

58 N^o 142 - III. *Posible influencia del pH sobre la detección cromatográfica de antocianos diglucósidos que hubieren presentes en pequeña proporción, en uvas tintas de V. vinífera.*

C. R. Cano Marotta, G. Grois y J. Ares Pons.

Laboratorio de Fermentaciones y Enología. Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento.

Facultad de Química. Montevideo. (Uruguay).

En trabajos anteriores ⁽¹⁾, ⁽²⁾ hemos destacado observaciones realizadas en nuestros laboratorios relacionadas con una importante diferencia entre los cromatogramas de extractos clorhídricos de películas de uvas tintas de *V. vinífera* y vinos tintos puros de *V. vinífera*. Podemos afirmar que tal diferencia radica en que los vinos tintos puros de *V. vinífera* (cepa Tanat (Harriague), cepa Barbera y cepa Nebbiolo cultivadas en nuestro país), presentan la mancha color rojo vinoso más o menos débil en la zona de los antocianos diglucósidos. En luz ultravioleta esta mancha presenta fluorescencia rosada viva, ésta es más intensa si, previamente, el cromatograma se calienta 5 min. a 100°C y se observa antes de enfriarse. Por el contrario, ninguno de los cromatogramas de los extractos clorhídricos de las películas de las uvas presentaron esa mancha. Examinando las condiciones en que realizamos los exámenes cromatográficos apreciamos que, mientras el pH del extracto clorhídrico era del orden de $\text{pH} = 1,5$, el pH del vino en general, estaba comprendido entre $\text{pH} = 3,7$ y $\text{pH} = 4,1$. Al hacer los cromatogramas de partición (bidimensionales), hacíamos 50 a 100 depósitos del extracto clorhídrico o del vino directamente, sin llevarlos previamente al estado siruposo como lo hacen los investigadores de Burdeos. Algo similar ocurría al examinar los extractos y los vinos por cromatografía de adsorción circular ⁽¹⁾. En estos casos los depósitos eran de 12 a 15 gotas.

Dada la apreciable diferencia entre la concentración hidrogeniónica existente entre el extracto clorhídrico de las películas de las uvas y del vino (de 1 a 100 por lo menos), tratamos de comprobar si habría alguna relación entre dicha concentración y el as-

pecto del cromatograma de adsorción resultante. Para ello una parte del extracto clorhídrico de películas de uvas tintas de *V. vinífera* fue llevado de $\text{pH} = 1,5$ a $\text{pH} = 4,1$ con NaOH. Una parte de este extracto a $\text{pH} = 4,1$, fue nuevamente acidificado hasta $\text{pH} = 1,5$. Finalmente una parte de este último fue nuevamente llevado a $\text{pH} = 4,1$. El examen fue realizado por cromatografía de adsorción (circular) sobre papel estudiando 5 muestras en cada ensayo. Los extractos se emplearon directamente sin concentración previa. Como líquido de corrimiento se empleó ac. cítrico o ac. tartárico al 6 ‰. Se depositaron entre 12 y 15 gotas de extracto, secando cada vez con soplo de aire frío. Como se sabe (3) este tipo de cromatografía separa los colorantes de la película de la uva en 2 zonas algo separadas entre sí:

zona inferior ——— monoglucósidos de antocianoles

zona superior ——— diglucósidos de antocianoles

Nosotros comprobamos lo siguiente:

1) *Extractos a $\text{pH} = 1,5$ (originales)*. Volvimos a confirmar la ausencia de diglucósidos.

2) *Extractos a $\text{pH} = 4,1$* . Sin lugar a dudas el cromatograma difiere netamente del anterior: presenta antocianos en las 2 zonas precitadas. La mancha de la zona de diglucósidos presenta fluorescencia rosada viva a la luz ultravioleta. Esta fluorescencia se intensifica si el cromatograma se calienta previamente, 5 min. a 100°C y se observa antes de enfriarse.

3) *Extracto llevado a $\text{pH} = 4,1$ y vuelto a $\text{pH} = 1,5$* . La mancha que apareció a $\text{pH} = 4,1$, en la zona de los diglucósidos se hace mucho más débil pero no desaparece del todo.

4) *Extracto llevado a $\text{pH} = 4,1$, acidificado luego hasta $\text{pH} = 1,5$ y llevado otra vez a $\text{pH} = 4,1$* . La mancha en la zona de los diglucósidos vuelve a intensificarse.

5) *Observaciones sobre un vino tinto de *V. vinífera* acidulado hasta $\text{pH} = 1,5$* . Se hicieron los mismos ensayos con un vino tinto puro de *V. vinífera* que tenía $\text{pH} = 3,9$ y fue acidulado hasta $\text{pH} = 1,5$. La mancha detectada en la zona de los diglucósidos a $\text{pH} = 3,9$, disminuye cuando se acidula hasta $\text{pH} = 1,5$, pero no desaparece del todo.

Llamamos la atención sobre esta comprobación de la que hasta

el momento no hemos encontrado ningún antecedente en la bibliografía. Estimamos que ésta puede ser una de las causas de algunas diferencias entre los cromatogramas realizados por diferentes investigadores sobre las uvas de la misma cepa, cultivadas en la misma región.

Referencias: 1) Cano Marotta C. R. y Gioia M. N. C.O.R. (Montevideo) I pg. 31 (español) pg. 80 (inglés) (1962).

2) Cano Marotta C. R., Grois G. y Ares Pons J., C.O.R. este número Comunicación N° 141.

3) Riberau-Gayon P. ver Ref. 1 Comunicación N° 140.

Riberau-Gayon J. et Peynaud E. ver Ref. 1 Comunicación N° 140.

Recibido: 17-I-1963.

59 N° 143 - *Distribución de alcaloides por contracorriente a gradiente de pH.*

J. A. Coch, E. Caggiano de Ferrari y U. Delbene.

Este trabajo resume los experimentos preliminares de distribución en contracorriente realizados con una fase móvil no polar y una fase estacionaria acuosa cuyo pH cambia regularmente de tubo a tubo. Los resultados muestran que si se cumplen ciertas exigencias físicoquímicas, aquellas sustancias cuya ionización cambia con el pH pueden ser separadas en corridas cortas. La separación de dos alcaloides depende de la acción opuesta de la ionización y de la extracción por la fase orgánica. A pesar de algunas limitaciones, como la incapacidad de muchas sustancias para cambiar su ionización cuando se cambia el pH, y la restricción de la fase móvil a solventes no polares, el método puede ser usado para la separación en corridas de cantidades apreciables de ácidos o bases débiles y anfolitos.

Recibido: 29-I-63.

60 N° 144 - *Microseparación y reconocimiento sobre papel de los elementos del grupo I (Ag, Pb, Hg y Tl).*

J. D. Lema.

El precipitado del primer grupo: AgCl_2 , PbCl , $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ y TlCl se calienta con HNO_3 — HCl para disolver los cloruros (Hg