio. Se forma asimismo ácido láctico, lentamente al iniciarse, y rápidamente al final según Peynaud, el 0'5 %, aproximadamente, del azúcar fermentado por la levadura; da ácido láctico (las bacterias lácticas también pueden darlo directamente del azúcar), y según Casale, y confirma Bobadilla, el ácido láctico aumenta con el valor del pH.

El anión fosfórico no sufre variación.

Comentarios y deducciones de la fermentación

Desaparecen los azúcares (queda un pequeño resto, junto con los infermentescibles) y aparecen alcohol etílico, glicerina, ácidos succínico y láctico y ácidos volátiles de la serie grasa que valoramos en acético (por ser el más importante cuantitativamente de ella). La aparición del alcohol motiva la insolubilidad de parte de las sales de bitartrato de potasa y de tartrato de calcio que precipitan, sin que ello afecte casi a la acidez libre por la susodicha aparición de nuevos ácidos, ni al pH, porque, juntamente al anión tártrico disminuye el catión potasio y,

como ya hizo observar Bremond, la relación entre estos dos iones regulan en la mayor parte la concentración iónica, expresada como ya sabemos por el símbolo pH.

La relación que estableció Bremond (en 1937, deducida de los vinos de Argelia) es completamente empírica; pero sirve para demostrar que en primera aproximación el pH depende del grado de neutralización del ácido tartárico. Según ella, el pH de un vino es una función creciente de la relación $\frac{\text{bitartrato de potasa}}{\text{ácido tartárico total}}$

RELACIONES HALLADAS POR BREMOND EN LOS VINOS ARGELINOS

Núm. de muestras	pH	Bitartrato K tartárico total	Núm. de muestras	pH	Bitartrato K tartárico total
2	2'96	50	2	3'23	67
2	2'98	51	2	3'27	68
1	3	52	2	3'33	73
1	3'07	57	2	3'36	74
1	3'09	58	1	3'45	77
1	3'12	60	2	3'51	82
1	3'15	61	1	3'55	83
1	3'20	63	1	3'70	90

Como dice Genevois, esta relación tiene un razonamiento bien sencillo si se tienen en cuenta las aportaciones cuantitativas de cada ácido y sus constantes de disociación (pág. 154). El ácido cítrico está siempre, en el vino, en cantidades despreciables por relación al ácido tartárico; los ácidos acético y succínico son demasiado débiles para tener alguna influencia sobre el pH de los vinos. Los ácidos minerales casi no intervienen: los fosfatos están bajo forma de fosfato ácido PO_4MH_2 ; los sulfatos, de sulfato neutro SO_4M_2 ; los sulfitos bajo forma de bisulfito SO_3MH ; el ácido carbónico y el ácido sulhídrico bajo forma de gas CO_2 y H_2S , que tienden al escape al contacto del aire (todos ellos, en general, y alguna en particular pueden tener influente acción indirecta). Los ácidos que, «a priori» pueden jugar un papel en la determinación del pH de los vinos, son los ácidos tartárico, málico y láctico. Y de ellos puede descartarse el ácido láctico por su débil constante de disociación. Restan, pues, el ácido málico y tartárico.

El ácido málico influye sobre el contenido en bitartrato de potasa de los vinos, por estar prácticamente dicha sal (en relativamente baja temperatura, de 10° a 0°C) en solución saturada. Dicho estado, como ya

sabemos (ver I parte) permite maniobrar o afectar las constantes de solubilidad si se actúa sobre las constantes de ionización. Podrán aplicarse plenamente los efectos de «ion común» y «ion no común». La presencia de ácido málico (y en menor grado del ácido láctico) aumentan la solubilidad y la ionización y, contrariamente, la de ácido tartárico la disminuye. Por tanto, la solubilidad de dicha sal es función creciente del contenido en ácido málico, y asimismo y, en menor grado, del ácido láctico. De aquí debemos sacar consecuencias operatorias (y es de remarcar su importancia práctica) en orden a la solubilidad del bitartrato de potasa: si se desea facilitar la precipitación del bitartrato de potasa acidificaremos con su anión, es decir, se aumentará la acidez con ácido tartárico, y si queremos obstaculizar su precipitado, acidificaremos con ácido málico o láctico.

Siguiendo este comentario podemos ver que, dentro el curso de la formación de un vino y su posterior comportamiento como tal, normalmente y de natural, es representativamente poca la variación de la acidez libre y de la concentración iónica, por las compensaciones que hemos señalado: 1.ª, en orden a la acidez libre: la disminución de unos ácidos por la presencia de otros nuevos, formados en el curso de la fermentación. 2.ª, en orden físicoquímico: los ajustes iónicos —viejos y nuevos— tienden a conservar las constantes de ionización, manteniendo el conjunto de sus valores de concentración similares (no oscilando el pH, símbolo de su expresión). En cambio, sí ha de observarse que en los valores *potenciales* de acidez ha habido disminución, en los ácidos por la pérdida del anión tartárico, formando parte del bitartrato de potasa precipitado, y en los básicos por la pérdida del catión potasa, formando parte de la misma sal (sal débilmente electrolítica y sensiblemente poco ionizable en las circunstancias concurrentes en el vino).

Aquí nos es factible hacer una confrontación entre los vinos ricos en bases (cationes metálicos K, Mg, Ca, etc.) y en ácidos (aniones tártrico, málico y demás) y, por tanto, ricos en sales (elevada alcalinidad de las cenizas), donde la acidez libre suele ser baja y el pH alto que, a igualdad de otras condiciones —grado alcohólico, glicerina, polifenoles, etcétera—, presentan, independientemente del aroma, gran plenitud de paladar y resisten o toleran ampliaciones del solvente (agua); y los vinos de poca riqueza en bases y ácidos, donde la acidez libre también suele ser baja y el pH alto, son en idénticas condiciones de los demás componentes e independientemente del aroma, de débil o flojo paladar y no admiten las ampliaciones. Relacionando estos hechos con las dos manifestaciones anteriores, podemos poner de manifiesto: 1.º La impor-

tancia de conocer en el mosto — futuro vino — la cantidad global de aniones y cationes, aunque sea solamente a través de la suma «acidez libre + alcalinidad de las cenizas», por una parte, y «peso total de las cenizas», por la otra. Con ello, conoceremos la acidez en potencia, que es una reserva de la acidez operante. 2.º Vislumbrar el porqué dentro de unos mismos conjuntos de acidez (acidez libre y pH), el aumento del solvente tiene distintos resultados si se efectúa durante la fermentación o después de la misma.

En el mismo orden de ideas, vemos que en un vino de una riqueza relativa de bases y pobre de ácidos, donde la acidez libre es muy baja y el pH muy elevado, a igualdad de condiciones de los demás componentes e independientemente del aroma (que muestra vinosidad y poca fineza), el vino es gordo de paladar y no admite ampliación del solvente. Y una pobreza de bases y una relativa riqueza de ácidos, donde la acidez libre es alta y el pH bajo, en igualdad de condiciones de los demás componentes e independientemente del aroma (que muestra frescor y finura), el vino es acidoso y verde al paladar y no admite ampliaciones del solvente de no ser muy moderadas, limitadísimas.

Para comprender los efectos de la dilución sobre el pH independientemente de las consecuencias organolépticas, nos ayudará el recordar que sólo una parte de las funciones ácidas de los ácidos y de las sales ácidas están disociadas en iones H y aniones orgánicos. Dicha parte, para las concentraciones de ácido tartárico y bitartrato potásico normales en los vinos, es solamente del 5 al 10 %, según los pH de los mismos sean medianos (3'3) o bajos (2'7). Para muy débiles soluciones, el pH baja ligerísimamente y en muy poca amplitud — disminuye de 0'04 a 0'08 —, a causa de la dilución del alcohol; para fuertes diluciones, de 4 a 6 veces su volumen de agua, el pH resta sensiblemente constante, pues ácido tartárico y bitartrato se disocian a medida de la dilución para mantener sus constantes de ionización — según se explicó en la I parte —; para diluciones masivas de 10 a 12 veces su volumen de agua, el pH se eleva rápidamente y pasa de 4, pues, efectuada toda la disociación posible al no poderse mantener constante la ionización, se rompe y desplaza el equilibrio. Esta «curva de dilución» fué estudiada por Th. Paul, en 1915, y más recientemente por Genevois, en 1939.

El papel que desempeña el tartrato de calcio en el equilibrio físico-químico de la acidez, es menos importante y está menos esclarecido. Influye en ello la menor solubilidad (14 veces menos que el bitartrato de K, y si parte de la sal lo fuera en forma de racemato de Ca, como supone Peynaud, es posible suceda en los vinos tintos, lo sería unas

120 veces menos) e ionización de dicha sal. El alcohol disminuye su solubilidad, a 12° ya se alcanza la precipitación de la mitad de su contenido; en cambio, la acidez la hace aumentar. Ello ha hecho decir a Bremond — para vinos argelinos — que los contenidos de Ca están en relación inversa del pH y de los contenidos en alcohol. La presencia y el aumento de aniones tártrico y SO_4 , facilitan y aumentan el contenido en calcio.

No son éstas ni muchísimo menos las únicas sales que pueden tener influencia en el equilibrio acidez iónica; hay algunos cationes en cantidad importante, cual el Mg, que han de jugar su papel, aunque hoy día carezcamos de datos sobre ellos. Y también, otros aniones y cationes, que, sin afectar al equilibrio ácido, tienen gran importancia en las características organolépticas (ejemplo: el caso del catión Mn).

Otra observación importante a deducir del ciclo fermentativo nos la proporciona la rápida formación de ácido acético al arranque del proceso y su disminución posterior. Este fenómeno fué descubierto por Ventre, en 1937, al comprobar que los ácidos grasos son parcialmente destruidos en el curso de la fermentación; de 20 a 75 % del ácido añadido a un mosto desaparece en el proceso de la fermentación. Los estudios de Peynaud sobre esta reducción la confirman y condicionan, y en sus experiencias queda patentizada la reducción de los ácidos grasos a sus respectivos alcoholes, el ácido acético a alcohol etílico, y los ácidos propiónico y butírico a alcoholes propílico y butílico. En consecuencia, es posible disminuir la acidez volátil de un vino mezclándolo con un mosto, y haciéndolo refermentar. De esta manera puede esperarse reducir la mitad, y a veces más, de la acidez volátil, por reducción, con obtención de alcohol, a razón de un grado de alcohol puro por 8'5 g. de acidez. En la práctica, dicha operación está condicionada por la cantidad de ácidos grasos y la presencia de oxígeno y cobre. Como es sabido, la acidez volátil en cantidades elevadas inhibe la acción de las levaduras; se considera como cantidad límite — según circunstancias — los 3 g. por litro, aproximadamente; por tanto, los cálculos de mezcla de vinos y mostos habrán de hacerse teniendo presente dicho límite, aunque nunca conviene pasar de la mitad (50 % mosto y 50 % vino). E iniciando la operación en forma de «pie de cuba» acelerado. Los medios poco dulces, y los muy aireados y los ricos en cobre, restan efecto a la reducción.

Efecto de la acidez en la fermentación

La cantidad de acidez libre y el valor del pH afectan notablemente la marcha y los resultados de la fermentación. Ello no es de extrañar si consideramos que todo cuanto está presente en el medio fermentativo actúa más o menos manifiestamente. Es lógico pensar que una solución tan compleja como es el mosto, donde todos los componentes tienen relación de mutua dependencia, nada es indiferente a la transformación en vino. El equilibrio de la acidez iónica es sólo una parte en el mismo, y aunque nosotros pretendamos aislarlo para estudiarlo mejor, nunca debemos perder de vista que es, con referencia al todo, cuando solamente podrán tener valor las observaciones y deducciones efectuadas.

De natural puede observarse que los mostos de poca acidez libre y altos pH (pero dentro de lo normal, entre 3'5 y 4) tienden a igualdad de las demás condiciones (riqueza en azúcares, potencial rH, temperatura, etcétera), a fermentar rápida, irregular y tumultuosamente, obteniéndose vinos muy suaves — y a veces gruesos — en paladar y vinosos al olfato. Asimismo, los de mucha acidez libre y bajo pH (entre 2'8 y 3'3), fermentan lenta, regular y moderadamente, obteniéndose vinos muy frescos — y a veces acidosos — en paladar y poco vinosos y muy finos al olfato.

Ahora cabe preguntarnos qué pasa si intencionadamente variamos la acidez de un mosto antes de iniciar la fermentación. Vamos a contestar a esta pregunta, examinando lo que ocurre según que las variaciones, introducidas en el medio, sean fuertes o débiles.

Como ejemplo de variaciones fuertes, intensas, podemos citar la de los mostos desionizados por resinas de cambio iónico. Los mostos tratados con resinas catiónicas quedan sin cationes metálicos, substituídos por cationes H^+ , y, por tanto, la acidez actuante queda aumentada. Los tratados con resinas aniónicas quedan sin los aniones y, por tanto, la acidez disminuye. La fermentación de mostos en estas condiciones ha sido realizada en la Estación de Viticultura y Enología de Villafranca del Panadés por los señores J. M. de Fábregues y Antonio Mestres, quienes resumen así sus experiencias:

Fermentación de mostos desionizados

Los mostos blancos, sin aniones, de color ligeramente violáceo a causa de su pH igual a 7, aproximadamente, se

Los mostos blancos, sin cationes, dejados fermentar, dieron estos resultados:

dejaron fermentar espontáneamente, habiendo observado:

1.º La fermentación se desarrolla con mucha dificultad y dura varios meses a las temperaturas normales de fermentación. Las células de levadura tienen formas alargadas.

2.º Aumenta la acidez, principalmente la acidez volátil, que llega en algunos casos a 1'84 g. (expresada en acético).

3.º El rendimiento en alcohol resulta muy bajo, pues un mosto de 206 g. azúcares reductores por litro, no dió más de 7'8 grados alcohólicos. El mal rendimiento en alcohol ha de atribuirse a la formación de elevada cantidad de glicerina.

4.º No pasa de lo normal el contenido en aldehídos, pero sí el de alcoholes superiores.

5.º El vino resultante tiene sabor especial, no desagradable, algo dulzón y recuerda el de añejo; su color es dorado subido.

Estos vinos envejecen y oscurecen rápidamente.

Estas fermentaciones no son las normales de un mosto normal, quedan profundamente alteradas las cantidades de los compuestos resultantes. El producto conjunto final ya no es el conocido vino, sino uno distinto, que puede tener alguna semejanza con él.

En el caso de los mostos desionizados (con pH neutro) la fermentación ya no puede llamarse «alcohólica», puesto que el alcohol puede dejar de ser el principal producto de la transformación de los azúcares y, en cambio, puede producirse una cantidad de glicerina (según se proceda) que alcance categoría de primordial resultante; dicha transformación llevará más propiamente el nombre de fermentación «glicérica», que es con el que actualmente se la denomina. El conocimiento de esta desviación se obtuvo — aunque por caminos distintos — en la primera

1.º Los de pH muy bajo, inferiores a 2, que se obtuvieron con la eliminación de las bases, no llegaron a fermentar. Los que llegaron a fermentar, lo hicieron muy lentamente. Las células de levaduras presentaban formas redondeadas, pequeñas y ennegrecidas.

2.º La acidez volátil resultante también era muy elevada. Naturalmente, la falta de bases impiden el tamponado de la acidez.

3.º El rendimiento de alcohol con relación al azúcar consumido es muy elevado y superior al normal.

La producción de glicerina es relativamente baja.

4.º La proporción de alcoholes superiores es inferior a la normal, pero en cambio, es superior la de aldehídos.

5.º Los vinos quedan muy limpios y brillantes, y su color amarillo claro. El sabor es de un vino fuerte y seco.

década de nuestro siglo, cuando Neuberg y sus colaboradores, al estudiar el mecanismo interno de la fermentación alcohólica e intentar fijar, durante el primer período de la misma, los aldehidos producidos con sulfito sódico, descubrieron que con ello se aumentaba la cantidad de glicerina obtenida. Así, si en la fermentación normal de mostos normales, las cantidades de glicerina obtenidas oscilan del 2'5 al 4 % del azúcar fermentado, cuando se introducen a intervalos regulares sales alcalinas (sulfito o carbonato sódico) en el curso de la fermentación, se aumenta el rendimiento en glicerina, obteniendo del 10 al 30 % del azúcar fermentado — junto con grandes cantidades de CO_2 , alcohol y aldehido — alterándose el curso normal de la fermentación vínica. Actualmente la industria emplea estos conocimientos — con diversos métodos — para obtener, de los azúcares, glicerina mediante fermentación en medio alcalino.

Toda modificación intensa que afecte al substrato (mosto) y a las condiciones de vida de la levadura, afecta al curso normal de la fermentación alcohólica y al producto resultante (vino). Dichas alteraciones suelen ser muy interesantes como trazadoras de tendencias, pues, si bien por su gran fuerza y acción resultan inaplicables al descaracterizar el vino, nos señalan la posibilidad de sacar partido de su actuación, empleándolas con moderación y cuidado.

Veamos ahora cual es la acción en los mostos de modificaciones débiles intencionadas. Para ello exponemos y comentamos lo que sucede a un mosto normal al modificar la acidez mediante limitadas cantidades de ácido tartárico y carbonato de calcio, dirigiendo especialmente la atención hacia los efectos organolépticos resultantes. (Ver cuadro, página siguiente.)

Comentario: El aspecto exterior de los mostos desacidificados acusa abundancia de espuma. La marcha de la fermentación fué regular en todos, salvo final retardado en los acidificados. La acidez libre sufre en todos aumento al principio y disminuye seguidamente, con final sensiblemente igual al inicial en el testimonio, ligeramente inferior en los acidificados y superior en los desacidificados. Asimismo, aunque también modesto, hay aumento de pH (es decir, disminución en la concentración de iones H^+) en los acidificados y disminución en los desacidificados. El rendimiento alcohólico es similar excepto para el «A 2», que es posible le quedara un resto azúcar por desdoblar, como parece deducirse de su densidad comparada. Los ácidos volátiles, contra lo presumible, son un poco menor en los desacidificados que en los acidificados. Las comparaciones organolépticas con el testimonio — aunque siempre relativas por

FERMENTACIONES CON VARIACIONES INTENCIONADAS EN LA ACIDEZ INICIAL

Mostos de Artés, cosecha 1952, defecados con 10 g. por Hl. de SO_2 y fermentados entre 19 y 22° C de temperatura)

Fecha	Densidad	Acidez libre milq.	pH	Grado alcohol %	Acidez volátil milq.	Olor	Sabor
-------	----------	--------------------------	----	-----------------------	----------------------------	------	-------

Testimonio:

29-IX	1'085	75'4	4				
30-IX	1'063	83'6					
7-X	0'995	79'5					
14-X	0'9912	77'5					
22-X	0'9908	75'4	4'1	13'1	12'3	{ ligeramente frutado	{ agradable, aunque algo áspero

A 1 : acidificado con 230 g. ácido tartárico por Hl.

29-IX	1'085	112'2	4				
30-IX	1'065	122'4					
7-X	0'998	116'3					
14-X	0'9928	104					
22-X	0'9925	102	4'2	13'1	11'7	{ ligeramente frutado	{ fino, fresco y suave

A 2 : acidificado con 535 g. ácido tartárico por Hl.

29-IX	1'085	163'2	3'5				
30-IX	1'065	167'3					
7-X	1'000	159'1					
14-X	0'9962	146'9					
22-X	0'9957	142'8	3'6	12'7	14'5	{ ligeramente frutado	{ verdoso muy ácido

B 3 : desacidificado con 152 g. CO_3Ca por Hl.

29-IX	1'085	46'6	4'3				
30-IX	1'061	61'2					
7-X	0'992	63'2					
14-X	0'9898	55'1					
22-X	0'9898	57'1	4'1	13'2	8	{ ligeramente frutado	{ suave, pero basto

B 4 : desacidificado con 204 g. CO_3Ca por Hl.

29-IX	1'085	32'6	5				
30-IX	1'065	44'9					
7-X	0'992	57'1					
14-X	0'9903	51					
22-X	0'9904	48'9	4'6	13'1	11'1	vinoso	{ pastoso y muy basto

su subjetividad — pueden resumirse así: la acidificación mejora el aroma, la desacidificación, no; la acidificación da frescor y suavidad y verdosidad, si es acentuada; la desacidificación da suavidad, con tendencia a la pastosidad, si es extremada.

Reiteradas experiencias sobre vinos pobres de acidez libre nos demuestran que acidificaciones moderadísimas, del orden de 0'5 a 1'0 g. por litro (expresada en SO_4H_2 , y efectuada con ácidos tartárico o cítrico) son suficientes para moderar la fermentación — sobre todo aplicadas antes del inicio de la misma — y para mejorar las cualidades gustativas de los vinos resultantes.

La acidificación actúa sobre la actividad enzimática de las levaduras, retardando o paralizando sus efectos, según cantidad y condiciones. Además, los ácidos tienen acción reductora, y según sea el potencial rH momentáneo del medio pueden, con una pequeña acción, contribuir a cambios manifiestos.

No hemos tenido ocasiones de efectuar experiencias continuas de desacidificación de mostos muy ácidos — raros en nuestro país — antes de la fermentación, pero por lo realizado nos atrevemos a considerarlo, en sus actuaciones moderadas, como un medio mejorante; sobre todo, cuando el exceso de acidez no corresponde al ácido málico, susceptible de retrogradación biológica.

Es sensible que aun desconozcamos casi todas las relaciones de causa y efecto entre los mecanismos internos de la fermentación y sus derivaciones organolépticas, pues la experiencia claramente muestra que es muy distinto el valor y resultado de cualquier modificación intencionada, por parca que sea, efectuada en el mosto antes o durante la fermentación o ya en el vino hecho.

Efectos de la acidez en el vino

Para la mejor comprensión de los efectos de la acidez en el vino, los iremos exponiendo en sus relaciones con la organoléptica, la sanidad y la crianza de los mismos.

I. *En la organoléptica vinica.* — Dentro de la organoléptica vinica, veremos las relaciones de la acidez con la limpidez, coloración, aroma y gusto.

A) *Limpidez.* — El vino recién hecho es turbio; pero con reposo y tiempo va aclarando progresivamente, hasta devenir limpio y bri-

llante. Este cambio de aspecto exterior va ligado a múltiples acciones internas responsables del mismo. La experiencia nos muestra que este proceso de aclaramiento es natural y general; que su velocidad de realización es muy variable de unos vinos a otros, y que a algunos les es muy difícil de conseguir. La observación y la experiencia siguen enseñándonos que los vinos tintos logran la limpidez con mucho menor tiempo que los blancos, y que dentro de éstos, los procedentes de cosechas que han logrado buena madurez, aun son más tardíos en limpiar y, contrariamente, los procedentes de cosechas que no alcanzaron plena madurez, aclaran más rápidamente. Esto ya nos dice que algo hay en los vinos tintos en diferencia con los blancos, e igualmente entre éstos. Dichas diferencias, en primera aproximación, corresponden a los taninos entre los blancos y tintos, y a la acidez entre los propios blancos. Hemos dicho en primera aproximación porque, en realidad, las acciones internas responsables de este mecanismo son mucho más complejas y numerosas que las aparentemente deducidas de la anterior simplificación.

El enturbiado inicial es producto de varias acciones conjuntas e interferidas, pues hay suspensiones de diversos órdenes, naturaleza, origen y porvenir, así: levaduras, bacterias, materias albuminoideas, materias tanóideas coaguladas, materias mucilaginosas, cristales de bitartrato de potasio, cristales de tartrato de calcio y partículas diversas circunstancialmente presentes y procedentes del mosto; en conjunto, todas tienden a posarse, con mayor o menor rapidez, según sean las circunstancias, normalmente favorables a ello.

No obstante, unos aclaran y otros no, motivándose, por tanto, un estudio a fondo de los enturbiamientos para esclarecer sus causas, llegándose a señalar como protagonistas de las mismas, a las materias tanóideas, proteicas, coloides protectores, hierro trivalente, acidez real, oxígeno y temperatura; cualquiera puede ser la causa, porque el verdadero motivo reside en la relación existente entre ellos; tanto puede deberse a la abundancia de uno, como a la pobreza —o a alguna ausencia— de los otros; en conjunto, se tiende a un cierto estado de equilibrio.

Aunque todos estos factores citados intervienen casi a la par, nosotros sólo vamos a señalar las relaciones de ellos con la acidez, motivo de la presente exposición.

El tanino es uno de los elementos coadyuvantes a la clarificación natural de los vinos. Su acción contribuye a la coagulación de los prótidos y a la formación del complejo tanino-hierro. Este complejo, en medios débiles de acidez, puede provocar enturbiamientos. Las acciones de los

taninos son afectadas por la acidez, en el sentido de situar las concentraciones de tanino en mayor o menor «actividad»; es decir, la actividad efectiva del tanino es regulada por la acidez, así: las acideces elevadas (pH bajos) restan actividad al tanino, y las acideces iónicas bajas (pH elevados) aumentan su actividad; como nos lo muestran los ejemplos siguientes citados por Ribereau-Gayon:

	a pH 2	a pH 3	a Hp 4
50 mg. caseína en un vino virgen, arrastran de tanino.	6'5 mg.	10'5	13
75 mg. albúmina en un vino brisado, arrastran de tanino.	60 »	107	384

Esto se explica si consideramos que el tanino en el vino está cargado de electricidad negativa (y así se opone a los prótidos); pero su carga disminuye y, por consecuencia, su actividad, cuando el pH se aproxima a su punto isoelectrico (situado entre pH 2 y 2'5). Asimismo es de remarcar que las acciones de los taninos, en su efecto coagulante de las proteínas, es distinto en las clarificaciones naturales que en las clarificaciones provocadas (por adiciones de taninos y prótidos), lo que se consigue con pequeñas concentraciones tánicas en la clarificación natural, requiriendo grandes concentraciones en las clarificaciones provocadas con gelatina o albúmina (de 5 a 10 veces más tanino).

Las materias proteicas o albuminoideas que existen en el vino en estado coloidal — en solución limpia — son de natural coaguladas por taninos, metales, etc.; floculan y sedimentan bien en las fuertes concentraciones ácidas, pH bajos. Después de la clarificación espontánea, en los vinos aun quedan proteínas y taninos en un estado de relativo equilibrio, que si es alterado por cualquier circunstancia (física o química) pueden dar lugar a nuevas coagulaciones y enturbiamientos hasta tanto no se consiga la formación de nuevos equilibrios más estables. En cambio, las materias proteicas adicionadas para las clarificaciones intencionadas actúan mucho mejor a pH altos. Así, las clarificaciones a la caseína o a la albúmina dan buenos resultados de pH 3 a 3'5, y los a la gelatina, de pH 3'5 a 4. Debemos recordar que la coagulación, floculación y sedimentación, depende también de los demás factores; no obstante, resulta importante remarcar que, en clarificaciones difíciles, a veces basta una simple variación del pH, del orden de 0'2 a 0'4, para que ésta tenga éxito.

Los coloides protectores — gomas y dextranas — suelen ser abundantes en los vinos jóvenes y actúan obstaculizando las coagulaciones de los prótidos. Son desvirtuados en su acción por las acideces fuertes (pH bajos) y fácilmente interceptados por filtración. Estos dos efectos

deberán ser tenidos en cuenta si se quieren jugar a fondo las posibilidades de los coloides protectores en las clarificaciones.

El hierro trivalente presente en el vino forma compuestos complejos, algunos de ellos, como el fosfato férrico — relativamente abundante en los vinos blancos —, es muy sensible a la coagulación; parece actuar como un coloide negativo, y así es fácilmente coagulado por los metales, cual el calcio, y a su vez interviene coagulando las proteínas; estas coagulaciones tienen relativa estabilidad y producen enturbiamiento en los vinos. El hierro trivalente es también capturado por el tanino del vino (es decir, forma compuestos con él), tanto más cuanto mayor es su concentración y el pH más elevado. La acidez, pues, afecta al desarrollo de estos procesos, ya de una manera cualitativa, según la naturaleza específica del ácido, ya de manera cuantitativa respecto a la concentración iónica del medio. Específicamente son los ácidos cítrico y oxálico los que tienen mayor poder para mantener en forma soluble a los compuestos férricos (el empleo del ácido cítrico es ya viejo en la resolución de casses fosfatoférricas, con relativo éxito). Las concentraciones iónicas manifiestan acciones contrapuestas, según sus valores sean extremos o medios; los primeros, pH 2'6 y 4, son favorables a la solubilidad de los complejos férricos; en cambio, los valores medios, entre pH 3 y 3'6, parecen ayudar a la insolubilidad de los mismos. La experiencia nos muestra que la acidificación contribuye tanto más a la solubilización cuanto más elevado sea el pH (es decir, mejor a pH 4 que a pH 3'5). Y en los pH medios se muestra más resolutive la desacidificación moderada, la cual motiva una doble y contrapuesta acción; por una parte aumenta la concentración de iones férricos, y por la otra, disminuye la solubilidad del fosfato férrico. Todos los enólogos que han estudiado el mecanismo de las casses (Moreau, Vinet, Riberau-Gayon, Farré, Michel y otros) comprenden la complejidad de las mismas y la imposibilidad de fijar concentraciones límites de los factores integrantes. En cambio, todos convienen en señalar que ligeras variaciones — espontáneas o intencionadas — en uno de ellos, cual la acidez, producen cambios resolutivos.

La acidez también interfiere los efectos oxidantes del oxígeno por su manifiesta acción reductora; a este efecto deben revalorizarse, junto al ácido cítrico, los hasta ahora poco considerados ácidos dioximálico y dioxitátrico. El efecto de la acidez se ejerce sobre todo en el equilibrio óxido-reductor, de tanta trascendencia enológica como el equilibrio de la acidez iónica.

B) *Coloración*. — La intensidad colorante de un vino es afectada

por la acidez. Las acideces elevadas (pH bajos) contribuyen a mantener la intensidad y viveza del colorante, e impiden en cierta medida la acción oxidante del oxígeno y las acciones coagulantes de los metales, prótidos y temperatura, sobre los complejos colorantes. Contrariamente, las acideces débiles (pH altos) facilitan ligeramente la oxidación y fuertemente las coagulaciones.

En los vinos tintos, la coagulación del colorante coloidal —fácilmente alcanzable en los descensos de temperatura —provoca enturbiamientos relativamente poco estables; pero como muestran reversibilidad, es preferible prevenirlos o desplazarlos. La acidificación y alcoholización dificultan la coagulación del colorante coloidal.

El anhídrido sulfuroso en la vinificación con orujo contribuye a la extracción de la materia colorante de la piel de la uva; en el vino —y en pequeñas cantidades— dificulta su oxidación. El SO_2 en el vino actúa en forma de bisulfito ácido o anión SO_3H^- , formando con la materia colorante un complejo incoloro; de aquí su aparente y relativa acción decolorante.

En los vinos de pH medio, de 3'3 a 3'8, la acidificación —por moderada que sea— contribuye a avivar la coloración, y la desacidificación —asimismo débil—, a restársela.

C) *Olor*. — Poco sabemos de las materias constituyentes del olor del vino y menos de su integración en el mismo. Las aromas típicas de las uvas (de las que son perceptibles claramente las del moscatel, malvasía, etc.) pierden intensidad en el vino, y tienden con el tiempo a desaparecer; en cambio, con el tiempo, otros olores aparecen, manifestamente, formando su característica odorante o bouquet.

Lo más probable es que la sensación olorosa esté formada por múltiples constituyentes, de los que serán elementos en base los alcoholes y ácidos, y en punta, los aldehidos y otros cuerpos desconocidos. Los ésteres, como ya supuso U. Gayon, y posteriormente han confirmado Peynaud, Grandehamp y otros, no tienen relación con la calidad del vino; sólo excepcionalmente, cuando sus cantidades de acetato de etilo son grandes (unos 300 mg. por litro), motivan el carácter «picado» de los vinos avinagrados.

Las circunstancias de temperatura y óxido-reducción en que se encuentre el vino, influyen poderosamente sobre las manifestaciones olorosas, siendo el SO_2 —de uso tan generoso y desproporcionado— uno de los productos de más sensible acción.

Aunque desconozcamos la naturaleza del olor vínico, sí conocemos sus relaciones empíricas con la acidez. Y en este caso, más con la acidez

libre que con la acidez iónica (pH); y siempre por vía de simple observación — aunque generalizando extremadamente para facilitar comprensión — podemos decir que los vinos con poca o reducida acidez libre son ricos de olor, si bien éste es poco fino; y los vinos de mucha acidez libre son pobres de olor y ésta es muy fina.

En las modificaciones de la acidez pueden resumirse así sus acciones: la acidificación ninguna mejora momentánea proporciona, aunque sí puede contribuir con el tiempo; la desacidificación (moderada) no proporciona ninguna mejora olorosa, ni momentáneamente ni con el tiempo.

D) *Sabor*. — La sensación gustativa del vino es una manifestación del conjunto de sus constituyentes. Es el resultado de la relación establecida entre todos ellos, donde podrán haber armonías o disonancias, según sean la cantidad y la integración de sus elementos.

La enología, al querer operar sobre los vinos, nos ha hecho deducir de la experiencia y la experimentación, unos elementos con categoría definida en su sensación gustativa, así: alcohol (fuerza), acidez (astringencia), azúcares y glicerina (dulzor) y tanino (aspereza), como responsables del sabor vínico. Pero la observación científica nos hace ver que con esta limitación sólo conseguimos pobres e imperfectos resultados. Los demás elementos — los conocidos, más de un centenar, y los desconocidos — tienen también su papel en esta manifestación conjunta. Un solo ejemplo nos podrá servir de muestra: al manganeso, en cantidad superior a la normal (de 4 a 6 mg.), se atribuye el gusto terroso de algunos vinos.

Si todos los constituyentes del vino pueden intervenir en su gusto, se presenta el problema de saber el valor influyente de cada uno con relación: 1.º, a su naturaleza intrínseca; 2.º, a su cantidad, y 3.º, a su integración de dependencia en el conjunto. Esta labor no se ha hecho y es comprensible que es difícilísima — casi imposible —; por tanto, sólo tenemos conocimientos parciales del problema, como veremos en el papel correspondiente a la acidez. El valor de los mismos es sólo muy relativo, y quizá su importancia esté sólo en saber comprender — sin exagerar ni despreciar — la situación de cada elemento en el conjunto.

Obstaculiza el esclarecimiento de estos problemas lo muy difícil que resulta la calificación gustativa de los vinos, donde, aparte lo subjetivo de la apreciación, exponemos o expresamos nuestras sensaciones con distintas palabras — de carácter local, regional o nacional —, de difícil traducción e interpretación, pues las adjetivaciones que hacemos no tienen ni el mismo significado para todos ni el significado el mismo

valor. Ni siquiera el valor número de la acidez libre tiene correspondencia; así, en nuestro país, sólo una acidez libre menor de 3'5 g. por litro, expresada en SO_4H_2 , es considerada débil; de 3'5 a 4'5, buena, y mayor de 4'5, fuerte; en Francia, la acidez libre de 3'5 a 4'5 se considera débil, etc.

Cualitativamente los ácidos tienen su influencia en el sabor, pues, aparte su astringencia general — en el tartárico y cítrico más característicamente acusada —, algunos tienen gusto propio, como el succínico (vinoso), acético (agrio) y málico (amargo), aunque para sobresalir en el vino deben estar por encima de su contenido normal.

A igualdad de concentración, los ácidos tartárico y acético son de gusto más ácido. La sensación gustativa de acidez aumenta al descender el pH del medio

Las relaciones entre modificaciones de acidez y sensaciones gustativas correspondientes tienen valor para un vino en circunstancias determinadas, pero es muy difícil generalizar. Así, vinos con mucha acidez libre (4'8) y altos pH (pH 4) no resultan ácidos (ej., Priorato); vinos de regular acidez libre (3'8) y medianos pH (pH 3'3), sin resultar ácidos (ej., Maresma), son duros, y vinos de baja acidez libre (3'2) y medianos pH (pH 3'3), resultan ácidos (ej., Panadés). Ello nos dice que la sensación de acidez varía no sólo con la calidad y cantidad de los ácidos libres existentes, sino también con la concentración iónica del medio (pH). Pero sin darle más que un valor relativo, pues, sin casi variar el valor del pH, puede también variar la sensación ácida, cual muestra W. Biederman en las modificaciones del gusto por precipitación del bitartrato de potasa, y que pueden resumirse así: 1.º, donde el pH es menor de 3'5, la separación del bitartrato baja un poco el pH, la bebida deviene más ácida, bien que su contenido en acidez valorable disminuya. 2.º, donde el pH sea de 3'5, la separación del bitartrato no va acompañada de modificación del pH, y no hay ninguna modificación del gusto ácido; pero al mismo tiempo la acidez libre ha disminuído. 3.º, solamente en los vinos donde el pH es superior a 3'5, la separación del bitartrato causa una pequeñísima elevación del pH y una atenuación del gusto ácido [7].

Para orientar sobre los efectos de los ajustes o modificaciones de acidez debemos previamente señalar sus más frecuentes compensaciones o atenuaciones mutuas. La sensación ácida resalta cuando hay poco alcohol y azúcares, y deviene dura si a iguales circunstancias abunda el tanino, y verdosa, si éste escasea; así, pues, el alcohol, los azúcares y la glicerina atenúan la sensación ácida, la cual, a su vez, disfraza la im-

presión de dulce, que asimismo es atenuada por el alcohol, al tiempo que el dulce atenúa la aspereza.

Es teniendo presente estas relaciones de mutua dependencia e influencia que deberemos juzgar la conveniencia o no de modificar la acidez. En conjunto, y para nuestro país, donde la acidez libre es pobre por estar la mayoría de los ácidos combinados, la acidificación moderada reporta ventajas gustativas, aunque operando siempre a través de ensayos.

En los casos que la acidificación puede resultar mejorante, se procurará hacerlo mediante ácido tartárico, por ser el más fuerte, estable y económico de los ácidos vínicos, y el que menos gusto particular proporciona.

Una manera lenta pero positiva de aumentar la acidez real nos la proporciona el anhídrido sulfuroso, ya sea empleado como reductor o como antiséptico, pues al oxidarse se convierte en ácido sulfúrico, o mejor dicho, en anión sulfúrico, de elevado grado de disociación, es decir, como podemos ver en la tabla de constantes de disociación (pág. 154), tiene un pK bajo, igual a 1'77. Para que dicha acción tenga efecto, las adiciones han de ser regulares y continuas, y las oxidaciones persistentes y algo intensas. Su influencia en la sensación ácida es muy manifiesta, provocando «sequedad» en los vinos, tanto más cuanto más ácido sea el vino.

Respecto a si debe desacidificarse por exceso de acidez, caso muy raro en nuestro país, conviene antes cerciorarse si ésta está provocada por el ácido málico o no, pues, de serlo, es fácil sufra la fermentación maloláctica y mejore grandemente (como veremos más adelante); pero de no serlo o no poder tener lugar aquélla, puede resultar interesante desacidificar moderadamente mediante algún producto básico, entre los cuales el carbonato de calcio resulta el más recomendable.

II. *En la sanidad y conservación.* — El vino es un medio en el cual pueden desarrollarse microorganismos que, atacando de preferencia uno o más componentes, alteran su normalidad y comprometen su conservación.

Los microorganismos, como todo ser vivo, requieren ciertas condiciones de medio ambiente apropiadas, destacando, entre ellas, la suficiencia de elementos nutritivos, la temperatura, el potencial óxido-reductor (rH) y la concentración de hidrogeniones (pH). Cada microorganismo requiere estas condiciones en una determinada cantidad; cantidades que pasan a ser «sus» condiciones específicas de vida, y en cuyos

límites cabe distinguir los referentes a su vida pasiva o vegetativa y los de su vida activa o de desarrollo; los primeros suelen ser amplios y generales, y los segundos, naturalmente, más particulares y estrechos. En el conocimiento de estos límites condicionales y la selección de los gérmenes está basada toda la microbiología industrial moderna.

En el vino existen o pueden existir multitud de bacterias que atacan — que se conozcan actualmente — los siguientes componentes: azúcares, alcohol, glicerina y los ácidos málico, tartárico y cítrico; transformándolos en otros ácidos (fijos y volátiles grasos), alcoholes superiores, anhídrido carbónico y otros cuerpos. Exteriormente la acidez libre puede quedar igual, aumentar o disminuir, según sean los productos atacados y los nuevos formados. Las bacterias muestran ciertas preferencias; así, los *acetobacters* para el alcohol, los *B. tartarophthorum* para el ácido tartárico y la glicerina, etc; pero, en general, puede decirse que casi todas parecen servir para todo; y son los límites, condiciones de medio y ambiente, los que hacen más factible el desarrollo de unas a las otras.

En general, las condiciones más favorables para el desarrollo de las bacterias en el vino son: elevada riqueza de materias nitrogenadas, temperaturas relativamente altas (20 a 40° C), potenciales rH elevados (18 a 24) y pH altos (3'5 a 4'5); contrariamente, la pobreza de materias nitrogenadas, las bajas temperaturas (0-10° C), los rH bajos (14-16) y los pH también bajos (2'8-3'2) dificultan o paralizan su actividad. Entre estos extremos caben una serie de gradaciones, que van resultando selectivas para muchas bacterias, que asimismo van viendo restadas o eliminadas sus posibilidades de desarrollo; así, sean cualesquiera las otras condiciones, las *B. maníticas*, a baja temperatura; las *acetobacters* a bajos rH, y las *malolácticas* a bajos pH.

Por la índole de nuestra exposición debemos centrar la atención sobre los efectos de la acidez en la sanidad de los vinos y ver de sacar alguna consecuencia práctica en orden a su mejor conservación. La acidez real por sí sola se ha mostrado una excelente seleccionadora e inhibidora de bacterias. Seguidamente vamos a ver su efecto relacionado con los distintos componentes del vino atacables por las bacterias (la mayoría de datos que citamos son extraídos de trabajos de Ribereau-Gayon sobre dicha materia):

Azúcares. — Glucosa, levulosa y manita son susceptibles de ser descompuestas por las bacterias anaerobias facultativas, desde pH superiores a 4, con formación de ácidos láctico y acético; a pH 3'5 su acción se ve muy retardada, y a pH 3'2, inhibida.

Alcoholes. — El alcohol etílico es susceptible de ser atacado por las

bacterias aerobias (denominadas «acetobacters»), desde pH superiores a 4, con formación de ácido acético, CO_2 y agua; a pH 3'5 siguen desarrollándose si el medio es rico en oxígeno (rH altos), pero si el medio está muy reducido (rH bajos), difícilmente logran actuar.

La glicerina es susceptible de ser descompuesta por las bacterias anaerobias facultativas — del «grupo T» — desde pH superiores a 4, con formación de ácidos acético y — en menor cantidad — láctico, y CO_2 ; a pH 3'5 es difícilmente atacable, e imposible a pH menor.

Ácidos. — El ácido tartárico es susceptible de ser atacado por las bacterias anaerobias facultativas, desde pH superior a 4 a pH 3'5, pero no por todas las presentes, sino tan sólo por un grupo de ellas, que ha sido denominado «grupo T», por ser de ellas la más típica la *B. Tartaraphthorum*; en la descomposición se forman ácidos volátiles, ácido láctico y CO_2 ; a pH menor de 3'5 es difícilísima su actuación.

El ácido málico es susceptible de ser descompuesto por las bacterias anaerobias facultativas, desde pH elevados hasta pH 3'3; difícilmente a pH 3'1 y raramente por bajo de pH 3, con formación de ácido láctico. Su transformación puede ser parcial o total.

El ácido cítrico es susceptible de ser descompuesto por las bacterias, desde pH elevados hasta pH 3'5; a menores pH es muy difícil y sólo parcialmente, con formación de ácido acético.

El ácido láctico también puede ser atacado, formándose ácido acético, pero requieren para ello pH superiores a 3'5.

Resumiendo lo expuesto, puede decirse que todos los componentes examinados son susceptibles de ser descompuestos por la acción de las bacterias, con formación general de ácidos grasos volátiles, excepto en la fermentación maloláctica. Las acciones bacterianas son dificultadas por los pH bajos; por bajo de pH 3'5 sólo es fácilmente atacable el ácido málico, lo cual puede resultar beneficioso — en vinos de elevado contenido en dicho ácido, y algo acidosos al paladar —, y caso de no desearse, puede ser dificultado o impedido. Ello permite decir que el pH señala por bajo de 3'5 un límite de relativa seguridad — si las demás condiciones de alimentación, temperatura y rH del medio no son favorables a las bacterias — a la sanidad biológica del vino; por bajo de pH 3'2 — cualquiera que sean las demás condiciones — queda reforzada su seguridad.

Estos datos sólo sirven de orientación, coadyuvan, junto con los demás, a formarse una opinión del vino examinado. Pero en la práctica resultan — actualmente — de una utilidad limitada, pues sabemos, como hemos expuesto anteriormente a través de la químicofísica que regula

el equilibrio de la acidez iónica, cuán difícil es desplazar dicho equilibrio, qué de resistencias se oponen a modificar el valor que el símbolo pH representa. Si la diferencia entre el valor pH determinado y el valor pH deseado es pequeña, puede intentarse reducirla — para los vinos de nuestro país — acidificando moderadamente, si bien haciendo pruebas y ensayos previos, para que no resulte el vino afectado organolépticamente, pues no debe perderse de vista que para alcanzar una relativa seguridad nos exponemos a alterar las sensaciones gustativas, que son las primogénitas en todo vino.

A título de curiosidad podemos señalar como posible camino operatorio para las modificaciones del pH la acción de las resinas de cambio iónico catiónicas, si éstas, en sus progresos, llegan a mostrarse selectivas. Actualmente se trabaja en este sentido, y las perspectivas parecen ser muy amplias; pero momentáneamente poco o nada puede intentarse con las existentes en nuestro mercado que, aparte su aspecto económico, resultan más aplicables para los mostos antes de la fermentación, que para introducir modificaciones a los vinos, a los que afectan organolépticamente.

III. *En la crianza y en el envejecimiento.* — Ante todo debemos indicar que los conceptos de crianza y envejecimiento debemos considerarlos antagónicos, entendiendo como «crianza» el período de tiempo en que el vino va ganando calidad, redondeando y afinando su armonía hasta alcanzar la plenitud de sus manifestaciones organolépticas posibles, y «envejecimiento» el período — posterior o no — en que el vino va degradándose, perdiendo calidad.

La naturaleza de los fenómenos de crianza y de envejecimiento es muy compleja e insuficientemente conocida. En ellos, ¿qué papel juega la acidez? Cedamos una vez más la palabra a la observación, la cual nos dice: a) los grandes vinos son de acideces medias (libre, de 3'5 a 4'5 g. por litro expresada en SO_4H_2 ; iónica, de pH 3'5 a 4), pocos son de acideces fuertes o débiles. b) los vinos débiles de acidez libre (menos de 3'5 g. por litro) poco ganan sometiéndolos a crianza, y rápidamente envejecen. c) los vinos de acidez libre elevada (más de 4'5 g.), si van acompañados de una acidez iónica débil (pH altos), ganan con la crianza y tardan en envejecer; si van acompañados de una acidez real elevada (pH bajos), poco ganan en crianza (y este poco es en el bouquet) y tardan mucho en envejecer. Entre estas observaciones, esquematizadas para facilitar su exposición, hay una serie de gradaciones, pero por amplias que éstas sean, nos bosquejan una tendencia cuya con-

creción práctica puede formularse así: los vinos, en cuanto a la acidez se refiere (no hay nunca que olvidar los demás factores), requieren para su crianza una acidez libre media —de 3'5 a 4'5 g. por litro— y una acidez iónica también media —alrededor de pH 3'5—; los de acidez libre débil (menos de 3'5 g.), aunque tengan una acidez iónica fuerte (pH 3 a 3'3) ganan poco en la crianza y envejecen rápidamente; y los de acidez libre elevada (más de 4'5 g.), aunque tengan una acidez iónica débil (pH 3'8 a 4'2) ganan en calidad odorante más que en sabor, y se resisten al envejecimiento.

No es, por tanto, aconsejable someter a crianza vinos de débil acidez libre; pero de hacerlo, debe tenerse en cuenta que éste suele ser de poca o corta duración (de dos a tres años) y que entran en seguida en el envejecimiento y decrepitud.

II. — INFLUENCIAS SOBRE LA ACIDEZ VÍNICA

En las entidades complejas, todo cuanto influye es a su vez influido. Ya hemos visto los efectos e influencias que la acidez provoca en un medio tan complejo como es el vino; nada de extraño tiene, pues, que este medio y sus condiciones influyan a su vez en dicha acidez. En el estudio de estas influencias destacaremos solamente las más importantes y mejor conocidas, describiéndolas en orden a su naturaleza física, química y biológica

A) *Influencia de las acciones físicas.* — La acción física que más influye sobre la acidez es la temperatura. Y se inicia ya en la maduración de la uva, siendo conocida su intervención en el metabolismo de toda la vid y especialmente de su fruto.

Los ácidos, durante la maduración de la uva, tienden de una manera general a disminuir, por la actividad respiratoria que los oxida o deshidrogena. Este proceso se ve muy influido por el clima, que hace que los ácidos disminuyan o aumenten, según sea su acción sobre el estado vegetativo de la cepa —hojas, especialmente—, así: en el período pre vendimia, estando la cepa activa y sana y el tiempo caluroso, seco y sin lluvias, los ácidos disminuyen, y con tiempo húmedo y lluvioso los ácidos aumentan (es mayor la aportación de ácidos procedentes de las hojas que la destrucción por respiración del fruto); estando las cepas activas, pero dañadas, y el tiempo caluroso y seco, los ácidos disminuyen (aunque la proporción de ácidos con rela-

ción a las vides sanas sea mayor, también disminuyen); en las zonas cálidas, estando las cepas en «lignificación», y el tiempo caluroso, seco y sin lluvias, los ácidos disminuyen (no hay aportación de ácidos por las hojas y sí destrucción por el metabolismo respiratorio de la uva); con este estado de las cepas, y con tiempo húmedo y lluvioso, hay entonces disminución de acidez por aportación de sales a la uva.

Nos place, en relación con el último caso citado, reproducir un análisis de G. F. Bobadilla, que confirma lo tantas veces observado en nuestro país: las lluvias coincidentes con las vendimias disminuyen la acidez.

Análisis de vinos obtenidos de la misma viña, durante la sequía y después de la lluvia:

Vendimia	Alcohol	Acidez libre	Alc. cenizas	Suma cationes	Tartárico	Málico	Cítrico	Acético	Láctico	Succínico	Suma aniones
Durante la sequía.....	12'5	81'4	28	109'4	60'8	13'4	3'9	8	10'2	12'1	108'4
Después de 2. ^a lluvia...	12'3	53	57'5	110'5	44	26'3	3'3	12'7	10'1	11'2	107'6

De los ácidos constitutivos de la uva, el ácido málico es destruido — por respiración celular — más rápidamente que el ácido tartárico y esta acción se ve activada por la radiación solar y las altas temperaturas (Peynaud), y continúa después de separado el racimo de la cepa (von der Heide), extremos ambos corroborados por Bobadilla y Navarro en sus interesantes estudios sobre influencia del soleado, del que damos seguidamente unos resultados [8].

Influencia del soleado	Anión tartárico	Anión málico	Anión cítrico
Uva madurada a la sombra..	87'9	35'2	1'3
La anterior, soleada 24 horas...	112 (aumenta)	32'9 (disminuye)	1'8 (aumenta)
Uva madurada al sol.....	91 (aumenta)	28 (disminuye)	1'4 (aumenta)
La anterior, soleada 24 horas...	114'6 (aumenta)	27 (disminuye)	1'7 (aumenta)

es decir, con una pérdida de peso del 10 % aumentan el ácido tartárico y cítrico y disminuye el ácido málico. Señalándose como ventajas del soleado; a) concentración de los ácidos tartárico y cítrico, de los azúcares y del nitrógeno; b) destrucción parcial del ácido málico, y c) una mayor facilidad en la salida del mosto en la pisa de la uva.

Si en la acidez de la uva influyen las altas temperaturas — sobre todo en el último período de la maduración —, en la del vino influyen las bajas temperaturas (naturales o provocadas) en el período inmediato a la fermentación, donde juntamente con el alcohol, coadyuvan a la

precipitación de las sales (ácidas y neutras) de sus ácidos orgánicos. El cuadro siguiente nos da una idea de las acciones de la temperatura y el alcohol sobre la solubilidad del bitartrato de potasa.

SOLUBILIDAD DEL BITARTRATO DE POTASA EN AGUA
Y EN SOLUCIONES ALCOHÓLICAS, SEGÚN LA TEMPERATURA

Tempe- ratura rados C.	Gramos de bitartrato K contenidos en 100 c.c. de solución saturada			
	Agua	Alcohol por % en peso		
		10	20	30
0	0'30	0'17	0'11	0'07
5	0'32	0'19	0'13	0'07
10	0'41	0'24	0'16	0'09
15	0'44	0'27	0'16	0'09
20	0'49	0'29	0'17	0'11
25	0'54	0'36	0'21	0'12
30	0'69	0'40	0'25	0'13
35	0'84	0'49	0'29	0'19

Al descender la temperatura, de natural o artificialmente por refrigeración, disminuye el ácido tartárico total juntamente a la potasa; por tanto, disminuye la acidez libre, pero permanece casi igual el pH, expresión en gran parte dependiente de la relación entre ambos constituyentes. A pesar de que el pH casi no varía, sí que, según sea éste, puede quedar afectada gustativamente la sensación ácida del vino, por la precipitación del bitartrato K, como mostró W. Biederman y expusimos al hablar de los efectos de la acidez sobre el sabor.

Si el descenso de la temperatura llega hasta la congelación, puede de intención lograrse una concentración del líquido. Esto se ha efectuado en mostos y vinos de poca riqueza en azúcares y alcohol, respectivamente; influyendo dicha acción sobre los componentes, y naturalmente, entre ellos, a la acidez.

Los mostos al concentrarlos por el frío precipitan la mayor parte de sus sales tartáricas, de aquí que la acidez no aumente proporcionalmente a la concentración; si posteriormente se quisieran restablecer sus volúmenes primitivos y convertirlos en vino, éste queda descaracterizado por la falta de cationes minerales — potasio, principalmente —, y presentan sabor insípido.

En la concentración de vinos por el frío, las modificaciones no suelen

ser grandes porque tampoco las concentraciones suelen serlo; la experiencia ha mostrado no debe pasarse de la concentración correspondiente al aumento de más de 2'5° alcohol.

ANÁLISIS COMPARATIVOS DE VINOS CONCENTRADOS (J. H. Fabre) [11]

Determinaciones	De un vino blanco:		De un vino tinto:	
	Testimonio	Concentrado	Testimonio	Concentrado
Densidad a 15° C.....	0'9945	0'9954	0'9974	0'9966
Alcohol % V.....	10'5	12'6	9'1	10'7
Acidez libre.....	4'2	5'1	3'8	4'2
Acidez volátil.....	5'61	0'77	0'33	0'38
Acidez fija.....	3'59	4'33	3'47	3'82
Acidez tartárica total..	3'51	3'64	4'17	3'56
Potasa total.....	4'94	5'4	5'7	5'1
Extracto seco.....	19	23'6	21'4	23'5
Cenizas.....	2'22	2'75	2'85	2'77
Alc. de las cenizas....	3'28	3'66	5'40	4'88
Volumen (litro).....	7	5'25	7	5'5
Aspecto.....	limpio	algo turbio	limpio	limpio
Gusto.....	bueno	mejorado	pasable	mejorado

Veamos otros análisis, debidos éstos a Dejardon, y que contienen datos sobre la acidez iónica:

De vinos blancos	Grado alcohol	Extracto seco	Acidez libre	Acido málico	pH	Ac. tartárico en bi-tartrato
N.º 1 antes de la concentración.	8'3	21'35	8'13	6'22	2'92	4'20
después de la concent...	10'6	26'43	10'29	9'05	2'83	3'97
N.º 2 antes de la concentración.	8'4	20'66	6'71	5'10	3'05	2'67
después de la concent...	10'7	25'82	8'13	6'14	3'05	3'53
N.º 3 antes de la concentración.	7'9	21'81	7'60	7'49	2'95	2'77
después de la concent...	9'9	26'33	9'31	9'03	3'02	3'12

Los vinos ligeramente concentrados no presentan anormalidad constitucional, el aumento del alcohol siempre se realiza con pérdidas; la acidez iónica casi no varía; la acidez libre es aumentada, pero como hay precipitación tartárica, no es proporcional a la reducción del volumen inicial, en cambio, sí lo es el aumento de la acidez volátil; de aquí que no sea aconsejable concentrar vinos de elevada acidez libre, ni defectuosos (de volátiles elevadas).

B) *Influencia de las acciones químicas.* — Las influencias químicas corresponden a las sustancias constituyentes del vino y a aquellas otras de posible adición al mismo para efectuar alguna corrección o tratamiento. De la acción de las sustancias integrantes del vino, ya hemos hablado al examinar la interacción en los efectos de la acidez. Para ver la influencia de las sustancias de posible introducción, nos conviene distinguir las según pretendamos ejerzan su acción sobre la acidez libre o sobre la acidez iónica.

Para las modificaciones de la acidez libre nos basta conocer el valor de ésta en el medio y en la sustancia actuante, expresada en un valor de referencia —generalmente el ácido sulfúrico—, o mejor en una unidad de equivalencia, como es el miliequivalente. Así, es la acidez libre expresada en ácido sulfúrico

1 g. de ácido sulfúrico

es equiparable a:

1'53 g. de ácido tartárico

1'43 g. de ácido cítrico

1'36 g. de ácido málico

1'23 g. de ácido acético

y es neutralizado por:

4'61 g. de tartrato neutro de potasa

1'14 g. de potasa

1'02 g. de carbonato de calcio

0'85 g. de carbonato de magnesia

y en expresión de miliequivalencias:

valor del miliequivalente (en miligramos)

Acido láctico..... 90

Acido tartárico..... 75

Acido acético..... 60

Acido málico 67

Acido cítrico..... 64

Acido succínico..... 59

Acido sulfúrico..... 49

Para las modificaciones de la acidez iónica se requiere conocer el pH del medio, el pK de la sustancia a introducir y tener presente todas las acciones iónicas, sin despreciar ni la fuerza iónica total del medio ni la actividad de los iones a introducir, puesto que el sustrato operante (vino) no es una solución ideal. En la práctica —aunque puede ser causa de errores— y para simplificar, nos servimos sólo del pH del medio, que como sabemos está en estrecha correspondencia con la relación «bitartrato K-ácido tartárico», bastándonos conocer ésta para orientarnos sobre la tendencia que tomará la influencia modificadora.

INFLUENCIA DE LA DESACIDIFICACIÓN SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LOS VINOS,
SEGÚN FERRÉ

Naturaleza del desacidificante añadido	Testi- monio	K OH			C O ₃ Ca			Tartrato neutro de potasio		
Cantidad por Hl. (en gr.)		228	400	570	204	357	510	922	1610	2300
<i>Muestra A</i>										
Acidez total (método ord.)..	6'3	4'8	3'9	3	4'6	3'7	2'4	4'7	3'9	3'1
Acidez volátil.....	2'2	2'2	2'2	1'7	2'2	2'2	1'3	2'2	2'2	1'9
Extracto a 100°.....	19'5	21'5	23	25'1	17'2	20'1	23	20'5	22'5	25'2
Cenizas.....	2'1	4'2	5'6	7'2	2'4	3'5	4'2	3'5	5	7'1
Alc. cenizas (en CO ₃ K ₂)....	0'6	2'7	4'8	5'9	0'5	2'4	5'1	2'9	4'5	6'4
Potasa total (en bitartrato)..	4'7	8'8	12'8	16'4	4'7	4'7	4'7	7	9'5	16'2
Ac. tartárico total ("').....	3'9	3	2'4	1'3	0'5	0	0	2'8	2'4	1'9
Calcio (en CaO).....	0'1	—	—	—	0'3	1	2'1	—	—	—
<i>Muestra B</i>										
Acidez total (método ord.)..	9'7	7	5'5	4'6	8	6'8	5'4	7'1	5'7	4'6
Acidez volátil.....	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3	2'3
Extracto a 100°.....	26'2	21'5	20	22	21'7	19'7	17'7	22	21	22'5
Cenizas.....	2'2	2'3	3'5	5	2'2	2'2	2'3	2'6	3'7	4'7
Alc. cenizas (en CO ₃ K ₂)....	0'6	1'5	2'4	4'1	0'6	0'7	0'9	1'7	3'1	4'3
Potasa total (en bitartrato) .	4'2	4'1	4'7	7'3	4'2	4'2	4'2	3'5	6'7	7'6
Acido tartárico total ("')....	8'8	5'7	3'9	3'4	6'5	4'6	1'9	6'5	5	4'4
Calcio (en CaO).....	0'1	—	—	—	0'1	0'1	0'2	—	—	—

Según Baylet la relación puede ser aproximadamente representada por la ecuación $I = 2'8 - 0'59 \text{ pH}$. Así que, al adicionar un ácido cuyo pK sea inferior a 3, disminuirá el pH del vino; disminución particularmente importante si se trata de ácidos minerales de pK bajo (dice Bremond

PROPORCIÓN DE ÁCIDO TARTÁRICO AL ESTADO DE BITARTRATO EN FUNCIÓN DEL pH

pH	2'8	3	3'2	3'4	3'6	3'8	4
<i>Bitartrato potásico</i>							
Acido tartárico	31	40'8	49'8	56'6	60'7	58'9	54

que por cada 0'5 g. de SO₂H₂ adicionado al vino se dobla más o menos la concentración de iones H⁺ —el pH disminuye de 0'3—); como de los ácidos minerales sólo nos es factible usar el sulfuroso, debemos, pues, procurar sacar el mejor partido de él, de gran acción sobre la concen-

tración de iones H^+ , por ser su primera función ácida de $pK = 1.77$. Al contrario, la adición de ácidos cuyo pK sea superior a 3, no cambia el pH del vino (como ya vió Ventre). Asimismo, la adición de una base o de una sal alcalina de ácido débil, no aumentan el pH por razones parecidas.

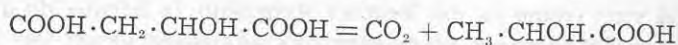
Todas las posibles acciones producidas por los productos a introducir convendrá calcularlas, teniendo presente la salificación del ácido tartárico según el pH del medio, pues teniendo esta combinación su punto álgido a pH 3.6, si iniciamos la operación a pH 4, por ejemplo, y acidificamos — caso muy frecuente en nuestro país — aún ayudaremos a aumentarla (la salificación), e igualmente si desacidificamos estando el vino a pH inferior a 3.6. Por tanto, toda desacidificación (química o biológica) cuyo pH sea inferior a 3.6 tiende a facilitar la precipitación del bitartrato, y contrariamente, la acidificación a estabilizarlo. Y toda acidificación de un vino cuyo pH sea superior a 3.6 (repetimos, caso muy frecuente en nuestro país) tiende a estabilizarlo; y contrariamente, la desacidificación — si tuviera razón de ser, cosa improbable en los vinos de elevado pH — tiende a precipitarlo.

C) *Influencia de las acciones biológicas.* — Como ya hemos visto al hablar de los efectos de la acidez en la sanidad del vino (pág. 219), algunos constituyentes de éste son susceptibles de ser atacados por los microorganismos que pululan por el medio ambiente.

Estos ataques influyen sobre la acidez, unos por ser los propios ácidos los productos atacados y en otros porque su descomposición origina sustancias ácidas. Excepto en el ataque del ácido málico, en los demás se producen, entre otros productos, importantes cantidades de ácidos grasos volátiles, principalmente acético y propiónico, que alteran la normalidad del líquido.

El ataque del ácido málico es conocido con el nombre de fermentación maloláctica, y también con el de «retrogradación maloláctica»; es el único ataque producido por bacterias que, al transformar total o parcialmente el ácido málico en ácido láctico, de menor poder ácido y mejor gusto, contribuye al mejoramiento de los vinos ricos en ácido málico. Los vinos de las zonas frías suelen ser ricos en ácido málico, hasta el extremo de ser sus cantidades superiores a las del ácido tartárico. En estos vinos se observa que al final de la fermentación alcohólica o, posteriormente, al serle favorable las condiciones, sufren una fermentación — estando el vino seco — con producción de gas carbónico y al finalizar la misma quedan los vinos con mucho mejor sabor.

Dicha fermentación es considerada como una «desacidificación biológica», pues, de acuerdo con la ecuación



la acidez libre es disminuida de la mitad del ácido málico desaparecido. Es considerada por sus investigadores, Ferré y Ribereau-Gayon, como indispensable para que los grandes vinos de Burdeos, en añadas frías — las más frecuentes —, alcancen su alta calidad; de no sufrirla, quedan ácidos y duros.

En nuestro país, donde la acidez libre es generalmente pobre, puede ser interesante impedir su desarrollo; de aquí la conveniencia de saber sus condiciones de actuación para favorecerla o impedirla, según convenga. Es muy posible que su acción transcurra sin que sea apercebida; nosotros, en veinte años de práctica, sólo la hemos acusado claramente dos veces, en Haro, en el año 1947, y en Verdú, el año 1953. Sus condiciones de desarrollo, con respecto a la temperatura, presentan unos amplios límites de 10 a 30° C; y, con respecto al potencial óxido-reductor, prefiere los rH elevados (medio más bien oxidado); de acuerdo con el mismo, resiste peor o mejor la presencia del SO₂; de todas maneras, cantidades superiores a 50 mg. por litro de SO₂ libre, la dificultan plenamente.

FERMENTACIÓN LÁCTICA DEL ÁCIDO MÁLICO Y DEL ÁCIDO CÍTRICO,
SEGÚN RIBEREAU-GAYON

	Azú- cares	pH	Acidez total	Acidez volátil	Ácido tar- tárico	Ácido málico	Ácido cítrico	Ácido láctico	Suma de las va- riaciones
Vino pasteurizado. (testimonio)	2	3'38	98	8'1	44'2	36'8	5'4	3'8	
Vino no pasteuriz..	1'7	3'47	79	13'1	39'7	0	0'9	24'5	
Variaciones.....			-19	+5	-2'2	-36'8	-4'5	+20'7	-17'8

La fermentación maloláctica, a más de la disminución de la acidez libre por la transformación del ácido málico en láctico, lleva aparejada una disminución del ácido tartárico, debido a la precipitación del bitartrato K, motivada por desaparición del efecto solubilizante del ion málico sobre dicha sal (como ya se explicó y que justifica la diferencia hallada en el cuadro anterior), al propio tiempo el pH aumenta y queda facilitado el ataque al ácido cítrico con formación de ácido acético.

Otra influencia sumamente importante de la acción de los micro-

organismos sobre los vinos y, naturalmente, sobre la acidez, es la de la «crianza» de levaduras en «velo o flor», típica en los renombrados vinos de Jerez, y actualmente extendida en otros puntos.

Las transformaciones ocasionadas como consecuencia de la acción de las levaduras en velo ha sido estudiada por G. F. Bobadilla, de quien extraemos los datos que a continuación aludimos.

ANÁLISIS DE LOS ÁCIDOS DEL VINO EN DISTINTAS ÉPOCAS DE «CRIANZA» EN «FLOR»

Ácidos	1945	1948	1945	1948	1945	1948	1948	1949	1948	1949
Tartárico....	14'9	12'9	1	13'9	15	15'2	20'1	24	23	27
Málico.....	11'3	11'6	13	12'7	14'4	12'1	11'3	10'1	11'3	9'7
Cítrico.....	0'4	0'5	0'5	0'6	0'5	0'6	4'5	4'6	4'7	4'6
Acético.....	13'5	7'2	6'2	8'2	9'5	6'8	9'7	8'4	13	9
Láctico.....	15	15'2	12'6	12'7	11'4	12'4	10	10'3	9'8	11
Succínico....	13'2	13'9	12'2	12'5	13'9	13'4	12'8	12'4	12'2	12'4

En la crianza de la flor se observa con respecto a los ácidos de los vinos que: los ácidos tartárico, málico, cítrico y succínico son estables a la acción de las levaduras en velo, no así el ácido acético. El ácido tartárico sufre ligero descenso, como puede sucederle al málico; en cambio, el ácido láctico tiende a aumentar, mientras el cítrico y succínico permanecen inalterables. La gran variación corre a cargo del ácido acético, que sufre importante disminución, aunque no es regla general por la fácil presencia de bacterias que impurifican el velo.

Aparte la mejora de cualidades organolépticas que proporciona la acción de las levaduras en velo, ha llamado poderosamente la atención su consumo de ácido acético y se ha pretendido su empleo para la corrección de vinos de elevado contenido acético. Para ello se requieren unas condiciones de medio, que no siempre reúnen ni a veces es fácil hacer reunir a los vinos; y otras de ambiente —temperatura y humedad— tampoco fáciles de lograr. A más, la facilidad con que pueden infectarse de bacterias los cultivos de «velo», hacen muy problemática y arriesgada la operación e inciertos los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GLASSTONE (Samuel), *Tratado de Química-Física* (2.^a edición). Editorial Aguilar, S. A. Madrid, 1953.
- [2] ORIOL ANGUERA (A.) y LEGRESTI (L.), *Quimicofísica para biólogos*. Editorial Labor, S. A. Argentina, 1952.
- [4] JAULMES (Paul), *Analyse des vins* (2.^a edición). Librairie Poulain. Montpellier, 1951.
- [5] RIBEREAU-GAYON (J.) y PEYNAUD (E.), *Analises et controle des vins*. Libr. Polytechnique Ch. Béranger. Paris et Liège, 1947.
- [6] BEUVEGNIU (L.), CAP (E.) y PIGUET (G.), *Traité de vinification*. Lausanne, 1946.
- [7] BIEDERMANN (W.), *Les modifications du pH lors de la précipitation de tartre dans les boissons* Mitt. Lebensmittel. u. Higiene, 1951. Vol. 42, fasc., 476-482.
- [8] BOBADILLA (G. F.) y NAVARRO (E.), *Vinos de Jerez. Estudio de sus ácidos, desde el periodo de madurez de la uva hasta el envejecimiento del vino*. Boletín del Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas, vol. IX, n.º 21. Madrid, diciembre 1949.
- [9] DEPARDON (M.), *La concentración de vino por el frío*, extracto publicado en el Bulletin de O.I.V., n.º 260, Paris, octubre 1952.
- [10] FÁBREGUES (J. M.^a de) y MESTRES (A.), *Tratamiento de mostos de uvas con resinas de cambio iónico*. Boletín I.N.I.A., vol. XI, n.º 25. Madrid, diciembre 1951.
- [11] FABRE (J. H.), *Traité encyclopedique des vins* (tres tomos). Imp. «La Typo-Litco», 5.^a edición. Alger, 1946.
- [12] GENEVOIS (L.) y RIBEREAU-GAYON (J.), *Le vin*. Editorial Hermann & C. Paris, 1947.
- [13] MARCILLA ARRAZOLA (J.), *Enología*, tomo II del «Tratado práctico de viticultura y enología españolas». Ed. S.A.E.T.A. Madrid, 1944.
- [14] RIBEREAU-GAYON (J.), *Traité d'Oenologie*, Libr. Polytechnique. Paris et Liège, 1947.