

	PAGINA		PAGINA
«Antares, S.p.A.», contra resoluciones de este Ministerio de 17 de febrero de 1968 y 22 de julio de 1969. Orden de 30 de marzo de 1977 por la que se dispone el cumplimiento de la sentencia dictada por la Audiencia Territorial de Madrid en el recurso contencioso-administrativo número 1.079/73, promovido por «Metal Closures Limited» y «Chacón y Cia., Sociedad Anónima», contra resolución de este Ministerio de 14 de octubre de 1969.	16661	Real Decreto 1842/1977, de 23 de julio, por el que se dispone cese en el cargo de Director general de Planificación Sectorial don Pedro de Torres Simó.	16645
Orden de 30 de marzo de 1977 por la que se dispone el cumplimiento de la sentencia dictada por la Audiencia Territorial de Madrid en el recurso contencioso-administrativo número 881/74, promovido por «Janssen Pharmaceutica N. V.» contra resolución de este Ministerio de 21 de noviembre de 1969.	16662	Real Decreto 1843/1977, de 23 de julio, por el que se dispone cese en el cargo de Director general del Instituto Nacional de Estadística don Andrés Fernández Díaz.	16645
Orden de 30 de marzo de 1977 por la que se dispone el cumplimiento de la sentencia dictada por el Tribunal Supremo, en grado de apelación, en el recurso contencioso-administrativo número 521/74, promovido por «Hercules Incorporated» contra resolución de este Ministerio de 31 de marzo de 1973.	16662	Real Decreto 1844/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Secretario general Técnico a don Matías Rodríguez Inciarte.	16645
Resolución de la Delegación Provincial de Badajoz por la que se autoriza el establecimiento de la instalación eléctrica que se cita.	16662	Real Decreto 1845/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Director general de Política Financiera a don Juan José Toribio Dávila.	16645
Resolución de la Delegación Provincial de Huelva por la que se autoriza el establecimiento de la instalación eléctrica que se cita.	16662	Real Decreto 1846/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Director general de Planificación a don Julio Alcaide Inchausti.	16646
Resolución de la Delegación Provincial de Málaga por la que se autoriza y declara la utilidad pública de las instalaciones eléctricas que se citan.	16662	Real Decreto 1847/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Director general de Previsión y Coyuntura a don Anselmo Calleja Siero.	16646
Resolución de la Delegación Provincial de Tarragona por la que se autoriza y declara la utilidad pública en concreto de la instalación eléctrica que se cita.	16663	Real Decreto 1848/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Presidente del Instituto Nacional de Estadística a don Francisco Azorín Poch.	16646
Resolución de la Delegación Provincial de Vizcaya por la que se declara de utilidad pública la instalación eléctrica que se cita. L-437 (2).	16663	Real Decreto 1849/1977, de 23 de julio, por el que se nombra Director general del Instituto Nacional de Estadística a don Blas Calzada Terrados.	16646
Resolución de la Delegación Provincial de Vizcaya por la que se declara de utilidad pública la instalación eléctrica que se cita. L-2.370).	16663	Orden de 23 de julio de 1977 sobre liberalización de tipos de interés y coeficientes de inversión del sistema financiero.	16641
Resolución de la Delegación Provincial de Vizcaya por la que se declara de utilidad pública la instalación eléctrica que se cita. L-2.001 (2).	16664	Orden de 23 de julio de 1977 por la que se modifican los tipos de interés aplicables por el Banco de España.	16642
Resolución de la Delegación Provincial de Vizcaya por la que se declara de utilidad pública la instalación eléctrica que se cita.	16664		
MINISTERIO DE AGRICULTURA		ADMINISTRACION LOCAL	
Orden de 2 de abril de 1977 por la que se aprueba la clasificación de las vías pecuarias existentes en el término municipal de Pujerra, provincia de Málaga.	16664	Resolución de la Diputación Provincial de Baleares referente a la oposición para cubrir una plaza de Jefe del Servicio de Radioelectrología del Hospital Provincial de Palma de Mallorca.	16648
Orden de 15 de julio de 1977 por la que se constituye el Consejo de Publicaciones Agrarias.	16639	Resolución de la Diputación Provincial de Gerona referente a la oposición para la provisión en propiedad de tres plazas de Técnicos de Administración General.	16648
Orden de 19 de julio de 1977 por la que se dispone la entrada en vigor de los nuevos precios de venta de los cereales panificables.	16639	Resolución de la Diputación Provincial de Zamora referente al concurso para la provisión de la plaza de Recaudador de las Contribuciones e Impuestos del Estado en la zona de Toro.	16649
Resolución de la Dirección General de la Producción Agraria por la que se determina la potencia de inscripción de los tractores marca «Ford», modelo 9.600.	16664	Resolución del Ayuntamiento de Estepona por la que se publica relación de aspirantes admitidos al concurso convocado para la provisión en propiedad de la plaza de Oficial mayor.	16649
MINISTERIO DE ECONOMIA		Resolución del Ayuntamiento de La Laguna por la que se hace pública la composición del Tribunal que ha de juzgar la oposición convocada para la provisión en propiedad de dos plazas de Auxiliares de Administración General.	16649
Real Decreto 1839/1977, de 23 de julio, sobre Estructura Orgánica y funciones del Ministerio de Economía.	16640	Resolución del Ayuntamiento de Laredo referente a la oposición libre para cubrir en propiedad la plaza de Arquitecto municipal.	16649
		Resolución del Ayuntamiento de Villagarcía de Arosa (Pontevedra) referente a la convocatoria y bases para proveer en propiedad una plaza de Técnico de Administración General mediante oposición libre.	16649

I. Disposiciones generales

PRESIDENCIA DEL GOBIERNO

16116 *Métodos Oficiales de Análisis de Aceites y Grasas, Cereales y Derivados, Productos Lácteos y Productos Derivados de la Uva, establecidos por Orden de 31 de enero de 1977. (Continuación.)*

26.4.2. Oxidación. En el matraz que contiene ya el eluido anterior, añadir ácido sulfúrico diluido al 1/5 (unos 20 ml) para llevar el pH a 3,2-3,8, 25 ml de solución tampón pH = 3,2-3,4 1 ml de solución de sulfato de manganeso y algunos gramos de piedra pómez. Tapar y conectar el matraz con el refrigerante, calentando hasta ebullición. Separar los primeros 50 ml destilados.

Colocar solución 0,05 N de permanganato de potasa en el embudo lateral de llave, y verter en el matraz a razón de una gota por segundo, cayendo en el eluido en ebullición. El destilado se recoge en frasco de 500 ml de tapón esmerilado que contiene unos ml de agua. Continuar la oxidación hasta que la coloración parda del líquido acuse un exceso de permanganato.

26.4.3. Separación de la acetona. Si el volumen del destilado es inferior a 90 ml, completar con agua hasta este volumen: añadir después 4,5 ml de ácido sulfúrico al 1/3 y 5 ml de una solución 2 N de permanganato potásico.

Si el volumen del destilado excede de los 90 ml, completar a 180 ml con agua destilada y utilizar la dosis doble de reactivos.

En estas condiciones (medio 0,5 N en ácido sulfúrico y 0,1 N en permanganato de potasio), el etanol es oxidado a ácido acético y la acetona permanece intacta.

Tapar el frasco, dejar en reposo durante 45 minutos a la temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se destruye el exceso de permanganato adicionando solución de sulfato ferroso.

Destilar después y recoger 50 ml aproximadamente de destilado en un frasco de tapón esmerilado que contenga 5 ml de solución 5 N de hidróxido sódico.

26.4.4. Valoración de la acetona. Añadir al contenido del frasco 25 ml de solución de iodo 0,02 N, si la dosis de ácido cítrico es superior a 0,5-0,6 g/l será necesario añadir más solución de iodo, hasta que quede color amarillento que indicará este exceso. Duplicar o triplicar las dosis de iodo hasta llegar a

este punto, pero si la riqueza en ácido cítrico es mayor de 1,5 g, comenzar otra vez el análisis con sólo 10 ml de vino.

Dejar en contacto el iodo añadido durante 20 minutos permaneciendo el frasco tapado. Añadir 8 ml de ácido sulfúrico al 1/5 y valorar el exceso de iodo con tiosulfato 0,02 N en presencia de almidón.

Hacer una valoración en blanco en las mismas condiciones sustituyendo los 50 ml de destilado por 50 ml de agua destilada.

26.5. Cálculo.

Calcular el contenido en ácido cítrico expresado en g/l.

$$\text{Acido cítrico} = 0,64 \frac{V - V''}{V} \text{ g/l}$$

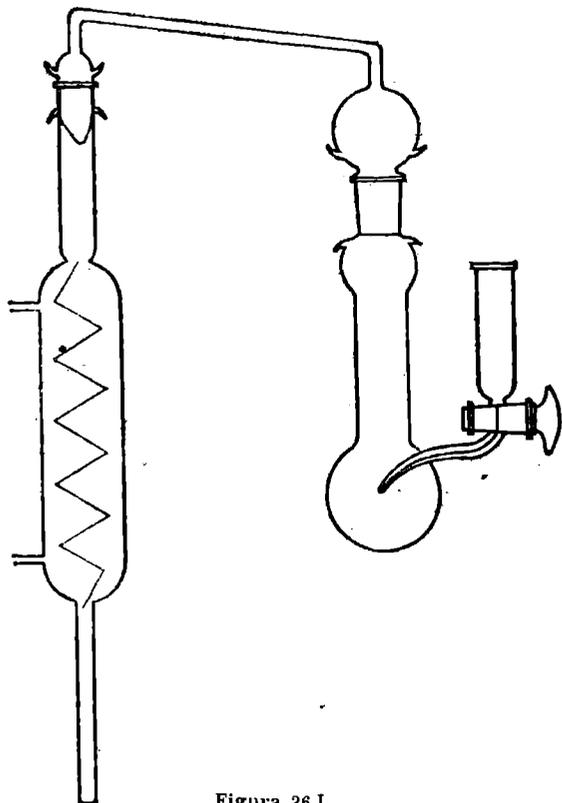


Figura 26.I.

- V = volumen en ml de la muestra de vino.
- V' = volumen en ml de la solución de tiosulfato 0,02 N utilizado en la valoración en blanco.
- V'' = volumen en ml de la solución de tiosulfato 0,02 N utilizado en la valoración del iodo en exceso.

26.6. Referencia.

1. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A29, 1-3, 1969.

27. SULFATOS

27.1. Principio.

Precipitación del sulfato de bario en el vino, previamente desprovisto de anhídrido sulfuroso por ebullición al abrigo del aire.

27.2. Material y aparatos.

27.2.1. Matraz cónico (erlenmeyer) de 500 ml, provisto de ampolla con llave de 100 ml y de desprendimiento de vapor, atravesando ambos el tapón. El matraz se coloca sobre disco metálico de 15 cm de diámetro con abertura circular de 8 cm de diámetro.

27.2.2. Vaso cilíndrico de 400 ml.

27.2.3. Baño de agua o plancha caliente a 60° C.

27.3. Reactivos.

27.3.1. Acido clorhídrico 2 N.

27.3.2. Cloruro de bario, 100 g de BaCl₂ · 2H₂O en 1.000 ml de agua.

27.3.3. Acido clorhídrico puro.

27.4. Procedimiento.

27.4.1. Eliminación del anhídrido sulfuroso del vino. Introducir en el erlenmeyer del aparato descrito 50 ml de agua des-

tilada y 1 ml de ácido clorhídrico puro. Hervir esta solución para eliminar el aire del aparato. Introducir 100 ml del vino por la ampolla de llave evitando que la ebullición se pare durante esta adición. Continuar la ebullición hasta reducir el volumen del líquido a unos 100 ml, eliminando así todo el SO₂.

27.4.2. Precipitación de sulfato de bario. Llevar el residuo de la evaporación anterior a un vaso de 400 ml, enjuagando el matraz con la cantidad de agua suficiente para llevar el volumen total a 200 ml. Añadir 5 ml de ácido clorhídrico 2 N y llevar a ebullición. Adicionar gota a gota 10 ml de solución de cloruro de bario, con la precaución de no parar la ebullición y dejar reposar en caliente, colocando el vaso sobre placa a 60° durante cuatro horas y en baño de agua hirviendo durante dos horas. En el caso de pequeñas cantidades de precipitado, se recomienda un segundo reposo en frío durante 12 horas. Filtrar por filtro sin cenizas, lavar el vaso y precipitado con agua caliente hasta que no dé reacción con NO₃Ag, llevar el filtro cuidadosamente plegado a crisol de porcelana tarado, desecar, calcinar y, después de enfriar en un desecador, pesar.

27.5. Cálculo.

Calcular el contenido de sulfatos expresado en meq/l o en g/l de sulfato potásico con una aproximación de ± 0,05 g/l.

Sulfato = 85,68 P meq/l.

Sulfato = 7,465 P g/l de sulfato potásico.

P = peso de las cenizas en g.

27.6. Referencias.

1. Deibner, P.; Bernard, P. «Industries Alimentaires et Agricoles», 71: 1, 23 y 5, 427, 1954.
2. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A14, 1-4.

28(a). ANHIDRIDO SULFUROSO (Método Paul)

28(a).1. Principio.

Liberación de sulfuroso «libre» por acidificación del vino, arrastre por corriente de aire, oxidación por barboteo en agua oxigenada neutra y valoración con sosa del ácido sulfúrico formado. Liberación por ebullición moderada del sulfuroso «combinado», que queda en el vino después de la extracción del sulfuroso «libre», y análogo tratamiento que en la determinación de sulfuroso «libre». El sulfuroso «total» es la suma del sulfuroso «libre» y el sulfuroso «combinado». Puede determinarse acidificando el vino y calentando y procediendo como en los dos casos anteriores.

28(a).2. Material y aparatos.

Utilizar el aparato representado en la figura 28(a).I.

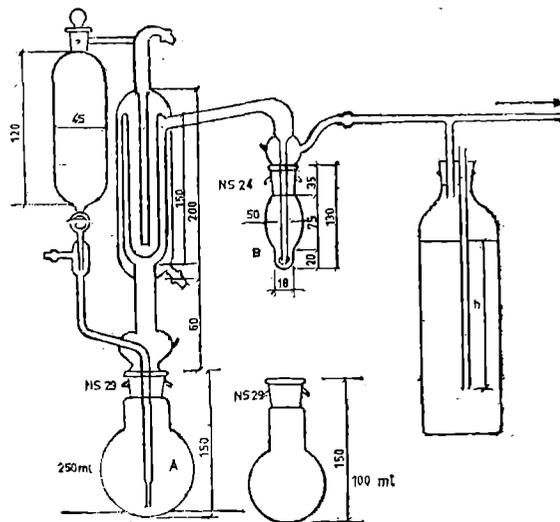


Figura 28(a).I. Las dimensiones están indicadas en mm. Los diámetros interiores de los cuatro tubos concéntricos que constituyen el refrigerante son 45, 24, 27 y 10 mm.

28(a).2.1. Matraz de 100 ml o de 250 ml.

28(a).2.2. Tubo barbotador provisto de bola hueca en un extremo con unos 20 orificios de 0,2 mm de diámetro alrededor del círculo máximo horizontal.

28(a).2.3. Refrigerante que condense vapores y deje pasar el gas en recorrido seguro.

28(a).2.4. Frasco con agua y con tapón atravesado por el tubo que comunica con el barbotador para hacer vacío, y otro tubo sumergido en el agua para acusar la intensidad del vacío por la depresión de la columna de agua en el interior del tubo, depresión que debe mantenerse entre 20-30 cm.

El gasto de vapor será de 40 l/h.

28(a).2.5. Baño de agua regulable a 10° C.

28(a).3. *Reactivos.*

28(a).3.1. Ácido fosfórico al 25 por 100 (P/V).

28(a).3.2. Agua oxigenada de 0,3 volúmenes por 100.

28(a).3.3. Hidróxido sódico N/100.

28(a).3.4. Indicador. Mezclar 100 mg de rojo de metilo, 50 mg de azul de metileno y 100 ml de alcohol de 50°.

28(a).4. *Procedimiento.*

28(a).4.1. Análisis del anhídrido sulfuroso libre. En el matraz de 100 ml del aparato poner 10 ml del vino y añadir 5 ml de ácido fosfórico al 25 por 100, colocando acto seguido el matraz en su sitio. Si la riqueza en SO₂ del vino es pequeña, se emplea el matraz de 250 ml y se ponen 20-25 ml de vino.

Sumergir el matraz en un baño de agua a 10° C.

Colocar 2-3 ml de agua oxigenada de 0,3 volúmenes y dos gotas del reactivo indicador en el barbotador y neutralizar el agua oxigenada con Na(OH) N/100.

Adaptar el barbotador al aparato y hacer barbotar el aire (o nitrógeno) durante 12-15 minutos. Arrastrar el anhídrido sulfuroso libre y después oxidar a SO₄H₂. Retirar el barbotador y valorar el ácido formado con solución de Na(OH) N/100.

28(a).4.2. Análisis del anhídrido sulfuroso combinado. Después de terminar la valoración del anhídrido sulfuroso libre, colocar en el barbotador ya limpio, los 2-3 ml de agua oxigenada neutralizada y con las dos gotas del indicador. Calentar con llama pequeña hasta llevar a la ebullición el vino que quedó en el matraz despojado del anhídrido sulfuroso libre por la determinación anterior. Aplicar el fuego directo sobre el fondo del matraz, que descansará sobre chapa metálica perforada con orificio de 30 mm de diámetro, para evitar la pirogenación de las materias extractivas del vino sobre las paredes del matraz. Mantener el paso del aire o nitrógeno durante la ebullición, que durará 12-15 minutos, tiempo que se considera suficiente para arrastrar todo el sulfuroso combinado, y después oxidarlo.

Continuar como en 28(a).4.1 a partir de «Colocar 2-3 ml de agua oxigenada...».

28(a).4.3. Anhídrido sulfuroso total. Puede determinarse por la suma anhídrido sulfuroso libre más anhídrido sulfuroso combinado, pero también puede determinarse directamente, actuando desde un principio con corriente de aire y con calor.

28(a).5. *Cálculo.*

Calcular el contenido en anhídrido sulfuroso expresado en mg/l con una aproximación de 10 mg/l.

Anhídrido sulfuroso = 32 V mg/l.

V = volumen en ml de NaOH N/100.

28(a).6. *Observaciones.*

Para vino sensiblemente picado (con más de 2 g/l de acidez acética) puede arrastrarse con el anhídrido sulfuroso, ácidos volátiles, especialmente cuando la corriente del aire es intensa.

Corregir determinando la acidez volátil presente en el líquido del barbotador, operando de la siguiente forma:

Después de la neutralización con la sosa al valorar la acidez, añadir un cristal de ácido tártrico y llevar el contenido del barbotador al aparato de determinación de la acidez volátil por destilación en corriente de vapor. Restar después del resultado anterior la parte de acidez correspondiente a los ácidos volátiles.

28(a).7. *Referencias.*

1. Paul, F. «Mitteilungen Klosterneberg», A: 8, 21, 1958.
2. Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A17, 1-8, 1969.

28(b). ANHIDRIDO SULFUROSO (Método Ripper doble)

28(b).1. *Principio.*

Valoración iodométrica del SO₂, operando directamente con el vino.

Para evitar el error introducido por la recombinación del sulfuroso liberado de su combinación con los aldehídos, durante

la valoración volumétrica, se hace una segunda valoración, después de nueva liberación del SO₂ recombinado.

28(b).2. *Material y aparatos.*

28(b).2.1. Erlenmeyer de 500 ml y material para una volumetría.

28(b).3. *Reactivos.*

28(b).3.1. Hidróxido sódico 4 N.

28(b).3.2. Ácido sulfúrico al 1/10 en volumen (160 g/l).

28(b).3.3. Engrudo de almidón preparado de la siguiente forma:

Pesar 2,5 de almidón soluble y triturarlo en un mortero junto con 10 mg de ioduro mercuríco. Llevar a un vaso y añadir un volumen de agua suficiente para poder hervir la suspensión con fluidez. Llevar después ésta a matraz con 1 litro de agua en ebullición, que se mantiene durante 10 minutos. El líquido obtenido estará limpio y si es necesario se filtra.

28(b).3.4. Solución de iodo N/20.

28(b).3.5. Tiosulfato sódico N/100.

28(b).3.6. Versenato de sodio (complexóna III).

28(b).4. *Procedimiento.*

Colocar en el erlenmeyer de 500 ml, 50 ml del vino, 3 ml de SO₄H₂ al 1/10, 5 ml de engrudo de almidón y 30 mg de versenato sódico (con el fin de evitar la oxidación del SO₂ libre durante la valoración).

Homogeneizar la solución y añadir con bureta solución de I N/20 hasta coloración azul del almidón, que primero será fugaz, y netamente persistente después, durante 10-15 segundos, considerándola entonces aceptable. Sea V el volumen en ml del iodo empleado.

Añadir 8 ml de solución 4 N de hidróxido sódico, agitar una sola vez y dejar en contacto durante 5 minutos. Después verter, de un solo golpe y agitando enérgicamente, 10 ml de SO₄H₂ a 1/10.

Se valora inmediatamente con iodo N/20 el SO₂ liberado. Sea V' el volumen en ml de solución de iodo empleado.

Se añade después 20 ml de Na(OH), 4 N, se deja en contacto durante 5 minutos después de haber agitado una sola vez. Se diluye con 200 ml de agua bien fría, agitar después enérgicamente y añadir 30 ml de SO₄H₂ al 1/10 y valorar con solución de iodo N/20 el SO₂ liberado. Sea V'' el volumen en ml de la solución de iodo empleado.

Con estas valoraciones se corrige el error que puede originarse por la recombinación de parte del SO₂ ya liberado de los aldehídos, con el mismo aldehído que estará presente en el líquido que se valora.

También es posible causa de error, y especialmente cuando se trate de vinos tintos ricos en color y extractos, el consumo de iodo por estas sustancias; para corregir este error se opera de la manera siguiente:

Adicionar a 50 ml del vino, colocados en un erlenmeyer de 300 ml, un exceso de etanol para que sea capaz de combinarse con todo el SO₂ libre; dicha cantidad puede ser de unos 5 ml de solución de acetaldehído, de 7 g por litro. Se tapa el matraz y después de un reposo de 30 minutos, como mínimo, se añaden 3 ml de SO₄H₂ diluido al 1/10 y después los de solución de iodo N/20 necesarios hasta el viraje de almidón. Sea V''' el volumen en ml necesarios.

La presencia de ácido ascórbico también puede ser causa de error. Descontar el iodo correspondiente, considerando que 1 ml de iodo N/20 es consumido por 4,4 mg de ácido ascórbico.

28(b).5. *Cálculo.*

SO₂ libre = 32 (V - V''') mg/l.

SO₂ combinado = 32 (V' + V''') mg/l.

SO₂ total = 32 (V + V - V''') mg/l.

Con aproximación de 10 mg/l.

28(b).6. *Observaciones.*

Para vinos pobres en SO₂, es conveniente emplear iodo más diluido, solución N/50, reemplazando entonces el coeficiente 32 por el de 12,8 en los cálculos.

En los vinos tintos es conveniente, para apreciar el viraje, iluminar con luz amarilla el fondo del erlenmeyer donde está el vino. Hay dispositivos sencillos a base de simple bombilla con filtro preparado con solución de cromato potásico, o bien con luz amarilla de lámpara de vapor de sodio.

Cuando haya un interés especial en la determinación del SO_2 libre, debe dejarse la muestra en reposo durante 4 días, al abrigo del aire y a temperatura de 20°C . El análisis se realizará también a 20°C .

28(b).7. Referencias.

- Jaulmes P. y Dienziede. «Méthode Ripper double d'analyse de SO_2 . Bol.». O. I. V., 274. 52-54, 1959.
- Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A17, 7, 1969.

29. ACIDO SORBICO

29.1. Principio.

El ácido sórbico arrastrado por el vapor de agua (constante de volatilidad 0,59), se valora en el destilado por espectrofotometría en el ultravioleta.

29.2. Material y aparatos.

29.2.1. Espectrofotómetro ultravioleta y cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

29.2.2. Matraces aforados de 20 ml y de 1 litro.

29.2.3. Pipetas de 0,5 ml y 1,5 ml.

29.3. Reactivos.

29.3.1. Solución (a) (destinada a catalizar la oxidación del ácido sulfuroso por el aire). Mezclar 0,5 g de NaHCO_3 con 0,001 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y añadir agua hasta 1.000 ml.

29.3.2. Solución (b) de ácido sórbico de 20 mg por litro. Introducir 20 ml de ácido sórbico en un matraz aforado de 1 litro que contenga 900 ml de agua caliente, agitar, dejar enfriar y enrasar a 1 litro.

En vez de ácido sórbico puede emplearse 26,8 mg de sorbato potásico.

29.4. Procedimiento.

Destilar como en 21.4, 20 ml de vino adicionado de 1-2 g de ácido tártrico. Recoger 320-330 ml de destilado para conseguir la más completa extracción del ácido sórbico, que requiere unos 100 ml más que los necesarios para la acidez volátil.

Tomar 5 ml del destilado, colocar en un matraz aforado 20 ml y enrasar con la solución (a).

Llenar con esta mezcla una cubeta de cuarzo de 1 cm de espesor. Dejar la cubeta al aire durante unos minutos. Determinar la absorbancia a 256 nm. Para la prueba en blanco, sustituir los 5 ml de destilado por 5 ml de agua destilada.

Para obtener la curva patrón, determinar la absorbancia de soluciones que contengan 0,5, 1, 2,5 y 5 mg/l de ácido sórbico obtenidas diluyendo con agua destilada la solución (b). La gráfica correspondiente a estos valores es una línea recta.

29.5. Cálculo.

Calcular el ácido sórbico expresado en mg/l.
 Acido sórbico = $0,2 \cdot C \cdot V$ mg/l.

C = contenido en mg/l de ácido sórbico determinado por comparación con curva patrón.
 V = volumen en ml de destilado.

29.6. Referencias.

- Jaulmes, P.; Mestres, R. y Mandrou, B. «Annales des Falsifications et de l'Expertise Chimique», 111, 1961.
- Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A30, 1-3, 1969.

30. CLORUROS

30.1. Principio.

Valoración argentimétrica después de oxidación permanganática del vino previamente defecado por barita.

30.2. Material y aparatos.

30.2.1. Matraz aforado de 200 ml.

30.2.2. Matraz de 500 ml.

30.2.3. Baño de agua.

30.3. Reactivos.

30.3.1. Solución saturada de permanganato potásico al 6,5 por 100.

30.3.2. Acido nítrico al 1/5 en volumen.

30.3.3. Solución de nitrato de plata N/10.

30.3.4. Solución de tiocianato potásico N/10.

30.3.5. Solución de alumbre de hierro y de amonio de 15 g por 100 ml o solución de nitrato férrico de 10 g por 100 ml.

30.3.6. Solución de hidróxido de bario de 50 g por litro (aproximada).

30.4. Procedimiento.

Colocar 100 ml del vino en matraz aforado de 200 ml. Neutralizar con solución de hidróxido de bario en presencia de fenolftaleína, enrasar con adición de agua destilada, agitar, filtrar por filtro de papel plisado, previamente lavado con agua tibia.

En un matraz de 500 ml colocar 100 ml de filtrado y añadir 20 ml de ácido nítrico al 1/5 y 5 ml de permanganato de potasio en solución saturada de 6,5 g por 100. Agitar y dejar reposar algunos minutos hasta desaparición del color violeta. Llevar el matraz a baño de agua y calentar sin exceso, para activar esta decoloración. Si el color persiste, se añaden unas gotas de solución de agua oxigenada. En algunos casos de vinos de intenso color, son necesarias nuevas adiciones de solución de permanganato potásico y de agua oxigenada, hasta decoloración completa.

Añadir al filtrado así tratado 10 ml de solución de nitrato de hierro al 10 por 100, 20 ml de éter y 10 ml de solución N/10 de nitrato de plata. Esta cantidad que se considera suficiente para riquezas menores de 1 g por litro de cloruros expresados en cloruro de sodio.

Valorar el exceso de nitrato de plata con solución N/10 de tiocianato de potasio, hasta viraje al color teja pálido del líquido, que deba durar por lo menos cinco segundos.

30.5. Cálculo.

Calcular el contenido en cloruros expresado en meq/l de cloruro de sodio con aproximación de 0,05 g/l.

Cloruros = $2(10 - V)$ meq/l.

Cloruros = $0,1169(10 - V)$ g/l de cloruro de sodio.

V = volumen en ml de solución N/10 de tiocianato de potasio.

30.6. Referencia.

- Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. O. I. V., A15, 1-2, 1969.

31. ACIDO BENZOICO

31.1. Principio.

Extracción por el éter del ácido benzoico presente en el vino. Tratamiento del extracto por la mezcla nitro-sulfúrica y formación del ácido 3-5 dinitrobenzoico, que es extraído con éter y después recogido por la mezcla acetona-alcohol. La adición de sosa da origen a una coloración violeta. Esta reacción es sensible, específica y cuantitativa, siempre que se opere en condiciones que aseguren la transformación del ácido benzoico en compuesto coloreado medible en el espectrofotómetro a 570 nm.

31.2. Material y aparatos.

31.2.1. Espectrofotómetro que permita lecturas a 570 m μ .

31.2.2. Ampolla de decantación de 250 ml.

31.2.3. Matraces de 100 ml aforados.

31.2.4. Cápsulas.

31.2.5. Baño de agua.

31.2.6. Matraces aforados de 50 ml.

31.2.7. Erlenmeyer de 50 ml.

31.3. Reactivos.

31.3.1. Eter sulfúrico.

31.3.2. Mezcla acetona-alcohol: Mezclar 1.000 ml de acetona pura con 1.000 ml de alcohol absoluto.

31.3.3. Mezclar nitro-sulfúrico: Añadir a 10 g de NO_2K puro para análisis, 100 ml de SO_4H_2 .

31.3.4. Sosa alcohólica al 5 por 100. Añadir a 5 g de NaOH puro (sin CO_2Na_2) 50 ml de agua. Después de fría la mezcla, se añade alcohol de 95° hasta 100 ml.

La solución debe quedar limpia.

31.4. Procedimiento.

Vinos secos o con riqueza en azúcar en ampolla de 100 g/l.

Añadir a 10 ml de vino puestos en ampolla de decantación 2 ml de ácido sulfúrico al 25 por 100 y 25 ml de éter, dos veces seguidas. Decantar y filtrar el éter, por papel seco, llevarlo a matraz aforado de 50 ml y enrasar.

Poner 20 ml de la solución etérea en erlenmeyer de 50 ml, evaporar aspirando los vapores mediante vacío, permaneciendo

el erlenmeyer sumergido en baño de agua fría. Añadir al residuo 5 ml de la mezcla nitrosulfúrica cuidando de empapar bien todo el residuo. Llevar después al baño de agua hirviendo durante 35 minutos y agitando de cuando en cuando, sobre todo al principio.

Enfriar en agua fría, añadir 5 ml de agua, seguir enfriando y verter el contenido en una ampolla de decantación de 250 ml. Enjuagar el erlenmeyer con 5 ml de agua, volver a verter el contenido en la ampolla y añadir 30 ml de éter. Agitar cinco minutos. Eliminar la fase acuosa después de cuidadosa decantación y lavar el éter con 5 ml de agua. Decantar con cuidado (un lavado más prolongado originaría pérdidas de dinitrobenzoico en la fase acuosa, por lo que es preferible decantar bien, que volver a lavar).

Filtrar el éter por filtro revestido con sulfato sódico anhidro, lavar el filtro en seguida con 10 ml de éter. Evaporar el filtrado en una pequeña cápsula a 35°, arrastrar con tres adiciones de 5 ml de acetona-alcohol, cada vez (previamente enfriado en nevera). Recoger todos estos líquidos en un tubo de ensayo de tapón esmerilado y aforado a 15 ml.

En un tubo de ensayo de tapón esmerilado y con trazo de aforo a 15 ml, poner de 0,5 a 5 ml de la anterior solución. Este volumen debe variar con la riqueza supuesta, para obtener la reacción coloreada con el ácido dinitrobenzoico originado por 0,1 a 0,5 mg de ácido benzoico. El método es válido entre 0,03 y 1 mg, si se utiliza aparato capaz de medir absorbancias superiores a 1,5.

Diluir el volumen de líquido puesto en el tubo, con la mezcla acetona-alcohol frías, hasta 14,7 ml y añadir después 0,3 ml de sosa al 5 por 100, agitar y sumergir en hielo fundente.

Hacer la determinación en cubeta de 1/2-1 cm a 570-580 nm después de 30 minutos y antes de 70 minutos a partir del momento de la mezcla.

Utilizar como solución compensadora para comparación una mezcla de 14,5 de acetona alcohol con 0,3 ml de sosa al 5 por 100.

Para obtener la curva patrón, preparar una solución valorada de 50 mg de ácido benzoico puro en 100 ml de éter. Diluir esta solución a 1/10 con éter y tratar 10 ml de esta solución de 50 mg por litro, como se ha indicado antes para la muestra.

La densidad de óptica varía linealmente con la cantidad de ácido benzoico.

31.5. Cálculo.

Llevar la absorbancia obtenida a la curva patrón y expresar el correspondiente contenido de ácido benzoico en mg/l.

31.6. Referencia.

- Spanyar, E.; Kerel, E. y Kizsel, M. «Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung», 1958.

32. BROMO TOTAL

32.1. Principio.

Saponificación cuidadosa, para evitar pérdidas, de los ésteres del ácido brómico, eventualmente presentes en el vino, transformación del rojo fenol en azul de bromofenol, y valoración colorimétrica o espectrofotométrica.

32.2. Material y aparatos.

32.2.1. Cápsula de sílice de 7 cm de diámetro.

32.2.2. Baño de agua.

32.2.3. Horno eléctrico, recomendable con regulador automático, para regular a 525°.

32.2.4. Espectrofotómetro o colorímetro capaces para lectura a 584 nm.

32.3. Rectivos.

32.3.1. Solución de Na(OH) al 50 por 100.

32.3.2. Lechada de cal 4 N (224 g de CaO por litro).

32.3.3. Solución de rojo fenol. Mezclar 0,24 g de rojo fenol y 24 ml de NaOH N/10. Añadir agua destilada hasta 1.000 ml.

32.3.4. Solución tampón pH = 4,65. Mezclar 500 ml de ácido acético 2 N, 250 ml de sosa cáustica 2 N y 250 ml de agua destilada.

32.3.5. Solución oxidante. A 2 g de cloramina T añadir agua destilada hasta un litro.

Preparar esta solución 48 horas antes de su empleo y sólo será válida hasta quince días.

32.3.6. Solución reductora. Añadir a 25 g de tiosulfato de sodio agua destilada hasta un litro.

32.3.7. Solución valorada de bromuro de potasio. Añadir a 1,466 g de bromuro de potasio agua destilada hasta un litro.

Esta solución contiene 1 g de bromuro por litro. En el momento de su empleo se hacen dos diluciones sucesivas a 1/10 y se tendrá la solución a emplear que contiene 10 microgramos de bromo por ml.

32.4. Procedimiento.

Adicionar 0,5 ml de NaOH al 50 por 100 y 1 ml de lechada de cal 4 N a 50 ml del vino colocados en una cápsula de cuarzo de 7 cm de diámetro. Esta adición proporciona un soporte infusible que permite una buena combustión del carbón. Si el vino es muy ácido conviene añadir antes sosa para llevarlo a pH 10 por lo menos.

Si el vino contiene compuestos orgánicos de bromo o antisépticos bromados, dejar por lo menos 24 horas la muestra de vino alcalinizada, tapando la cápsula con un vidrio de reloj, con el fin de saturar los ésteres del ácido bromacético, que son muy volátiles.

Evaporar el líquido de la cápsula en baño de agua, calentar el residuo con pequeña llama o en baño de arena para eliminar las últimas trazas de agua. Incinerar hasta cenizas blancas en el horno eléctrico regulado a 525° C, sin pasar de esta temperatura para evitar pérdidas por sublimación.

Para facilitar la obtención de cenizas blancas, retirar la cápsula después de 15 minutos de incineración, dejar enfriar y humedecer las cenizas aún grisáceas con unas gotas de agua, evaporar y volver al horno, repitiendo esta operación las veces necesarias hasta conseguir cenizas blancas.

Añadir a las cenizas 5 ml de agua hirviendo y remover con una varilla, llevar a pH 4,6-4,5 con ácido sulfúrico a 1/10 y ajustar con ácido sulfúrico a 1/100 y completar con agua hasta 10 ml.

Para calcular la cantidad de agua a añadir, tomar el volumen final igual a 10,2 ml, por considerar el aumento de volumen agua más ácido sulfúrico, equivalente a 0,2 ml, que habrá sido arrastrado en la precipitación de los 334 mg de sulfato de calcio hidratado, formado al reaccionar parte del SO_4H_2 con la lechada de cal 4 N añadida.

Las restantes causas de pequeña variación de volumen (como las del SO_4H_2 al pasar a SO_4Na_2 y SO_4K_2), se consideran sin sensible influencia.

Triturar con varilla de vidrio el sulfato de calcio precipitado y remover bien.

Diluir, si es necesario, la solución de cenizas hasta un contenido en bromo del vino de 1 mg/l, aproximadamente. Para comprobar cualitativamente si el contenido en bromo del vino es superior o inferior a 1 mg/l, tomar 1 ml de la solución de cenizas del vino, poner en tubo de ensayo y añadir una gota de solución tampón pH 4,65, una gota de solución rojo fenol y una gota de solución cloramina T. Después de un minuto exactamente, detener la reacción añadiendo una gota de solución de tiosulfato sódico. Si la solución es amarilla, amarillo-parda o amarillo-verdosa, el contenido en bromo es aproximadamente inferior a 1 mg/l, y si es azul, violeta o violeta fugaz, el contenido en bromo es superior a 1 mg/l, siendo necesario diluir la solución.

Decantar el líquido y trasvasar a un tubo de ensayo.

Poner en tubo de ensayo 5 ml de la solución de cenizas y añadir 0,25 ml de solución tampón, 0,25 ml de rojo fenol y 0,25 mililitros de cloramina T.

Después de un minuto exactamente, paralizar la reacción con 0,25 ml de tiosulfato. Determinar la absorbancia con fotocolorímetro o espectrofotómetro mediante medida a 584 nm.

Para obtener la curva patrón, tomar la solución de bromuro de potasio con 10 mg de bromo por litro, alcuotas de 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50, 2,00 y 2,50 ml y llevar a 5 ml con agua destilada.

El contenido en bromo de estas soluciones es, respectivamente, 0,5, 1, 1,5, 2,0, 2,5, 3, 4 y 5 mg/l.

Tratar cada una de estas soluciones de 5 ml como la solución de cenizas y hacer las correspondientes determinaciones en el espectrofotómetro a 584 nm.

32.5. Cálculo.

Calcular el contenido en bromo expresado en mg/l mediante comparación con la correspondiente curva patrón y teniendo en cuenta el factor de dilución.

32.6. Referencias.

- Jaulmes, P., y Bruns, S. «Valoración du brome dans les vins», Annales des Falsifications et de Fraudes. 1952.
- Saldoval, J. A., e Hidalgo, T. «Medida espectrofotométrica de reacciones coloreadas muy fugaces». Boletín I. N. I. A. 19, 60, 40.

33. BROMO ORGANICO

33.1. Principio.

El coeficiente de dilución del ácido monobromoacético entre el éter y el agua acidulada con ácido sulfúrico (que anula la ignición) es próximo a 5. Los ésteres del ácido monobromoacético son menos solubles en el agua que el mismo ácido, por lo que es más fácil su extracción por el éter. Tres lavados con un volumen de éter igual al del vino son suficientes para extraer todo el bromo orgánico.

33.2. Material y aparatos.

33.2 (1, 2, 3 y 4) como 32.2 (1, 2, 3 y 4).

33.2.5. Ampollas de decantación de 50 y 500 ml.

33.3. Reactivos.

33.3 (1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7) como 32.3 (1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7).

33.3.8. Acido sulfúrico puro.

33.4. Procedimiento.

Colocar en una ampolla de decantación 20-200 l de vino (según la riqueza supuesta), añadir 5 g de SO_2H_2 puro por litro de vino, se añade después un volumen de éter igual al volumen de vino, agitar y decantar cuidadosamente el éter. Repetir tres veces esta operación. Filtrar el éter, evaporar en frío en cápsula de cuarzo que contenga 0,5 ml de NaOH al 50 por 100 y 1 ml de lechada de cal 4 N. Después de unas 24 horas de saponificación de los ésteres, durante las que permanece la cápsula tapada con un vidrio de reloj, incinerar progresivamente el residuo a la temperatura de 550. Arrastrar y disolver las cenizas como en 32, realizando también en igual forma la valoración colorimétrica del bromo.

33.5. Cálculo.

Calcular el contenido en bromo expresado en mg/l a partir de la correspondiente curva patrón.

34. ACIDOS MONOBROMOACETICO Y MONOCLOROACETICO DE ORIGEN ORGANICO

(Método cualitativo) (Provisional)

34.1. Principio.

Siendo fraudulenta la presencia de compuestos orgánicos monohalogenados, es suficiente para investigar el fraude un análisis cualitativo.

Extracción de compuestos monohalogenados en medio ácido con éter y transformación por adición de amonio en glicocola y sal de amonio por combinación del halógeno desplazado. Separación cromatográfica y revelado con NO_2Ag , obteniéndose una mancha blanca para el cloruro de plata y otra negra para el bromuro de plata.

34.2. Material y aparatos.

34.2.1. Frascos de tapón esmerilado que ajuste perfectamente, de 50 ml de capacidad.

34.2.2. Ampolla de decantación de 250 ml.

34.2.3. Agitador mecánico de unas 150 agitaciones por minuto.

34.2.4. Papel Watman número 1 para cromatografía.

34.2.5. Pipetas, micropipetas de 0,2 ml capilares divididas en milésimas.

34.2.6. Secador de aire.

34.2.7. Campana o recipiente para cromatografía y accesorios.

34.2.8. Pulverizador todo de vidrio y pulverización fina.

34.2.9. Campana de luz infrarroja.

34.3. Reactivos.

34.3.1. Eter sulfúrico para análisis.

34.3.2. Solución de ácido sulfúrico: solución acuosa al 1/3 en volumen.

34.3.3. Amoníaco puro de densidad 0,910 (24°Be) sin cloruros.

34.3.4. Mezcla acetona-agua en la proporción 100/20 en volumen.

34.3.5. Revelador de nitrato de plata. Mezclar 85 mg de NO_2Ag , 1 ml de agua, 5 ml de amoníaco concentrado y etanol hasta 200 ml.

34.3.6. Revelador de pirogalol. Disolver 13 mg de pirogalol en 200 ml de etanol. La solución puede durar tres días si se conserva fría y al abrigo de la luz.

34.3.7. Solución testigo de cloro. Disolver 100 mg de ClNH_4 en agua y enrasar a 1.000 ml.

34.3.8. Solución testigo de bromo. Disolver 100 mg de BrNH_4 en agua y enrasar a 1.000 ml.

34.4. Procedimiento.

34.4.1. Extracción del compuesto halogenado. Tomar 100 ml de vino, llevar el matraz de 500 ml con tapón esmerilado, añadir 5 ml de ácido sulfúrico (1/3) y, acto seguido, 100 ml de éter. Agitar brevemente hasta formación de ligera emulsión, destapar unos momentos el frasco y observar la facilidad de separación.

A veces, como especialmente sucede con vino de prensa, la separación es difícil, siendo necesario nueva adición de ácido sulfúrico y de éter. Observar si hay facilidad de separación y llevar el frasco a un agitador mecánico, agitando durante tres horas. Poner en ampolla de decantación de 250 ml de capacidad con el fin de separar el vino de la fracción etérea; eliminar el éter por completo filtrando rápidamente por ligera capa de algodón.

(Continuará.)

MINISTERIO DE HACIENDA

17069

REAL DECRETO 1838/1977, de 23 de julio, por el que se crea, con carácter transitorio, una exacción reguladora del precio de los cereales panificables y de sus harinas y sémolas como consecuencia de su revalorización.

El Decreto dos mil trescientos veinte/mil novecientos setenta y cuatro, de veinte de julio, que regula las campañas de cereales y leguminosas mil novecientos setenta y cinco/setenta y seis a mil novecientos setenta y siete/setenta y ocho, establece las condiciones por las que habrán de regularse la compra y venta de los cereales panificables.

En la reunión del Consejo de Ministros celebrada el pasado dieciocho de febrero se aprobó el Real Decreto doscientos setenta y dos/mil novecientos setenta y siete correspondiente a la campaña mil novecientos setenta y siete/setenta y ocho, relativo a la comercialización de los cereales en la misma, recogiendo, entre otros aspectos, los nuevos precios que habrán de regir para los cereales panificables en el mencionado período. Por los Reales Decretos mil doscientos noventa y uno/mil novecientos setenta y siete, de dos de junio, y mil setecientos cincuenta y uno/mil novecientos setenta y siete, de once de julio, se demoró la entrada en vigor de los nuevos precios hasta que el Ministerio de Agricultura lo autorizase.

Ante la inmediata aplicación de estos nuevos precios y dada la existencia de harina, sémola, trigo y otros cereales panificables obtenidos bajo las normas de la campaña anterior, es preciso adoptar medidas para evitar distorsiones que se producirían en el mercado por la concurrencia de productos adquiridos a precios distintos.

Con tal fin, al amparo del artículo cuarto de la Ley de Tasas y Exacciones Parafiscales de veintiséis de diciembre de mil novecientos cincuenta y ocho, debe establecerse, con carácter transitorio, una exacción reguladora del precio de los cereales panificables, así como de las harinas y sémolas obtenidas de los mismos.

En su virtud, a propuesta del Ministro de Hacienda, previa deliberación del Consejo de Ministros en su reunión del día veintitrés de julio de mil novecientos setenta y siete,

DISPONGO:

Artículo primero.—Se crea, con carácter transitorio, la exacción reguladora del precio de los cereales panificables y de sus harinas y sémolas, que se exigirá con arreglo a las normas de los artículos siguientes.

Artículo segundo.—Hecho imponible.

La exacción grava:

Uno.—Las ventas de harinas y sémolas procedentes de trigos, centeno panificable y tranquillón adquiridos por los fabricantes y almacenistas de harinas y sémolas antes de la entrada en vigor de este Decreto.

Dos.—Las ventas de trigo, centeno panificable y tranquillón procedentes de existencias de cosechas anteriores a la de mil