

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 48 (1912)
Heft: 175

Artikel: L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique
Autor: Dutoit, Paul / Duboux, Marcel
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-269349>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 15.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

L'ANALYSE DES VINS

PAR

VOLUMÉTRIE PHYSICO-CHIMIQUE

PAR

MM. Paul DUTOIT et Marcel DUBOUX



PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

La volumétrie physico-chimique.

Généralités.

Sous le nom de *volumétrie physico-chimique*, il faut comprendre tous les procédés d'analyse volumétrique quantitative chez lesquels la fin de la réaction n'est pas indiquée par un virage coloré, mais par la variation brusque d'une propriété physique du liquide en examen.

Cette nouvelle méthode d'analyse chimique exige donc la détermination d'une propriété physique caractéristique (conductibilité électrique, potentiel, viscosité, etc.) effectuée à plusieurs reprises après l'addition de quantités mesurées du réactif. On détermine, en d'autres termes, la variation de la propriété physique en fonction du réactif ajouté à la solution soumise à l'analyse. Chaque détermination pourra être notée graphiquement, en choisissant les deux variables (propriété physique et volume de réactif)

comme coordonnées. Les points représentatifs se placent sur une courbe dont l'interprétation doit donner le résultat analytique cherché. Pour abrégé, nous donnerons à ces courbes le nom de *courbes de neutralisation, de saturation, de précipitation, d'oxydation, de réduction, etc.*, suivant la nature de la réaction dont elles représentent un des aspects.

On voit d'emblée que lorsque la courbe est continue elle ne fournit aucun renseignement analytique précis, mais qu'il n'en est plus de même lorsqu'elle présente un ou plusieurs points singuliers. Le volume de réactif qu'il aura fallu ajouter à la solution pour que la propriété physique qui sert d'indicateur change brusquement de valeur, correspondra au volume nécessaire pour qu'une réaction chimique intégrale se soit produite entre la solution à analyser et le réactif. Si l'on connaît la nature exacte de la réaction dont on a ainsi déterminé le point final, le problème est résolu ; mais cela ne va pas toujours sans difficulté.

Tant qu'il s'agit de réactions simples, comme la précipitation d'un sel insoluble, la neutralisation d'acides en l'absence d'autres substances, etc., l'interprétation de la courbe est immédiate. Lorsqu'au contraire plusieurs réactions simultanées ou successives sont provoquées par le même réactif, et c'est un cas extrêmement fréquent, il faudra établir à la fin de quelle réaction correspond le point singulier de la courbe. On n'y parvient souvent qu'après des recherches très longues.

Toute propriété physique, facile à déterminer avec précision, peut servir, en principe, d'indicateur volumétrique, et de fait on en a déjà utilisé beaucoup. La viscosité, les points de fusion, l'indice de réfraction, la densité, la tension superficielle ont rendu des services dans cet ordre d'idées et ont permis de déceler des combinaisons dont la formation n'était pas mise en évidence par les méthodes analytiques

usuelles. Mais ces procédés d'investigation physico-chimiques, précieux pour le théoricien, ne sont pas utiles à l'analyste. La volumétrie physico-chimique ne peut entrer dans la pratique courante des laboratoires qu'en offrant certains avantages de simplicité, de sensibilité et de précision, qui seuls lui permettent de supplanter celles des méthodes gravimétriques et volumétriques avec lesquelles elle fait double emploi. Ces avantages existent lorsqu'on choisit les conductibilités électriques ou le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Des recherches entreprises depuis cinq ans au laboratoire de chimie physique de Lausanne, par l'un de nous et ses collaborateurs, ont établi que l'un et l'autre de ses indicateurs « physiques » se prêtent à des applications multiples.

Le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Le potentiel électrique d'une lame métallique plongeant dans une solution peut être déterminé avec précision par une opération presque instantanée; il varie dans beaucoup de cas par addition d'un réactif approprié au liquide en examen et passe par une valeur caractéristique à la fin de la réaction. L'expérience a montré que les dosages et séparations d'un grand nombre de métaux (argent, cuivre, zinc, cadmium, etc.) sont plus rapides par volumétrie physico-chimique, avec le potentiel comme indicateur, que par les méthodes gravimétriques ou électroanalytiques usuelles; ils sont aussi possibles quand les métaux soumis à l'analyse n'existent qu'à l'état de traces. La même méthode permet la séparation des traces d'iodures d'avec les chlorures ou bromures en excès.

Mais c'est surtout en oxydimétrie que les résultats sont intéressants¹. Plusieurs réactifs qui ne peuvent être utilisés

¹ Dutoit et Otero. C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1912.

directement en volumétrie ordinaire, faute d'indicateur coloré, trouvent un emploi et complètent les renseignements que fournit le permanganate de potassium. Dans les procédés basés sur la décoloration de cet agent on n'obtient jamais qu'un seul résultat analytique, soit la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder tous les corps oxydables qui se trouvent dans la solution à analyser. Avec la méthode du potentiel on peut remplacer le permanganate par n'importe quels réactifs (hypochlorites, chlore, persulfates, percarbonates, eau oxygénée, etc.) de pouvoir oxydant très différent. Une seule opération conduit quelquefois à plusieurs résultats analytiques, c'est-à-dire que la courbe d'oxydation indique plusieurs points d'inflexion. Ce cas se présente chaque fois que les substances soumises à l'oxydation ont un pouvoir réducteur très différent (mélange d'un sel ferreux et d'acide oxalique, par exemple).

Si intéressante que soit cette méthode, nous n'avons pas trouvé jusqu'ici qu'elle soit susceptible d'un emploi généralisé à l'analyse des vins. Elle se prête au dosage quantitatif des chlorures, mais on arrive plus simplement au même résultat par un autre procédé. Elle permet de doser le cuivre dans les vins qui en contiennent, mais c'est un dosage si peu fréquent qu'il n'offre guère d'intérêt.

Les applications les plus probables se rencontreront dans les séparations, par oxydimétrie, de certains constituants du vin. Les sucres réducteurs, les tanins, les matières colorantes, les acides tartrique et malique, etc., sont oxydables par le permanganate, tandis que d'autres oxydants moins énergiques ne les détruisent pas tous. Des essais ont été entrepris dans cette direction et il n'est pas impossible qu'ils aboutissent à des procédés rigoureux de dosages de certains éléments du vin. Comme ce n'est pas encore le cas, nous n'insistons pas sur la méthode du potentiel électrique, qu'il convenait cependant de mentionner à cause du rôle qu'elle est peut-être appelée à jouer dans l'analyse des vins.

La conductibilité électrique comme indicateur de fin de réaction.

La détermination de la conductibilité électrique d'une solution est presque aussi rapide que la détermination du potentiel, lorsqu'on ne se propose pas d'obtenir des valeurs absolues d'une très grande précision. L'opération qui consiste à prendre la conductibilité d'un liquide après chaque addition de réactif, puis à construire la courbe de réaction, n'est pas beaucoup plus longue que les dosages volumétriques ordinaires avec indicateurs colorés; elle n'offre pas non plus de difficulté spéciale de nature à limiter son emploi.

Les cas où cette méthode conduit à des dosages rigoureux sont nombreux et se multiplient chaque jour. Citons les principaux dosages qui ont été bien étudiés jusqu'ici :

- a) Titration des acides et des bases même excessivement faibles, comme l'acide borique, le phénol, la pyridine;
- b) Dosage des halogénures à l'état de sels d'argent, de thallium, en solution aqueuse, ou de sels de plomb, en milieu alcoolique¹;
- c) Dosage des sulfates à l'état de $Ba SO_4$ dans l'eau, ou de sels de baryum, de strontium, de plomb, etc., en milieu alcoolique²;
- d) Dosage des phosphates à l'état de $UO_2 H PO_4$ dans l'eau, ou de phosphates de métaux lourds;
- e) Dosage des chromates (plomb, argent, baryum), des oxalates (calcium), des carbonates (baryum), des sulfures (argent)²;
- f) Dosage de calcium, baryum, strontium, magnésium, argent, plomb, à l'état d'oxalates, de sulfates, de fluosilicates, de chromates, etc.³;

¹ Mojoïu, Thèse, Lausanne, 1909.

² Dutoit et Guérini, C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1911.

³ Dutoit et Mojoïu, *J. Ch. phys.* t. VIII, 27, 1910.

g) Dosage de cuivre, zinc, cadmium, bismuth, etc., à l'état de sulfures¹.

La méthode des conductibilités ne se prête pas seulement au dosage d'un élément isolé, mais permet aussi d'effectuer des séparations, soit qu'une même courbe présente plusieurs points singuliers dont chacun a une signification précise, soit que l'on dose successivement chaque élément dans des opérations distinctes.

Les séparations actuellement bien étudiées sont celles de :

a) acides forts — acides faibles, bases fortes — bases faibles ;

b) chlorures — bromures — iodures ;

c) calcium — strontium — baryum ;

d) calcium — magnésium ;

e) cuivre — argent, zinc — argent, plomb — argent — cuivre, etc.

Mais à côté de ces séparations qui ont fait l'objet d'une étude complète, il en existe quantité d'autres que l'expérience montre être possibles, bien qu'elles n'aient pas encore été examinées d'aussi près.

Des recherches ont enfin été entreprises pour fixer le degré d'exactitude dont ces dosages sont susceptibles. Il résulte d'un travail encore inédit² que le point d'inflexion de certaines courbes peut être apprécié à $1/4000$ près, c'est-à-dire que le poids de réactif, se combinant avec un poids donné du corps en analyse, peut être déterminé avec cette précision, soit à peu près celle avec laquelle les meilleurs rapports atomiques sont fixés par gravimétrie. Une pareille exactitude n'a encore été réalisée que dans le dosage de $BaSO_4$, $SrSO_4$, CaC_2O_4 , $AgBr$ et $PbCrO_4$.

Aux différents points de vue de la variété des dosages, de leur rapidité et de leur précision, la méthode des con-

¹ Dutoit et Reyewska, C. R. Soc. Vaud. Chimie, 1911.

² Dutoit et Guérini, » » » » »

ductibilités présente donc de nombreux avantages, auxquels il faut adjoindre encore celui de la sensibilité. Plusieurs titrations sont possibles en solution très diluée, alors que l'analyse porte sur quelques milligrammes de substance.

Application à l'analyse des vins.

Les premières applications pratiques de la méthode des conductibilités ont concerné l'analyse des vins. En 1908, nous avons montré la possibilité de doser simultanément par une seule titration avec la baryte: les sulfates, l'acidité et les matières tannantes dans les vins¹. Les deux premiers dosages sont de ceux que l'on fait toujours, tandis que le troisième était nouveau. Une étude plus serrée du dosage des matières tannantes nous a conduits à modifier l'interprétation que nous avons donnée au début, tout en conservant le mode opératoire et en exprimant les résultats de l'analyse par les mêmes chiffres. D'autres publications ont été consacrées aux courbes de neutralisation des distillats acide et basique². Après avoir déterminé ensuite la concentration des ions H — c'est-à-dire l'acidité réelle — de quelques vins par la catalyse avec l'éther diazoacétique³ nous avons donné une formule empirique permettant de calculer les cendres ou matières minérales fixes, à partir de la conductibilité électrique du vin⁴. Deux petites notes ont également été consacrées par l'un de nous au dosage de la chaux⁵ dans le vin et au mode opératoire⁶.

Enfin, dans un autre mémoire⁷, nous avons comparé les

¹ Dutoit et Duboux, *C.R.* 147, 134; *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1908, 690.

² » » » 351; » » » » 703.

³ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1910, 133.

⁴ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1909, 402; *Ann. et Revue de Chim. anal.*, 1910, 333.

⁵ Duboux, *Journ. suisse de Chim. et pharm.*, 1910, 592.

⁶ » *Ann. et Revue de Chim. anal.*, 1910.

⁷ Dutoit et Duboux, *Bull. soc. vaud. sc. nat.*, 1909, XLV, 417.

résultats fournis par les méthodes officielles et la méthode des conductibilités en ce qui concerne le dosage des sulfates, des cendres et de l'acidité, en insistant sur les renseignements qualitatifs que fournit la courbe de neutralisation des vins par la baryte. Ces indications qualitatives sont certaines, mais elles ont l'inconvénient de ne pouvoir s'exprimer en chiffres, et l'on ne peut leur accorder la même confiance qu'aux dosages quantitatifs.

Dans ces dernières années, nous avons mis au point le dosage des chlorures, des phosphates et de l'acide tartrique par des courbes de précipitation, et le dosage de l'acidité faible organique et de l'alcalinité totale (inorganique et organique) par des courbes de saturation¹. Les titrations des acides malique et succinique, de la magnésie et de la potasse, par des courbes de précipitation, sont à l'étude et les résultats — sans être encore définitifs — deviendront probablement aussi précis que ceux des autres dosages.

CHAPITRE II

Mode opératoire.

Généralités.

Une analyse par volumétrie physico-chimique, dans laquelle on utilise les conductibilités électriques comme indicateur de fin de réaction, comporte les opérations suivantes : 1° détermination de la conductibilité du liquide en examen; 2° additions de volumes exactement mesurés du réactif et déterminations de la conductibilité après chaque addition; 3° construction de la courbe de réaction.

Les erreurs entachant le résultat final proviennent donc : a) de la détermination de la conductibilité, b) de la mesure des volumes de réactif, c) de la construction ou l'inter-

¹ Duboux, *Trav. de Chim. alim. et d'Hyg.*, 1911, 333.

prétation de la courbe. Laissons provisoirement de côté cette dernière cause d'erreurs qui demande à être examinée dans chaque cas particulier — et sera traitée dans le chapitre suivant — pour nous attacher aux erreurs purement expérimentales.

On remarquera d'abord que la détermination de la conductibilité, comme la mesure d'un volume de liquide, sont des opérations qu'il est loisible d'exécuter avec une extrême précision. On trouve dans le commerce des « ponts » rendant sensibles des variations de conductibilité de $\frac{1}{10000}$. Comme notre méthode n'exige pas la connaissance de la valeur absolue de la conductibilité, mais se base sur les variations de conductibilité produites par l'addition de réactif au liquide en examen, on pourra dire que la précision est de $\frac{1}{10000}$ si l'on peut encore noter un déplacement de l'index sur le pont, lorsque la conductibilité augmente ou diminue d'un dix-millième de sa valeur.

La température influençant les conductibilités des solutions aqueuses en ce sens qu'une élévation de 1° provoque une augmentation de la conductibilité de 1,5 à 3 % (en moyenne 2,5 %), il faudra que la température soit constante aux $\frac{1}{4}$ millièmes de degré pendant la durée de la titration pour que toutes les valeurs de la conductibilité soient exactes à $\frac{1}{10000}$.

La mesure d'un volume de réactif au moyen d'une burette graduée ne conduit jamais à des valeurs très exactes, mais en opérant par pesées sur une quantité suffisante de réactif, on peut facilement augmenter la précision et rendre l'erreur sur chaque mesure de volume inférieure à $\frac{1}{10000}$.

C'est dire qu'en principe les erreurs expérimentales entachant les analyses par conductibilité peuvent être rendues excessivement faibles. L'un de nous a établi qu'en opérant dans les conditions les plus favorables (température constante à $0^\circ,005$, pont de 5 mètres, réactif pesé), on arrive

sans grande difficulté à des résultats analytiques exacts à $1/5000$ qui seront peut-être meilleurs par la suite. Il va sans dire que la méthode perd alors son caractère de simplicité, qu'elle nécessite des manipulations délicates et longues. Ces essais ont du reste été entrepris dans le but de fixer quelques poids atomiques par volumétrie physico-chimique, expériences pour lesquelles on ne recherche pas la rapidité des opérations.

Si nous avons commencé ce chapitre par une description succincte des dispositifs convenant à des analyses de précision, c'est pour pouvoir insister sur ce point que le mode opératoire des titrations par la méthode des conductibilités est déterminé par le degré d'exactitude que l'on se propose d'obtenir, et qu'il sera d'autant plus simple que l'on se contentera d'une approximation moins grande.

Dans l'analyse des vins, il n'est pas nécessaire que les différents dosages soient très précis. Aussi bien, les méthodes officielles en usage dans les principaux pays ne visent-elles pas à l'obtention de valeurs rigoureuses. Sauf dans le cas du dosage de l'alcool, exact à $1/200$ environ, la précision des dosages n'atteint pas $1/100$ (acidité fixe, volatile et totale, acide lactique, extrait sec, sucres réducteurs, cendres, différents dosages minéraux, etc.). Dans quelques cas même (glycérine, acides tartrique, malique et succinique) les erreurs de méthode faussent les résultats de 5 à 10 % et plus encore peut-être.

Les analyses de vins étant parmi les plus fréquentes que le chimiste ait à faire, il y a par contre un intérêt de premier ordre que les dosages soient rapides et puissent s'effectuer sur une petite quantité de vin. Le mode opératoire que nous décrivons sous le titre de « méthode courante » est celui qui convient le mieux aux dosages des divers éléments du vin. Les erreurs d'expérience peuvent atteindre 2 à 3 % mais la durée d'une titration dépasse rarement 10 à 15 minutes, et chaque analyse porte sur 20-50 cm³ de vin.

La comparaison entre les méthodes chimiques ordinaires et cette méthode des conductibilités simplifiée — lorsqu'il s'agit de dosages qui peuvent être effectués par les deux procédés — reste encore à l'avantage de la méthode physico-chimique, aux divers points de vue de la précision, de la rapidité et du volume de liquide soumis à l'analyse.

Il pourra cependant se présenter des cas — même dans l'analyse des vins — où l'on cherchera une précision plus grande : lorsqu'il s'agit d'identifier deux vins, par exemple. C'est pour cela que nous décrivons un mode expérimental avec lequel les erreurs d'expérience sont de 0,1 à 0,2 %. La titration porte alors sur un volume de liquide considérable (300 à 400 cm³) et est un peu plus longue. Ce dispositif convient aux dosages soignés des éléments minéraux : on peut s'en passer pour toutes les analyses de vins usuelles.

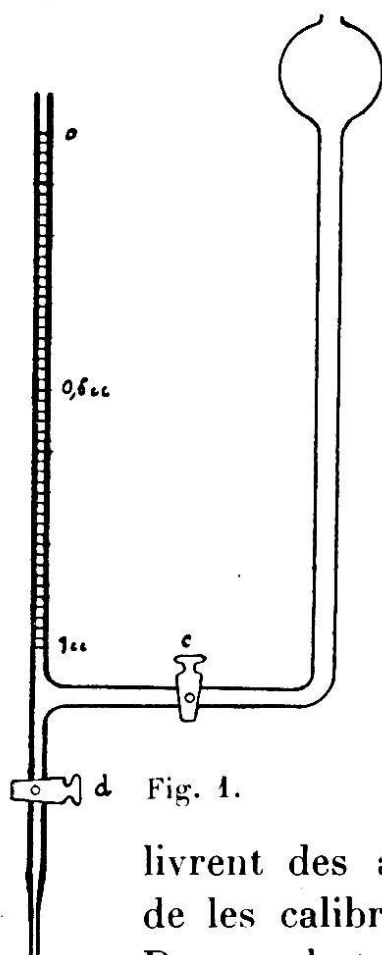
Méthode courante.

On disposera d'un appareil pour la détermination des conductibilités électrolytiques, d'une cuve à résistance ou cellule destinée à recevoir le liquide à analyser, de burettes graduées.

Burettes. La théorie et l'expérience montrant que les courbes de réaction sont d'autant plus nettes que le réactif est plus concentré, les burettes devront être de petites dimensions et permettre la lecture de très faibles volumes. C'est dans l'emploi de petites burettes que réside la caractéristique de ce mode opératoire courant. Les erreurs sur les mesures de très petites quantités de réactif surpassent généralement toutes les autres erreurs expérimentales, aussi commençons-nous par la description des burettes à réactif.

Pour toutes les titrations effectuées sur 20 à 50 cm³ de vin avec un réactif concentré (dosages des chlorures, phos-

phates, chaux, alcalinité, etc.) le point final de la réaction se produit après l'addition de 0,2 à 1,5 cm³ de réactif. Cette faible quantité doit pouvoir être mesurée à 1 à 2 % près, c'est-à-dire que la burette doit permettre d'apprécier quelques millièmes de cm³.



Pour cela on divise une burette de 1 cm³ en centièmes. La distance entre deux divisions est de 2,5 à 3,0 mm., et l'on pourra apprécier à l'œil le millième. Un réservoir de 5 à 10 cm³ relié à la burette par un robinet (fig. 1) facilite le remplissage.

Une cause d'erreur fréquente vient de ce que les robinets à émeri *c* et *d* ne ferment pas hermétiquement. Il est facile de s'en assurer en établissant une différence de niveau dans les deux branches de la burette et en notant la position du ménisque de temps en temps.

Il est rare que les constructeurs livrent des appareils bien jaugés, aussi convient-il de les calibrer soigneusement avant de s'en servir.

Dans ce but on remplit la burette d'eau distillée (ou de mercure) et on détermine le poids de liquide compris entre les divisions 0 — 0,5 et 0,5 — 1,0. Lorsque les chiffres obtenus diffèrent sensiblement de 0,500 (ou de 6,77) grammes, il est nécessaire d'établir une table de correction¹.

Il faudra naturellement veiller à ce que l'intérieur de la burette soit parfaitement propre, et nettoyer le verre de temps à autre avec de l'eau de savon et de l'alcool. Nous

¹ La maison H. Baudin, à Paris, nous a cependant livré deux de ces appareils où les erreurs de calibrage étaient inférieures à 0,1 %.

avons remarqué que l'acide acétique concentré est excellent dans beaucoup de cas ; après un nettoyage avec cet agent, les liquides mouillent parfaitement le verre.

Autant que possible, avoir une burette pour chaque réactif.

S'il est facile d'éliminer ces différentes causes d'erreurs, il est plus délicat de recueillir la totalité du liquide qu'on laisse écouler par l'extrémité effilée de la burette. C'est cette opération qui fausse souvent les analyses des débutants.

Lorsqu'il s'agit de mesurer un volume de réactif de 2 à 5 cm³ (dosage de l'acide tartrique, par exemple) nous utilisons des burettes de 10 cm³ divisées en cinquantièmes. Les burettes ordinaires de 50 cm³ suffisent pour les titrations de l'acidité totale par la baryte.

Cuve à résistance. — Une bonne forme et une construction soignée de ces cuves en verre sont un des facteurs de réussite des opérations. Il faut en tout cas : 1° que les électrodes soient verticales, de manière que les précipités formés dans la cuve ne puissent se déposer sur l'électrode ; 2° que 50 cm³ de liquide recouvrent entièrement les électrodes et qu'il reste après cela assez de place pour pouvoir porter le volume total à 120-150 cm³ ; 3° qu'un thermomètre sensible fasse corps avec la cuve.

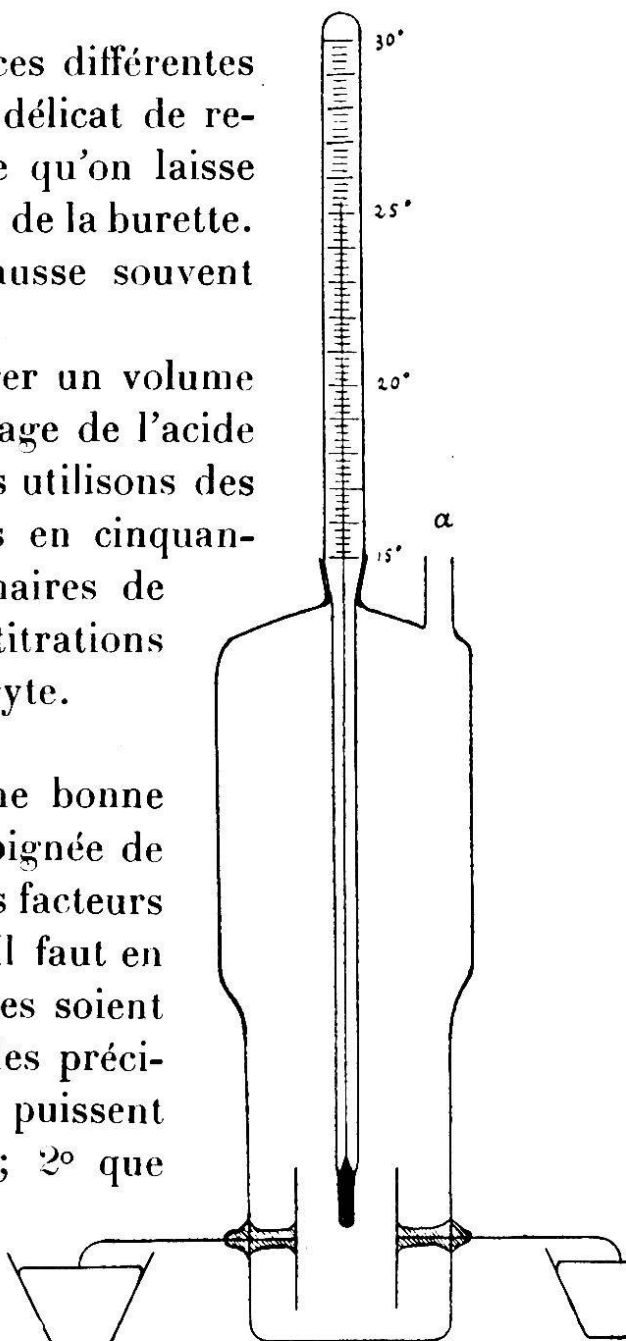


Fig. 2.

La figure ci-contre est une réduction au 50 % du modèle de cuve qui nous a paru convenir le mieux ; il ressemble

beaucoup au modèle d'Arrhenius. Les dimensions sont : hauteur 13 cm., diamètre en bas 3,5 cm., diamètre en haut 4,5 cm. Section des électrodes en platine $2,5 \times 2,2$ cm., épaisseur 0,03 cm., écartement 1,8 cm. Le thermomètre est divisé en cinquièmes de degré ; son échelle, longue de 10 cm., va de 15 à 30°.

Le réactif est introduit dans la cuve par une petite ouverture latérale *a* fermée par un bouchon en liège.

Les fils de platine, soudés aux électrodes, sont coudés à leur sortie du verre et pénètrent dans les godets à mercure du support en bois. Le contact entre les électrodes et l'appareil de mesure est ainsi assuré simplement en posant la cuve sur son support.

Les électrodes sont platinées en électrolysant lentement une solution de chlorure de platine à 3 % renfermant un peu d'acétate de plomb (0,02 à 0,03 %).

Le dépôt de noir de platine s'altère à la longue en absorbant un peu des précipités gélatineux qu'on forme dans la cuve ; il devient blanchâtre et granuleux. Pour maintenir les électrodes propres, on évitera autant que possible qu'elles restent en contact prolongé avec les précipités, et on remplira la cuve d'une solution diluée d'acide chlorhydrique pendant qu'elle reste inutilisée. De temps en temps, on électrolysera une solution diluée de cet acide dans la cuve, en changeant deux ou trois fois les pôles. En prenant ces précautions, les minima du téléphone et par conséquent les déterminations de conductibilités sont très sensibles.

Si ces soins ne suffisaient pas pour obtenir de bons minima, il faudrait platiniser à nouveau les électrodes. Normalement cette opération doit être faite tous les deux mois, en cas d'usage journalier de la cuve.

Il n'est, en général, pas nécessaire de connaître la *capacité* ou *constante* des cuves, sauf pour la courbe à la baryte (p. 214) qui est repérée sur un graphique spécial, et pour le calcul des cendres du vin (p. 251).

La capacité des cuves du type décrit est généralement comprise entre 0,100 et 0,130; on la déterminera en introduisant 50 cm³ de la solution $\frac{N}{50}$ de KCl, car elle n'est pas toujours indépendante du volume de liquide contenu dans la cuve. Lorsque les électrodes platinées ont absorbé des précipités, elles deviennent moins conductrices, et la capacité de la cuve change. On fera donc bien de vérifier de temps en temps cette constante, pour éviter des mécomptes dans le dosage des cendres du vin par conductibilité. Le contrôle de la capacité renseigne du reste sur le bon état des électrodes : une augmentation sensible de cette constante est la preuve d'un encrassement du noir de platine, qu'il faut combattre par des lavages à l'acide chlorhydrique dont nous avons parlé.

Titrations. — On introduit dans la cuve à résistance, lavée au préalable avec de l'eau distillée, la quantité de vin que prescrit le dosage, et les substances destinées à favoriser la réaction (alcool, acide acétique, etc.). L'indication précise est donnée, pour chaque cas particulier, dans le dernier chapitre de ce mémoire. Après avoir mélangé les liquides, en renversant deux ou trois fois la cuve, on chauffe celle-ci légèrement en la tenant dans la main. La température à laquelle la titration s'effectuera peut être quelconque, mais doit rester absolument constante pendant toute la durée de l'opération. On y parvient le plus simplement en choisissant une température de 4 à 5 degrés supérieure à celle de la chambre; le liquide tend ainsi à se refroidir et sera réchauffé de temps en temps par le contact de la main avec le verre de la cuve. L'habileté de l'opérateur joue ici un grand rôle. Tandis que le débutant perd un temps considérable à régler la température, le chimiste familiarisé avec la méthode parvient à maintenir une constance presque rigoureuse. Il faut en tous cas que

les déterminations de conductibilité qui constituent la titration soient effectuées à des températures ne différant pas de plus d'un dixième de degré.

Après avoir pris la conductibilité initiale du mélange, on introduit le réactif par l'ouverture a munie d'un bouchon de liège; on agite quelques secondes, en renversant la cuve, on note la nouvelle valeur de la conductibilité, puis on procède à une nouvelle addition de réactif, et ainsi de suite.

Une variation brusque de la conductibilité indique que l'on a dépassé le point final de la réaction; il suffit alors de faire encore deux ou trois additions de réactif pour que l'opération soit terminée.

Suivant la titration en œuvre, le réactif sera ajouté par quantités de 0,03, 0,05, 0,1 cm^3 , etc., et le dosage nécessitera plus ou moins d'additions successives. Alors que quatre ou cinq points suffisent pour construire la courbe de précipitation des chlorures, par exemple, il faudra une quinzaine de points pour la courbe de neutralisation par la baryte. Le guide pratique renseignera sur ces particularités pour chaque dosage.

L'introduction du réactif dans la cuve peut occasionner des erreurs par pertes, surtout quand la réaction est terminée après l'addition de quelques dixièmes de cm^3 (dosage de Cl , P^2O^5 , CaO , etc.). Chaque perte, si minime soit-elle, se traduit par une erreur considérable dans le résultat final. Pour les éliminer, nous recommandons d'ajouter le réactif en enfonçant autant que possible la pointe effilée de la burette dans l'ouverture a , de manière qu'elle touche la paroi intérieure. Le réactif adhérant aux parois du col sera recueilli en renversant la cuve, avant que le bouchon de liège soit enfoncé profondément.

Construction du graphique. — Pour des titrations courantes, on établira la courbe sur du papier quadrillé ordi-

naire en portant les conductibilités en ordonnées et les volumes de réactif en abscisses. Comme la méthode est basée sur les variations de la conductibilité, et non sur sa valeur absolue, on notera directement les valeurs $\frac{a}{bR}$ qui sont proportionnelles à z . Il est encore plus expéditif, et plus exact, d'utiliser la même résistance de comparaison R pendant toute la titration, et de porter simplement les valeurs $\frac{a}{b}$ en ordonnées.

L'échelle du graphique doit être proportionnée à la précision des déterminations et les unités seront choisies de telle sorte que les inflexions soient bien marquées.

Méthode de précision.

Le liquide à analyser est placé dans un verre cylindrique (fig. 3) d'une contenance de 300 à 500 cm³, muni d'un agitateur central A et d'un thermomètre divisé en centièmes. Pour maintenir la température constante au centième de degré, on aura le choix entre plusieurs dispositifs dont le plus sensible sera une résistance électrique R , isolée du liquide par un tube de verre et chauffée par le courant. En réglant à la main l'intensité de ce courant, on arrive facilement à assurer la constance voulue de la température. Un opérateur exercé peut même se passer de la résistance électrique et réchauffer le liquide en touchant le verre avec la main, à condition naturellement que le refroidissement soit très lent, la température de l'expérience étant à peine supérieure à la température de la chambre. Nous avons aussi expérimenté un procédé consistant à introduire dans la cuve une ampoule contenant un liquide volatil, au-dessus duquel on crée un vide partiel. Quel que soit le mode adopté, on obtient généralement sans difficulté une constance suffisante de la température pendant les dix à quinze minutes que dure une titration.

Les électrodes E servant à mesurer la conductibilité ne sont pas fixées dans la cuve, mais y plongent seulement (électrodes plongeantes). Pour l'analyse de solutions très diluées on adoptera un modèle assez grand, tandis que l'une ou l'autre des électrodes représentées en demi-grandeur dans la figure 3, suffisent pour les titrations courantes.

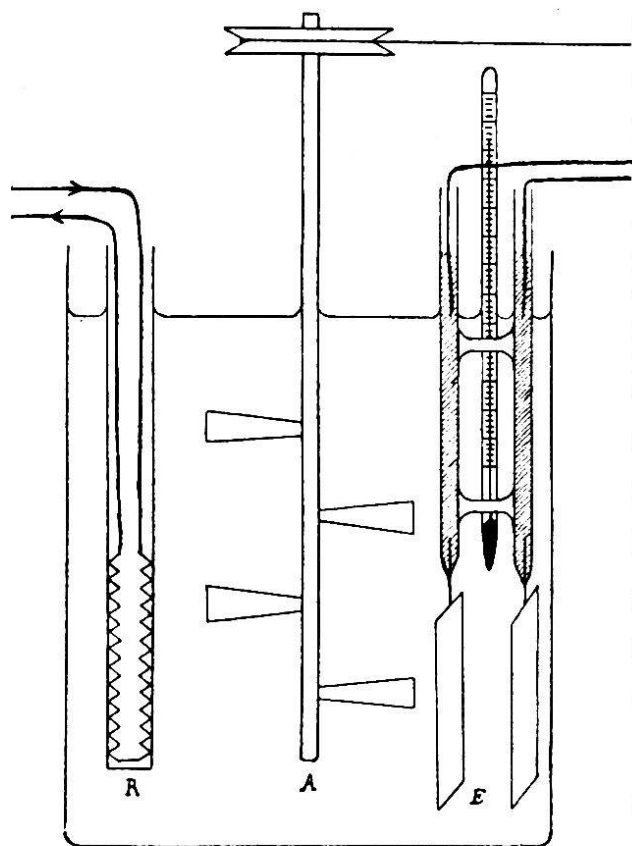


Fig. 3.

Le platine peut être remplacé dans ce cas par le métal blanc (alliage de Sn) qui, par galvanoplastie, est d'abord argenté, puis doré, et enfin platiné. Ces électrodes sont peu coûteuses et pourtant assez durables. Nous en utilisons depuis une année sans que le dépôt de platine soit altéré.

Le réactif est contenu dans une burette de 10 cm³, divisée en cinquantièmes de cm³ et soigneusement calibrée. Les erreurs de volume ne dépassent pas 0,015 cm³, quand les parois intérieures sont très propres.

Comme pont, il est préférable de remplacer le fil calibré d'un mètre par un fil de cinq mètres, dont deux mètres sont enroulés à chaque extrémité de la règle graduée. La maison Leclerc et C^{ie}, à Genève, nous a construit quelques ponts de cinq mètres avec fil très bien calibré, permettant des mesures de grande précision. La position de l'index correspondant au minimum est généralement fixée à 0,1-0,2 mm., ce qui entraîne une erreur de 1 à 2/25 000 sur la valeur de $\frac{a}{bR}$.

la valeur de $\frac{a}{bR}$.

Cette précision est cependant illusoire si le fil n'est pas parfaitement calibré et si l'on change les résistances de comparaison.

La précision d'une titration effectuée avec cet appareil est rarement inférieure à 0,1 ou 0,2 %, les causes d'erreurs étant : la mesure du réactif, le calibrage du fil et les résistances de comparaison. La représentation graphique de ces titrations se fera à grande échelle sur du bon papier millimétré.

Pour arriver à la précision de 0,01 à 0,02 %, il faut des précautions multiples qu'il est inutile de signaler ici, car le dosage aussi rigoureux d'un élément du vin n'aurait en effet aucun sens.

CHAPITRE III

Etude théorique de quelques courbes de réaction.

I. Courbes de précipitation.

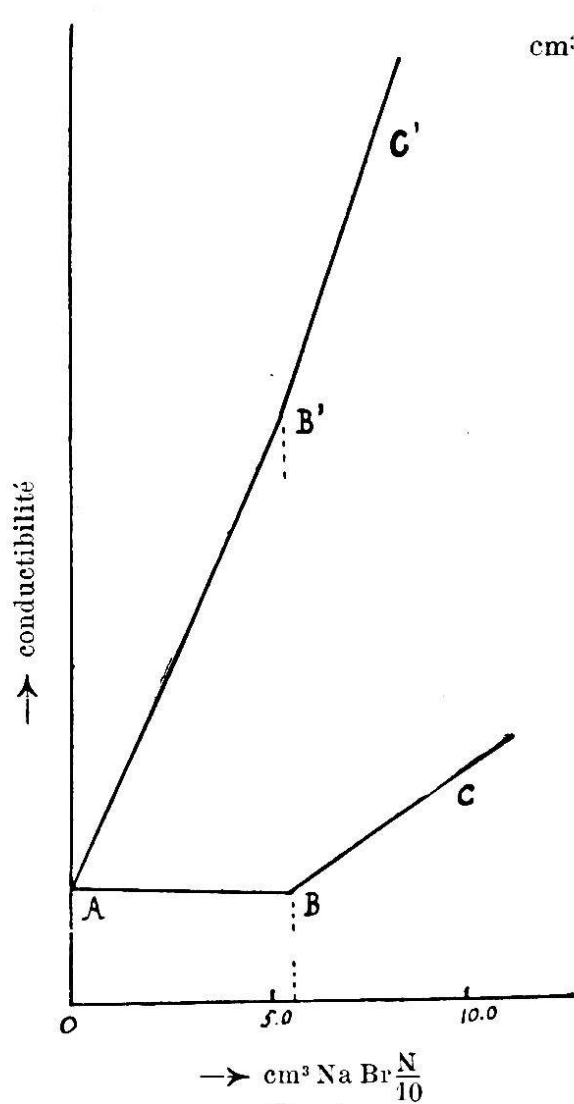
Des divers types de réactions susceptibles d'être « suivies » par des déterminations de la conductibilité électrique (précipitation, oxydation, formation de complexes, saturation, etc.), seules les précipitations et les saturations intéressent l'analyse des vins. Nous nous bornerons à exposer quelques-uns des cas différents qui se présentent dans ces analyses, en classant et en généralisant les observations¹.

Précipités insolubles.

Pour fixer les idées, reproduisons d'abord les résultats expérimentaux obtenus dans une des titrations les plus simples qui soient, celle d'un sel d'argent par un bromure.

¹ Voir Dutoit, *J. Ch. phys.*, t. VIII, 12, 1910.

En ajoutant à 900 cm³ d'une solution $\frac{N}{1600}$ de nitrate d'argent du bromure de sodium $\frac{N}{10}$, par petites portions, nous avons obtenu les valeurs suivantes de la conductibilité :



→ cm³ Na Br $\frac{N}{10}$
Fig. 4.

La courbe de précipitation construite d'après ces données est reproduite dans la fig. 4. Elle présente un point d'inflexion B dont la position est déterminée avec une grande précision et qui correspond à l'abscisse 5,60 cm³ ± 0,01 cm³. Les deux parties AB et BC sont à peine incurvées; dans le voisinage de B ce sont des droites parfaites.

L'interprétation de ces résultats n'offre pas de difficulté. En A, la solution contient seulement le nitrate d'argent (OA = conductibilité spécifique de $\text{AgNO}_3 \frac{N}{1600}$). De A en B, le nitrate d'argent est remplacé progressivement par le nitrate de sodium; chaque molécule de AgNO_3 qui disparaît est remplacée par une molécule de NaNO_3 . Le nitrate

de sodium existe seul en B, la solubilité du bromure d'argent étant négligeable ($Bb =$ conductibilité spécifique de $\text{Na NO}^3 \frac{N}{1600}$). En C, on a simultanément du nitrate et du bromure de sodium, soit $Cc =$ conductibilité spécifique de $\text{Na Br} +$ conductibilité spécifique de Na NO^3 .

Le réactif étant 160 fois plus concentré que la solution à analyser, son addition n'a pas sensiblement altéré le volume total. D'autre part, les sels binaires Ag NO^3 , Na Br et Na NO^3 sont pratiquement entièrement dissociés en solution millièmè normale; la conductibilité de mélanges de ces sels sera la somme des conductibilités des composants et pourra être calculée par la règle des mélanges.

Les courbes AB et BC seraient des droites parfaites si la solubilité du bromure d'argent était nulle, la concentration de la solution du nitrate d'argent excessivement faible et celle du réactif bromure de sodium très forte: conditions dont nous étions très rapprochés.

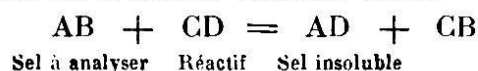
Comme il est plus facile de déterminer avec précision le point de rencontre de deux droites que celui de deux courbes, dont la construction exige la connaissance d'un grand nombre de points représentatifs, on aura avantage à s'inspirer de la règle suivante applicable à toutes les titrations.

Règle I. *La solution à analyser doit toujours être beaucoup plus diluée que le réactif.*

En pratique, on choisira généralement des réactifs normaux et on diluera le liquide à analyser si c'est nécessaire.

La netteté du point d'inflexion B dépendra aussi de l'angle ABC qu'il faut s'efforcer de rendre aussi marqué que possible¹. On peut y arriver en changeant le radical

¹ Dans le cas général de la double réaction saline



dans laquelle le sel à analyser AB est en solution très diluée, le réactif CD en solution très concentrée, le précipité formé AD complètement insoluble, nous

du sel réactif qui n'entre pas dans la combinaison insoluble. Le remplacement du bromure de sodium par l'acide bromhydrique dans la titration précédente aurait déplacé le point B en B' (fig. 4), car la conductibilité de l'acide nitrique, qui existe seul en ce point, est environ 3,6 fois plus forte que celle du nitrate de sodium. On voit de suite que l'angle ABC est plus petit que l'angle A'BC'. Le calcul montre du reste que l'angle ABC sera minimum si l'on choisit comme réactif le bromure le moins conducteur, d'où, en généralisant, la

Règle II. *La netteté de l'inflexion est d'autant plus grande que le radical du réactif qui n'entre pas dans la combinaison insoluble a une plus faible conductibilité ionique.*

Cette règle est une des plus importantes à suivre dans les analyses qui nous occupent.

Les sels de lithium ou de bases organiques fortes sont ceux dont le radical positif a la plus faible conductibilité ; on les emploiera donc fréquemment. Ainsi le sulfate ou le chromate de lithium sont les meilleurs réactifs du baryum, etc. On utilisera également, chaque fois que ce sera possible, les sels dont le radical négatif a la plus faible

appellerons m la longueur qui représente le nombre de cm³ de réactif nécessaire pour que la réaction s'effectue intégralement, a , b , c et d les longueurs qui représentent la conductibilité due aux radicaux A, B, C et D.

L'angle α sous lequel les droites reliant les points représentatifs de la conductibilité se coupent sera défini par

$$\operatorname{tg.} \alpha = \frac{-(a + d) m}{m^2 + (c - a)(c + d)}.$$

La discussion de cette formule montre que :

- 1° α est indépendant de b ;
- 2° α est d'autant plus petit que d est grand ;
- 3° α augmente lorsque c augmente tant que $c > \frac{a - d}{2}$, il passe par un minimum quand $c = \frac{a - d}{2}$;
- 4° α est d'autant plus grand que m est grand.

conductibilité. Ainsi l'acétate de baryum sera un meilleur réactif des sulfates que le chlorure de baryum, etc.

Une autre règle que la discussion de l'exemple permet de poser est la

Règle III. *La présence de substances étrangères, conductrices ou non, qui ne prennent pas part à la réaction, ne modifie pas l'inflexion.*

En effet l'addition, au nitrate d'argent, de sels étrangers ne réagissant pas avec les bromures, déplacera la courbe sans modifier l'angle ABC.

Les exceptions à cette règle, que l'on peut rencontrer dans la pratique, proviennent de difficultés expérimentales.

La titration du nitrate d'argent est une des plus simples qui puissent se présenter, parce que le précipité se forme instantanément, qu'il se dépose toujours à l'état pur sans entraîner par adsorption des sels étrangers, et enfin que sa solubilité est extrêmement faible (10^{-5}).

Il nous reste à examiner l'allure que prend la courbe de précipitation quand ces conditions ne sont pas remplies.

Précipités légèrement solubles.

Reproduisons d'abord les résultats d'une titration de nitrate d'argent par le *chlorure de baryum*, effectuée par M. Guérini. La courbe de précipitation construite d'après ses données est presque identique à la précédente (fig. 4), cependant lorsqu'on la trace à une grande échelle on remarque que les deux droites AB et BC ne se coupent plus, mais sont reliées par une partie incurvée. Le tableau numérique et la fig. 5 ne donnent que la partie intéressante de cette courbe de précipitation, c'est-à-dire les points représentatifs qui sont dans le voisinage de l'inflexion.

Dosage de 1 litre $\text{Ba Cl}_2 \frac{\text{N}}{500}$ par $\text{Ag NO}_3 \frac{\text{N}}{40}$	
$\text{cm}^3 \text{ Ag NO}_3 \text{ N}$	conductibilité (en unités arbitraires)
18.8	0.8408
19.0	8408
19.2	8416
19.4	8421
19.6	8435
19.8	8455
20.0	8487
20.2	8534
20.4	8593
20.6	8660
20.8	8724
21.0	8790
21.2	8865
21.4	8940

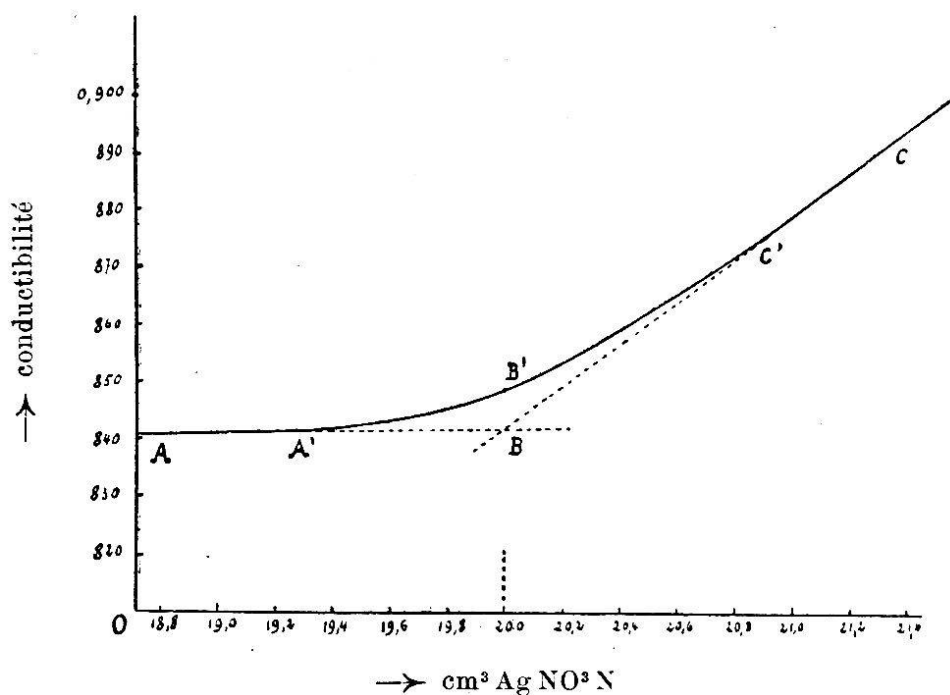


Fig. 5

Après addition de 20 cm^3 de nitrate d'argent, le chlorure de baryum est entièrement précipité : la solution contient donc du nitrate de baryum et est saturée de chlorure d'ar-

gent. Il est facile de démontrer que l'ordonnée du point B (rencontre des deux droites prolongées) représente la conductibilité du nitrate de baryum, tandis que l'ordonnée BB' représente la conductibilité de la solution saturée de chlorure d'argent.

La solubilité de ce dernier est maximum en B car la présence de nitrate d'argent, comme celle de chlorure de baryum, a pour effet de la diminuer (lois des ions communs). En A' la solubilité du chlorure d'argent est devenue négligeable par suite d'un excès de chlorure de baryum, en C' elle est négligeable par suite d'un excès de nitrate d'argent.

La généralisation de cette observation permet de poser :

Règle IV. *Lorsque le précipité est un peu soluble, il faut éviter de faire des déterminations de conductibilités dans le voisinage du point final de la titration. On obtient plus exactement le point d'inflexion cherché en prolongeant les parties droites de la courbe, avant et après l'inflexion.*

Cette règle est une des plus importantes ; elle montre que la méthode des conductibilités permet d'utiliser, pour des analyses volumétriques, des précipités légèrement solubles qui ne conviendraient pas pour des analyses gravimétriques.

Il va sans dire que l'influence de la solubilité du précipité sur l'allure de la courbe est d'autant plus marquée que la solution à titrer est plus diluée. Ainsi la courbe de précipitation du nitrate d'argent par le chlorure de lithium

en solution $\frac{N}{50}$ donne deux droites parfaites, car la conductibilité de la solution saturée de chlorure d'argent est alors négligeable par rapport à la conductibilité d'une solution $\frac{N}{50}$ de sel ; les points B et B' se confondent et

l'on retombe dans le cas des précipités insolubles.

On évitera de titrer des solutions trop diluées, lorsque le précipité est légèrement soluble, ou l'on diminuera préalablement la solubilité par l'addition d'un liquide dissociant (alcool ou acétone). Il est nécessaire que le liquide qu'on ajoute soit un bon dissociant, sans quoi les parties AB et BC s'incurvent fortement et le point d'inflexion est plus difficile à déterminer avec précision.

Rappelons que la précipitation de corps aussi solubles que le sulfate de calcium ou de plomb, le chlorure de plomb, le bitartrate de potassium, etc., peut fournir des résultats analytiques absolument précis par la méthode des conductibilités, lorsqu'on l'effectue en milieu alcoolisé.

Précipités adsorbants.

La plupart des précipités très peu solubles sont plus ou moins adsorbants, c'est-à-dire qu'ils entraînent une partie des substances étrangères contenues dans la solution où ils ont pris naissance. On sait combien cette cause d'erreurs est fréquente et complique souvent les dosages gravimétriques.

La caractéristique des titrations avec formation de précipités adsorbants est que la conductibilité varie irrégulièrement avec le temps, l'agitation du liquide, la manière d'ajouter le réactif, la nature des substances étrangères existant dans la solution, etc. L'iodure d'argent, par exemple, est légèrement adsorbant : la courbe de précipitation de KI par Ag NO_3 , construite à une petite échelle, est identique à celle de la fig. 4. En exagérant les dimensions du graphique, on voit cependant que les points ne se placent pas sur des droites parfaites mais sur une ligne brisée. Le dosage est encore possible, mais sa précision est diminuée.

D'autres précipités, comme les hydrates de quelques métaux lourds, les ferrocyanures, etc., sont si adsorbants que la titration devient impossible.

On sait le rôle considérable que jouent les ions polyva-

lents (surtout trivalents) dans les phénomènes d'adsorption, ainsi que la basicité ou l'acidité du milieu. Sans qu'il soit possible de poser des règles absolues, on se trouvera généralement bien de rendre le milieu acide lorsqu'il contient des radicaux polyvalents négatifs, ou d'activer la floculation d'un précipité en fausse solution. Ainsi la précipitation du sulfate de baryum en milieu acide est exacte, même lorsque la solution contient des ions polyvalents, de Al ou de Fe par exemple, tandis que dans les mêmes conditions mais en solution neutre, l'adsorption de Al est considérable. La titration de l'acide arsénieux par le sulfure de sodium est impossible en l'absence d'un peu de lanthane qui floccule le sulfure d'arsenic¹.

D'autre part, l'adsorption est toujours maximum en milieu aqueux et diminue quand on ajoute de l'alcool ou de l'acide à la solution à titrer. Il suffit souvent d'une petite addition d'alcool pour que la courbe de précipitation soit régulière et la titration rigoureuse.

Comme nous l'avons déjà dit, l'adsorption fausse aussi bien les analyses gravimétriques que celles par conductibilités; mais l'avantage de cette dernière méthode est ici considérable. Alors que l'examen de la courbe de précipitation indique de suite s'il y a eu entraînement par la précipitation ou non, le chimiste opérant par gravimétrie n'est pas averti et doit faire de nombreuses analyses de contrôle pour s'assurer de la pureté de son précipité.

Cet avantage des procédés physico-chimiques est d'autant plus important qu'on ne connaît pas encore de loi permettant de prévoir à priori si tel ou tel précipité est adsorbant ou pas. En général les précipités qui se forment lentement (solution colloïdale) et flocculent brusquement au point final de la titration sont toujours adsorbants, d'autant plus, semble-t-il, qu'ils sont moins solubles.

¹ Hengeveld, Thèse, Genève, 1944.

Précipitations lentes.

Certains précipités apparaissent lentement et la conductibilité ne prend pas de suite sa valeur définitive après chaque addition de réactif. Ce cas ne diffère du précédent que par la possibilité d'effectuer une titration rigoureuse, à la condition de faire les mesures de conductibilités suffisamment longtemps après l'addition du réactif. Les courbes sont alors aussi régulières que si la précipitation avait été rapide.

Au point de vue théorique, il semble probable que l'adsorption et la précipitation lente sont souvent deux phénomènes connexes.

Lorsque la conductibilité diminue avec le temps après chaque addition de réactif, cela peut provenir réellement d'une réaction lente, mais lorsqu'au contraire elle augmente, cette explication n'est plus possible. On peut alors supposer que la précipitation est instantanée — comme c'est du reste le cas de toutes les réactions ioniques simples — mais que l'accroissement du précipité est lent. L'accolement des petites particules du précipité provoque une diminution de la surface de la phase solide, donc de l'adsorption, et par contre-coup une augmentation de la conductibilité.

Quoi qu'il en soit de l'interprétation du phénomène, les précipitations lentes sont fréquentes (Ca CO_3 , Sr CO_3 , Ba CO_3 , UO_2HPO_4 , etc.) et il convient de rechercher cette cause d'erreurs dans chaque titration nouvelle. La présence d'alcool ou d'acétone augmente presque toujours la vitesse de précipitation, comme elle diminue l'adsorption et la solubilité.

Précipitations successives et simultanées.

Lorsque le réactif peut provoquer la précipitation de plusieurs éléments, celle-ci sera simultanée ou successive, suivant les différences de solubilité des solides qui ont pris naissance. Le cas le plus favorable sera celui où les solubilités sont très différentes : le composé le moins soluble précipitant alors intégralement avant tous les autres. Lorsqu'il y a des différences de conductibilité appréciables entre les divers éléments susceptibles d'entrer en combinaison avec le réactif, la fin de chaque précipitation sera marquée par un point singulier de la courbe.

Un des exemples les plus typiques de précipitations successives est la titration d'un mélange de sulfocyanure et d'halogénure par un sel d'argent. M. Mojoïu¹ a montré qu'il était possible de séparer un sulfocyanure d'avec un chlorure, bromure ou iodure, grâce au fait que l'ion CNS migre plus lentement que les ions halogènes. Nous reproduisons ci-dessous le détail d'une expérience :

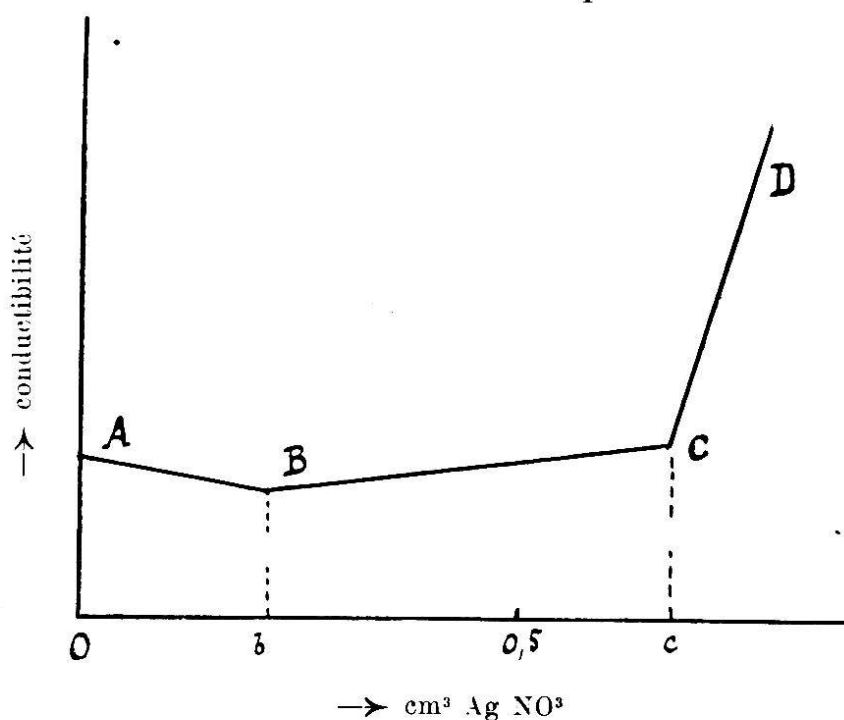


Fig. 6.

¹ Thèse, Lausanne, 1909.

$$\text{Concentration du réactif Ag NO}^3 : \frac{N}{1,102}$$

Volume de la solution soumise à l'analyse : 40 cm³

$$\text{Concentration mol. en KI} : \frac{N}{200}$$

$$\text{Concentration mol. en NH}^4 \text{ CNS} : \frac{N}{101,5}$$

$$\text{Concentration mol. totale} : \frac{N}{67,5}$$

cm ³ Ag NO ³	conduct. électrique (en unités arbitraires)
0.0	0,02086
0.1	2066
0.2	2048
0.3	2056
0.4	2070
0.5	2082
0.6	2094
0.7	2215
0.75	2362
0.8	2504

1^{er} point d'inflexion à 0,215 cm³

2^{me} » » » 0,660 »

$$\text{Concentration mol. en KI trouvée} : \frac{N}{205}$$

$$\text{Concentration mol. en NH}^4 \text{ CNS trouvée} : \frac{N}{99,1}$$

$$\text{Concentration mol. totale trouvée} : \frac{N}{67,2}$$

La partie AB de la courbe (fig. 6) correspond à la précipitation de Ag I et la partie BC à celle de AgCNS. Le dosage de la somme sulfocyanure + halogénure est toujours rigoureux, alors que le dosage de chacun des composants du mélange est moins précis.

Les cas où une seule courbe de précipitation fournit plusieurs résultats analytiques sont rares; par contre il arrive fréquemment qu'une seule courbe permet le dosage approximatif de plusieurs éléments. Cela se produit chaque fois que la différence de solubilité de deux précipités est faible et que la fin de la précipitation du premier coïncide avec le commencement de la précipitation du second. La courbe est alors formée de trois parties correspondant à : 1° la précipitation exclusive du solide le moins soluble, 2° la précipitation simultanée des deux solides, 3° la précipitation du solide le plus soluble.

Il est évident que le calcul d'une telle courbe, basé sur les lois des équilibres chimiques, n'offre aucune difficulté lorsqu'on connaît les solubilités des précipités. Mais en pratique on n'aura pas intérêt à effectuer ces opérations numériques assez longues, et l'on se contentera des résultats qualitatifs indiqués par la simple allure de la courbe de précipitation.

Réactions couplées.

Il arrive souvent que la précipitation soit accompagnée d'une autre réaction : réduction, oxydation, changement d'acidité, etc. Ce dernier cas se présente souvent dans l'analyse des vins; c'est du reste le plus général. Il se produit chaque fois que le réactif est un sel d'acide ou de base de force très différente des acides ou bases de la solution à titrer.

La titration de l'acide tartrique et des tartrates par le nitrate de plomb suivant l'une des équations

- 1) $C^4O^6H^6 + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + 2HNO^3.$
- 2) $2C^4O^6H^5M + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + MNO^3 + HNO^3.$
- 3) $C^4O^6H^4M^2 + Pb(NO^3)^2 = C^4O^6H^4Pb + 2MNO^3.$

est un exemple de ces réactions. Dans les expériences suivantes, nous avons titré successivement par le nitrate de

plomb normal 50 cm³ de trois solutions renfermant $\frac{1}{100}$ mole par litre d'acide tartrique, de bitartrate et de tartrate neutre de potassium.

cm ³ Pb(NO ₃) ₂ N	Conductibilité électrique (en unités arbitraires)		
	Acide tartrique	Bitartrate	Tartr. neutre
0.0	0.3298	0.4577	0.9084
0.1	—	4993	—
0.2	5187	5468	9380
0.3	—	6000	—
0.4	6910	6598	9705
0.5	—	7438	—
0.6	8622	8536	1.002
0.7	—	0.9802	1.020
0.8	1.012	1.101	1.041
0.9	1.119	1.227	1.066
1.0	1.262	1.336	1.085
1.1	1.392	1.448	1.137
1.2	1.491	1.541	1.210
1.3	1.584	1.639	1.285
1.4	1.717	—	1.361

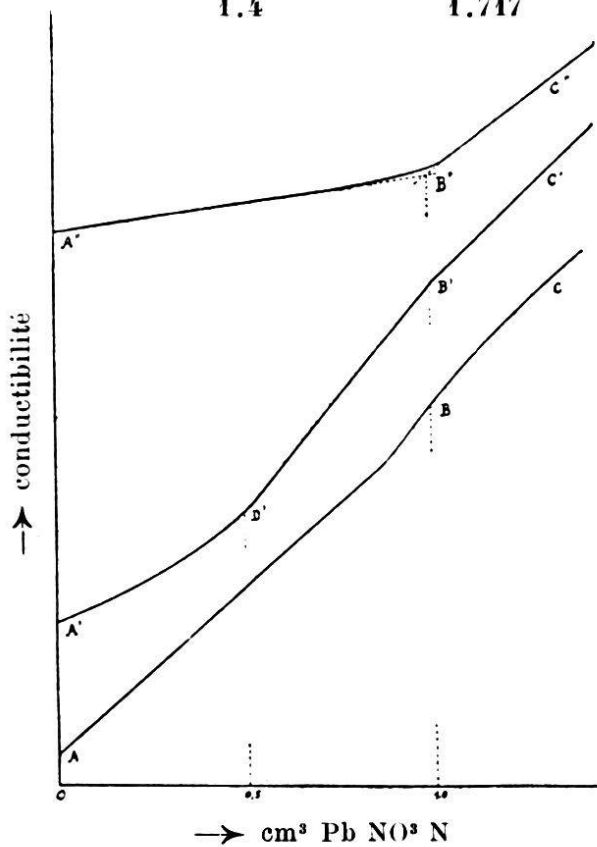


Fig. 7.

L'addition de nitrate de plomb à la solution d'acide tartrique $\frac{N}{50}$ n'est pas accompagnée de la précipitation immédiate de tartrate de plomb, qui s'effectue lentement en présence d'un excès de réactif — 0,9 cm³ environ. L'acide nitrique, mis en liberté, provoque l'allure irrégulière de la courbe ABC (fig. 7) sans aucune inflexion marquée. En titrant au contraire le tartrate acide de potassium, le précipité apparaît dès la seconde addition de

réactif — par suite de la plus faible acidité du milieu — et la courbe de précipitation $A'D'B'C'$ présente deux inflexions : la première D' , assez nette, indique la fin de la neutralisation de la potasse du bitartrate par l'acide nitrique du nitrate de plomb ; la deuxième B' , à peine marquée, correspond à l'acide tartrique. Enfin lorsqu'on titre le tartrate neutre, la courbe de précipitation $A''B''C''$ présente un seul point d'inflexion B'' , toujours très net, au moment où l'alcali est entièrement neutralisé et tout l'acide tartrique précipité.

Ces expériences montrent que la précipitation de l'acide tartrique par le nitrate de plomb est subordonnée à la neutralisation de l'acide nitrique du réactif. Les courbes $A'D'B'C'$ et $A''B''C''$ sont à la fois des courbes de précipitation et de neutralisation.

Pour obtenir une bonne courbe de précipitation de l'acide tartrique, à inflexion nette, il faudra supprimer la réaction accessoire de mise en liberté d'acide nitrique en ajoutant un léger excès d'acétate alcalin par exemple.

Beaucoup de titrations qui nous avaient paru, au premier abord, ne pas donner de courbe caractéristique ont été rendues possibles en supprimant les réactions qui accompagnaient la précipitation. C'est un point à ne jamais perdre de vue dans le travail de recherche, car les réactions accessoires sont souvent imprévues. Rappelons à ce propos que le dosage volumétrique des métaux à l'état de sulfures est rigoureux quand on évite l'oxydation par l'air du sulfure, accompagnant toujours la précipitation.

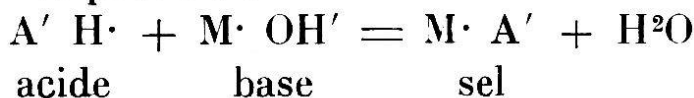
II. Courbes de saturation¹.

Neutralisation d'acides et bases forts.

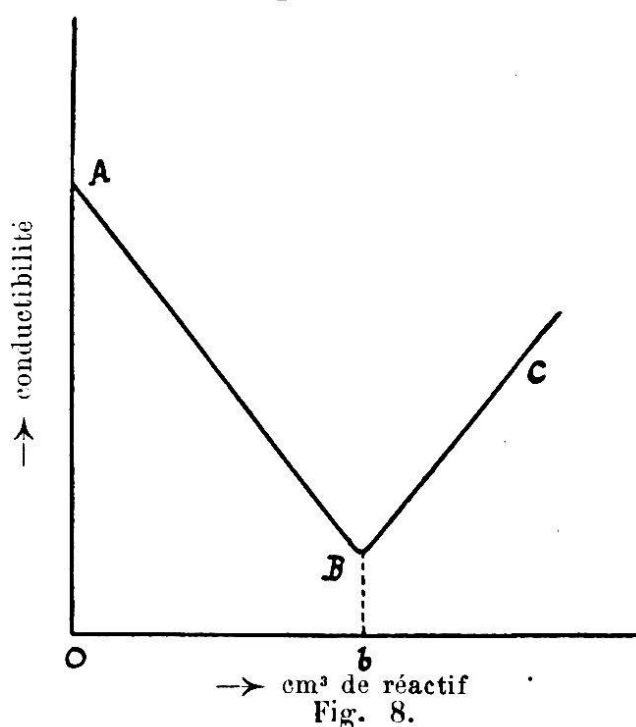
Le remplacement des ions H d'un acide par un autre

¹ Pour la bibliographie de ce chapitre voir : D. Berthelot, *Ann. Ch. et Phys.*, 1891, [6], 24 ; Miolati, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 22, 445 ; Thiel et Røemer, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* 63, 711, 1908 ; Duboux, Thèse, Lausanne, 1908.

ion positif, ou celui des ions OH d'un alcali par un ion négatif, qui se produit dans les réactions



est toujours accompagné d'une diminution de la conductibilité : la conductibilité ionique de H et OH étant plus forte que celle des autres ions. Les courbes de neutralisation d'un acide fort par une base forte ou, inversement, d'une base forte par un acide fort, auront donc toujours l'allure



de la fig. 8, avec un point de rebroussement B correspondant à la fin de la saturation. Les deux parties AB et BC seront des droites parfaites si l'acide et la base à titrer sont très forts, c'est-à-dire entièrement dissociés. C'est pratiquement le cas des acides chlorhydrique, nitrique, etc., des hydrates de potassium, de sodium, calcium, baryum, etc., même en solution assez concentrée.

La netteté de l'inflexion est augmentée quand le réactif est beaucoup plus concentré que la solution à titrer, pour les mêmes raisons que nous avons déjà exposées (p. 145). Répétons encore que toutes les courbes reproduites dans ce chapitre ont été obtenues par titration avec un réactif assez concentré pour que l'augmentation de volume, produite par l'addition du réactif, soit négligeable.

La titration d'acides ou bases forts par la méthode des conductibilités, bien que très rigoureuse, n'offre pas d'intérêt tant qu'elle peut être remplacée par une titration volumétrique ordinaire avec un indicateur coloré. Cette dernière méthode fait cependant défaut quand la dilution de

la solution à analyser est très grande, tandis que l'on peut encore fixer par conductibilités le titre d'une solution acide $\frac{N}{100\ 000}$.

Neutralisation d'acides et bases très faibles.

Les courbes sont toujours caractérisées par deux branches montantes, la fin de la saturation correspondant à leur point d'intersection. La fig. 9 reproduit les courbes de neutralisation de l'acide borique par la soude caustique et de la pyridine par l'acide chlorhydrique.

La conductibilité des solutions d'acide borique est extrêmement faible; par addition de l'alcali il se produit du borate de sodium conducteur dont la formation est terminée en B. A partir de ce point la solution s'enrichit en soude plus conductrice que le borate de sodium; l'inclinaison de la courbe change brusquement.

L'interprétation de la courbe de neutralisation de la pyridine par l'acide chlorhydrique est absolument symétrique de la précédente.

Les courbes de saturation d'acides ou de bases

très faibles sont intéressantes, car il n'est pas possible d'effectuer les mêmes titrations avec les indicateurs colorés. Il était donc important de déterminer la limite

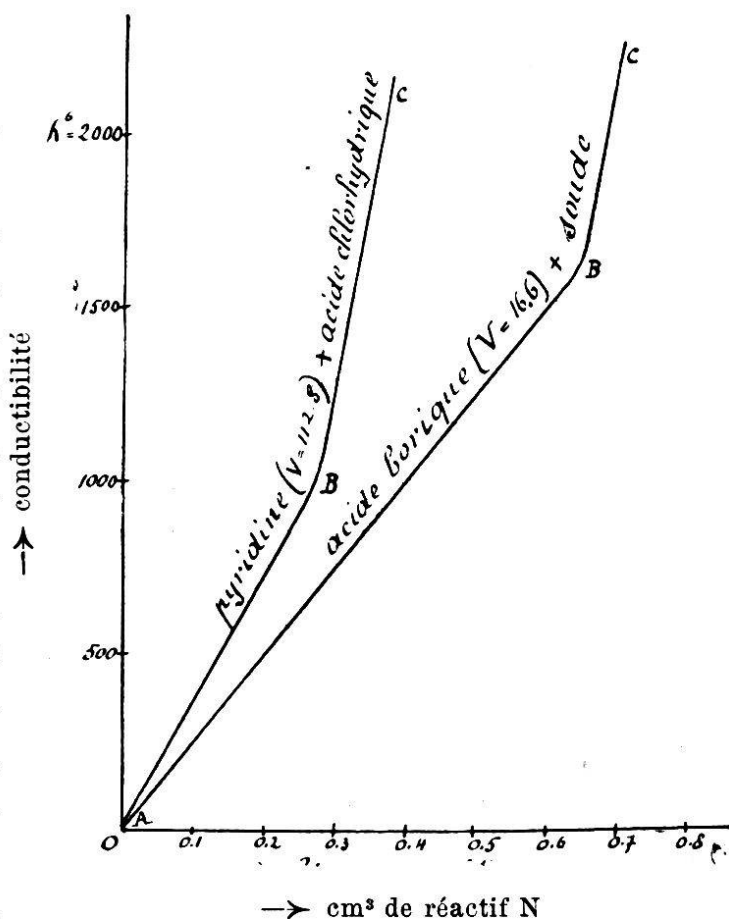


Fig. 9.

de force d'un acide, ou d'une base, susceptible d'être encore titré exactement par la méthode des conductibilités.

L'addition d'acide chlorhydrique à une solution diluée d'urée, dont la constante d'affinité est très petite, comme celle de soude au phosphate dipotassique, dont la constante est $< 10^{-12}$, conduit à des droites sans point d'inflexion. Les courbes de neutralisation de l'o. toluidine et celle de la résorcine présentent une inflexion, beaucoup plus marquée dans le cas du phénol ($K = 0,13 \cdot 10^{-9}$) et de l'acide borique ($K = 1,7 \cdot 10^{-9}$).

Il semble résulter de ces expériences que la méthode des conductibilités permet de titrer exactement les solutions concentrées d'acides ou de bases dont la constante d'affinité est supérieure à 10^{-10} . Des déterminations très précises de la conductibilité permettront probablement de fixer la concentration moléculaire de solutions concentrées d'acides encore plus faibles.

Au fur et à mesure que la force de l'acide à titrer diminue, les deux branches montantes AB et BC ont une inclinaison moins différente et s'incurvent en outre dans le voisinage du point B. La cause de ce phénomène réside dans l'hydrolyse du sel formé, et mérite d'être examinée d'un peu plus près.

Pour cela reproduisons (fig. 10) les courbes de neutralisation par NaOH, 5N, de solutions $\frac{N}{100}$ d'acides de plus en plus faibles.

La courbe ABC correspond à un acide assez fort pour que l'hydrolyse de son sel de soude en solution $\frac{N}{100}$ soit négligeable. L'ordonnée du point d'inflexion B est la conductibilité de ce sel.

La courbe A'B'C' correspond à un acide dont le sel de soude est dissocié hydrolytiquement de 10 % en solution centième normale. L'ordonnée du point B' représente

donc la conductibilité de la soude non combinée (conc. mol. = 0,001) et celle du sel formé (conc. mol. = 0,009). Lorsque la dissociation hydrolytique du sel est de 20 %, la courbe prend la forme $AB''C''$. Au fur et à mesure que l'hydrolyse augmente, c'est-à-dire que la force de l'acide à titrer diminue, les courbes tendent à se rapprocher de la droite AC''' . L'expérience, comme le calcul¹, montre que

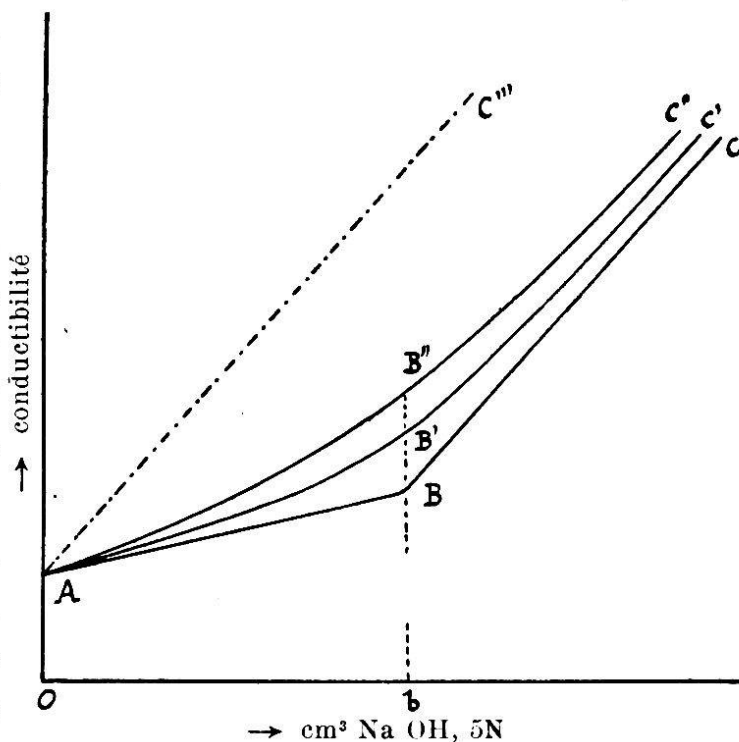
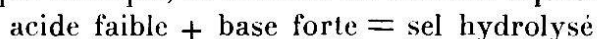


Fig. 10.

1. Soit, par exemple, la réaction en solution aqueuse :



Appelons v la quantité d'alcali fort ajouté à l'acide faible à titrer, R la concentration initiale de ce dernier et a sa concentration après l'addition de v alcali. Une partie t de l'alcali saturera l'acide, tandis qu'une autre partie ε restera

à l'état libre. Les variables v, t, ε, a et la constante R seront exprimées dans le même système d'unités, soit en cm^3 normal par litre, et l'on admettra que la solution de base forte est assez concentrée pour ne pas augmenter le volume de liquide de la solution acide après la neutralisation.

Par définition, on a

$$1) v = \varepsilon + t \quad \text{et} \quad 2) R = a + t$$

L'équation d'hydrolyse fournit :

$$3) a\varepsilon = Kt$$

où K est la constante d'hydrolyse exprimée dans les unités adoptées.

La conductibilité α du mélange sera :

$$4) \alpha = A\varepsilon + Bt$$

si l'on désigne par A la conductibilité d'1 cm^3 de base N par litre et par B la conductibilité d'1 cm^3 de sel non hydrolysé. La courbe

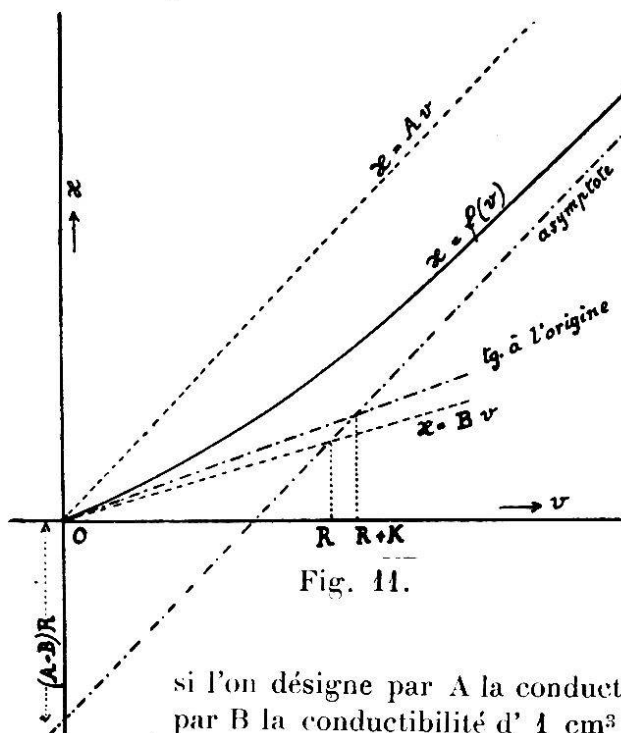


Fig. 11.

toutes les courbes $B'C'$, $B''C''$, etc., ont une asymptote commune — lorsqu'il s'agit d'acides organiques à même concentration moléculaire limite — qui est BC et que le point final de la titration se trouve sensiblement à la rencontre d'une tangente (AB) menée depuis l'origine de la courbe avec cette asymptote.

La position du point B sera d'autant mieux fixée, au point de vue expérimental, que l'hydrolyse du sel formé sera faible. L'hydrolyse augmentant — dans le cas qui nous occupe — avec la dilution, on suivra la règle suivante :

Pour titrer les acides ou bases très faibles par une base ou un acide fort, la solution à analyser ne doit pas être trop diluée ($V < 10$) et le réactif doit être aussi concentré que possible (HCl ou $NaOH$, 5 à 10 fois normal).

Neutralisation d'acides et bases de force moyenne.

Les courbes peuvent présenter tous les types intermédiaires entre la neutralisation d'acides forts et celle d'acides très faibles. La concentration de la solution en examen aura aussi une influence sur la courbe de neutralisation d'un acide de force moyenne, car on sait que le degré de dissociation augmente avec la dilution. En solution infiniment diluée, les acides de force moyenne se comportent

$x = f(v)$, dont l'équation est donnée en combinant les relations 1, 2, 3 et 4, présente quelques particularités intéressantes (voir fig. 11).

Sa tangente à l'origine est $\frac{AK + BR}{K + R}$

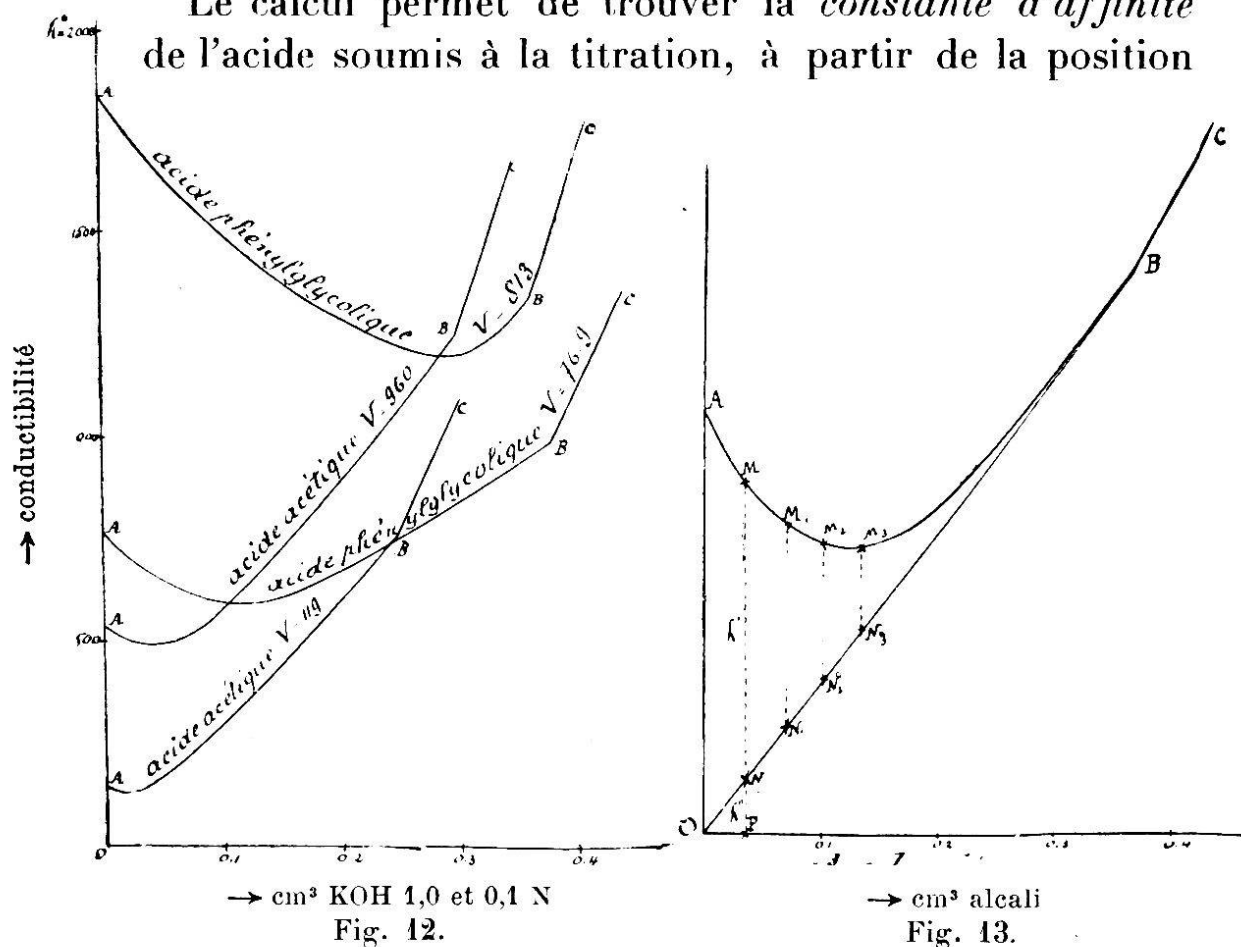
et son asymptote $x = Av + (B - A)R$

Il en résulte que l'asymptote et la tangente à l'origine passent par le point $(K + R, AK + BR)$.

Pour obtenir graphiquement l'abscisse du point R et par conséquent le dosage chimique cherché, il faudrait tracer la tangente à l'origine de la courbe ainsi que l'asymptote, et retrancher de l'abscisse de leur point de rencontre la longueur K . Comme cette valeur n'est généralement pas connue, on aura tendance à choisir le point final de réaction trop à droite, chaque fois que l'on titre un acide très faible dont le sel de soude est fortement hydrolysé.

comme des acides forts, étant alors entièrement dissociés, et leur courbe de neutralisation aura l'allure reproduite dans la fig. 8. En solution concentrée, les mêmes acides se comporteront comme des acides faibles (fig. 9). A une concentration intermédiaire, les courbes de neutralisation prennent l'allure reproduite dans la fig. 12, la fin de la saturation correspondant à l'abscisse des points B.

Le calcul permet de trouver la *constante d'affinité* de l'acide soumis à la titration, à partir de la position



Les courbes des acides dilués sont portées à une échelle dix fois plus grande.

du minimum de la courbe par exemple, mais cette opération ne trouve pas d'application dans l'analyse des vins. Il est par contre intéressant de mentionner une construction graphique (fig. 13) donnant approximativement la force de l'acide (concentration des ions H). La quantité de sel formé par la neutralisation est proportionnelle à la quantité d'alcali ajouté jusqu'en B, si le sel existe seul en solution.

En chaque point de la courbe, $M, M' M'',$ etc., la conductibilité est la somme des conductibilités de l'acide non encore saturé et du sel. Il est facile de prouver que les ordonnées $AO, MN, M_1N_1,$ etc., représentent, à peu de chose près, la conductibilité due à l'acide non saturé¹.

Le même raisonnement peut être fait pour les courbes de neutralisation d'une solution acide contenant d'autres électrolytes ne réagissant pas avec l'alcali de la titration.

Pour déterminer la concentration des ions H d'un acide, on mènera donc depuis B une tangente à la courbe, qui rencontrera l'axe des conductibilités en O. L'ordonnée OA est proportionnelle à la concentration en ions H cherchée².

Neutralisation de mélanges d'acides ou de bases.

La répartition d'une base entre deux acides se fait proportionnellement à leur degré de dissociation. Si l'on ajoute de la soude à un mélange d'acides de force très différente, comme l'acide chlorhydrique et le phénol, dont la dissociation est négligeable par rapport à celle de HCl, l'alcali neutralisera tout d'abord l'acide le plus fort. La courbe de neutralisation du mélange présentera un minimum correspondant à l'acide chlorhydrique, tandis que le dernier point d'inflexion indiquera la neutralisation du phénol.

Lorsque la force des deux acides est voisine, la position du minimum de la courbe de neutralisation ne fournit plus de renseignement exact. Le calcul permet de retrouver la proportion des différents acides soumis à la neutralisation, lorsque: 1^o il n'y a que deux ou trois acides dans le mélange en analyse, 2^o les forces de ces acides sont connues et qu'elles sont différentes.

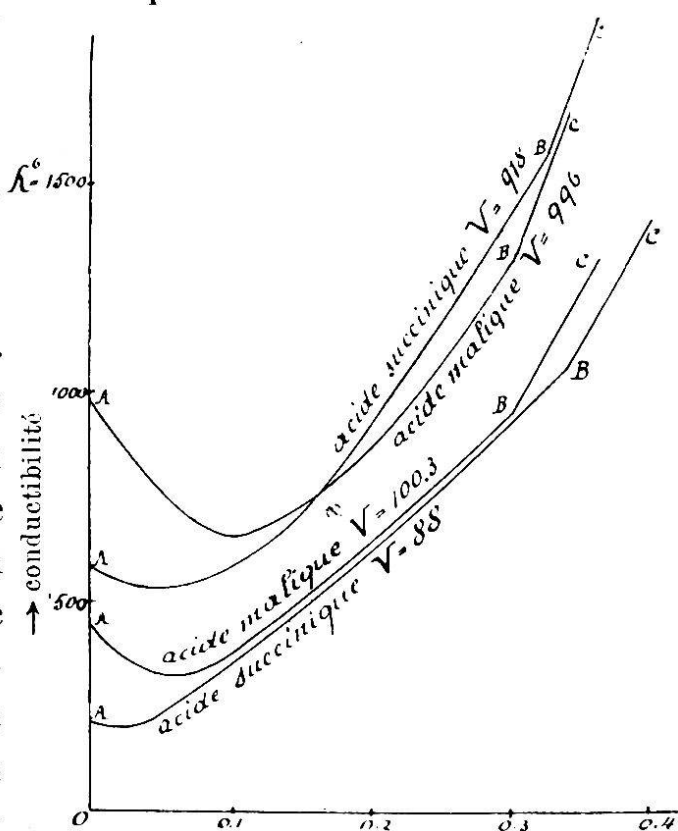
¹ Chez les acides relativement faibles.

² $OA = x_1 C_H + x_2 C_A$; C_H = concentration en ions gr. H par litre = C_A ; x_1 = conductibilité spécifique provoquée par 1 ion gr. d'H par litre = 0,34; x_2 = conductibilité spécifique provoquée par 1 ion gr. du radical acide A; varie de 0,04 à 0,025 suivant le poids mol. de l'acide.

Nous croyons inutile d'insister sur ces calculs, sans utilité dans l'analyse des vins. La seule application que nous ayons rencontrée concerne un mélange d'acide fort et d'acide faible, c'est-à-dire un cas très simple avec un minimum à la fin de la neutralisation de l'acide fort.

Neutralisation des acides bibasiques.

Les acides bibasiques se comportent comme des mélanges d'acides monobasiques. Lorsque les deux ions H sont fortement dissociés (H^2SO_4), on rentre dans le cas d'un mélange de deux acides forts. Ordinairement, l'un des groupes acides est beaucoup plus dissocié que l'autre ; l'acide se comporte alors comme un mélange d'un acide fort et d'un acide faible, mais la position du minimum de la courbe ne correspond à la neutralisation du groupe le plus fort que si la différence de dissociation entre les deux groupes COOH est considérable. Dans la plupart des cas, le minimum se produit avant la saturation du premier groupe acide (fig. 14) ; sa position est du reste variable avec la dilution.



→ cm³ KOH 1,0 et 0,1 N

Fig. 14.

Les courbes des acides dilués sont portées à une échelle dix fois plus grande.

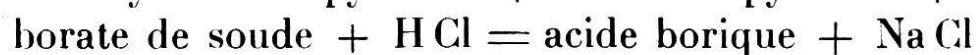
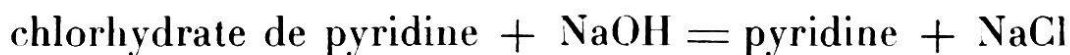
Chez les acides inorganiques, la différence de force de l'acide et des sels acides est généralement si grande (H^2SO_3 , H^3PO_4) que la courbe de neutralisation possède presque toujours un point de rebroussement après la saturation du

premier H. Chez les acides organiques polybasiques la différence de force est beaucoup moins grande.

Courbes de déplacement.

Un acide fort, introduit dans la solution d'un sel d'acide faible, déplace ce dernier de sa combinaison, comme une base forte met en liberté les bases faibles combinées. Ces réactions sont parmi les plus intéressantes que la méthode des conductibilités permet de suivre. Un grand nombre de dosages rigoureux deviennent possibles, qui ne pouvaient être effectués par les opérations gravimétriques ou volumétriques usuelles.

Le cas le plus simple est celui où la différence de force des acides ou des bases est considérable, comme dans les réactions :



La courbe de déplacement affecte alors la forme

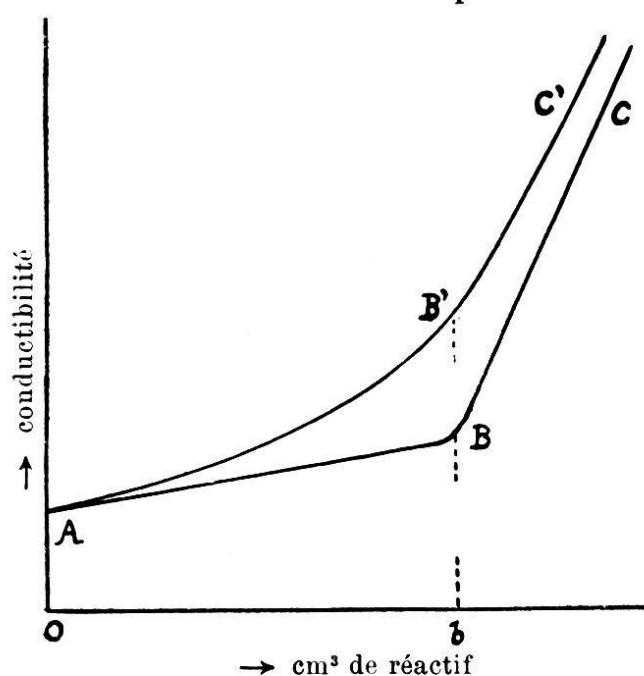


Fig. 15.

suivante (fig. 15). La droite AB est montante ou descendante suivant que la conductibilité ionique du radical acide faible est plus faible ou plus forte que celle du radical de l'acide fort, ou, s'il s'agit du déplacement d'un sel de base faible, que la conductibilité du radical de la base forte est plus grande ou plus petite.

Le segment AB est toujours descendant chez les courbes de déplacement de sels hydrolysés.

Lorsque la différence de force de l'acide réactif et de l'acide combiné est petite, la courbe devient continue (AB'C'). Le point final se trouve alors « sensiblement » à la rencontre d'une tangente menée depuis l'origine et de l'asymptote de B'C'. La solution exacte est donnée par le calcul de répartition d'une base entre deux acides, que nous ne reproduisons pas ici.

En pratique, les résultats seront d'autant plus précis que les segments AB et BC se rapprochent davantage de droites. Un artifice permet souvent de réaliser cette condition, lorsque l'acide combiné est un acide organique. On sait que dans les milieux fortement alcoolisés (plus de 50 % d'alcool) la dissociation des acides organiques diminue rapidement lorsque la concentration de l'alcool augmente ; la dissociation des acides forts, comme l'acide chlorhydrique, diminue aussi, mais plus lentement. Il en résulte que l'addition d'alcool exagère la différence de force entre l'acide organique combiné et l'acide minéral réactif et qu'une courbe, continue lorsque la titration est effectuée en solution aqueuse, possède une inflexion nette après l'addition d'une quantité suffisante d'alcool.

II^e PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Dosage de quelques éléments du vin par les courbes de précipitation.

Chlorures.

Les chlorures existent dans tous les vins, mais en quantité très variable, allant de quelques milligrammes à plusieurs décigrammes par litre. La statistique des vins, faite

dans divers pays, a permis d'établir des normes en ce qui concerne ces éléments. En Suisse, on considère comme suspect un vin contenant plus de 0,5 gr. de Cl par litre ; en France, on tolère 1 gr. de chlorure de sodium. Ces normes n'ont cependant rien d'absolu. Ainsi M. Bonjean¹ a constaté que certains vins algériens renfermaient des quantités exceptionnellement fortes de chlorures : 3 et même 4,5 gr. par litre.

Mais, en règle générale, lorsque l'analyse indique une teneur en Cl supérieure à 0,5 gr. ‰ il y a lieu de soupçonner une adjonction de chlorure de sodium. Dans certains pays, on ajoute encore du sel marin au vin pour lui donner plus de « brillant » et de saveur ou pour masquer un mouillage en augmentant le poids des cendres et de l'extrait sec. Cette sophistication, qui tend maintenant à disparaître, est du reste facilement décelée par l'analyse.

La détermination volumétrique des chlorures est rapide, mais elle manque de précision lorsque la quantité de sels à doser est faible, aussi lui préfère-t-on la détermination gravimétrique, plus exacte, bien que longue et délicate. On l'effectue généralement sur les cendres du vin, et la difficulté consiste précisément à éviter toute perte de chlorures pendant la calcination.

Le dosage par la méthode des conductibilités est très rapide et précis. C'est un des plus simples, et nous ne pouvons que le recommander aux débutants qui veulent se familiariser avec la volumétrie physico-chimique.

Le réactif — une solution normale de nitrate d'argent —, additionné directement au vin, précipite seulement les chlorures. Les autres éléments du vin susceptibles d'entrer en combinaison avec le nitrate d'argent (phosphates, succinates, etc.), ne précipitent qu'en solution neutre ou fortement alcoolisée.

¹ *Bull. Soc. chim. Fr.* 19, 719.

Le principe même de ce dosage ayant déjà été indiqué précédemment (p. 143), il n'y a pas lieu d'y revenir.

La courbe de précipitation a toujours l'allure représentée par la fig. 16. Les deux portions AB et BC sont des droites parfaites, en sorte que le point d'inflexion B, caractéristique de la fin de la précipitation du chlorure d'argent, est déterminé avec une grande précision.

Voici, à titre d'exemple, les résultats qui ont été obtenus en répétant quatre fois le dosage des chlorures dans un même vin : 0,124, 0,126, 0,125, 0,124 grammes de Cl par litre. L'écart entre les valeurs extrêmes est de 2 mgr. par litre, ce qui représente l'erreur maximum que l'on puisse commettre.

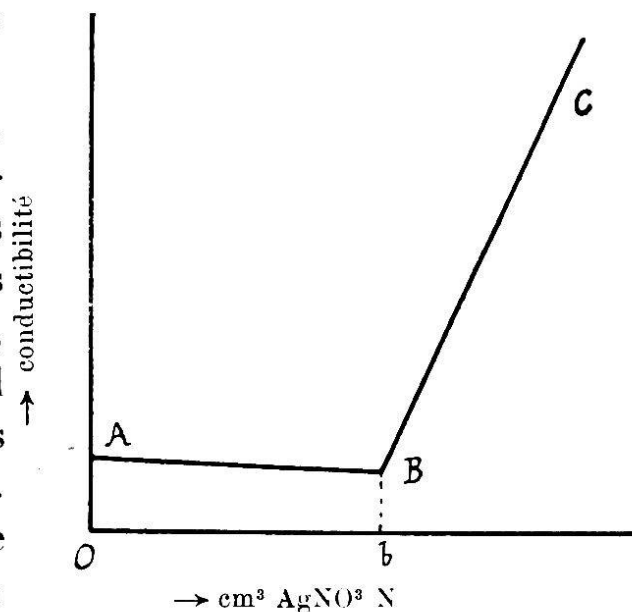


Fig. 16.

Comparée à la méthode de dosage gravimétrique — la seule qui permette d'obtenir par voie chimique les chlorures du vin avec précision — la méthode par conductibilités est de beaucoup la plus avantageuse, car elle réalise une économie de temps très appréciable. En outre le dosage physico-chimique étant un dosage direct, on évite tous les inconvénients de la calcination de l'extrait.

Lorsque le vin contient de faibles traces de chlorures, la détermination gravimétrique exige au moins 100 à 150 cm³ de liquide, alors que le dosage par conductibilités peut être effectué sur un volume de 30 à 50 cm³.

Sulfates.

L'acide sulfurique est à la fois un constituant normal du vin et un produit d'addition; celui qui provient du jus

de raisin est généralement en quantité plus grande chez les vins rouges que chez les blancs, variant du reste avec le plant et le sol producteurs. La plus grande partie de l'acide sulfurique tire son origine des traitements auxquels on soumet le vin dans le but de l'améliorer ou de le conserver. C'est en premier lieu le *sulfitage*, par l'acide sulfureux ou les bisulfites alcalins, procédé très ancien, autorisé dans la plupart des pays.

Sous l'action de l'oxygène de l'air, l'acide sulfureux et les bisulfites s'oxydent à la longue et se transforment peu à peu en sulfates neutres. La richesse d'un vin en sulfates — et jusqu'à un certain point son acidité — dépend ainsi dans une forte mesure des traitements à l'acide sulfureux qu'il a subis.

Une autre pratique qui a pour effet d'introduire de l'acide sulfurique dans les vins est le *plâtrage*, c'est-à-dire l'addition de plâtre dans les cuves de fermentation. Ce procédé, qui contribue à clarifier le vin et à dissoudre des matières colorantes de la pulpe, est employé depuis fort longtemps; il tend aujourd'hui à être abandonné, sauf dans certains pays chauds.

Les lois édictées par les différents pays fixent généralement à 2 gr. (de K^2SO_4) par litre la quantité maximum de sulfates qu'un vin marchand peut contenir; c'est pourquoi l'analyse soignée d'un vin comporte toujours le dosage des sulfates. Ce dosage peut se faire volumétriquement, par une liqueur titrée de chlorure de baryum, ou gravimétriquement, par pesée du sulfate de baryum. Le procédé volumétrique — qu'on trouve décrit dans tous les manuels d'analyse des vins — est rapide mais ne donne le poids des sulfates qu'avec une approximation de 0,1 à 0,15 gr. par litre. Le dosage gravimétrique peut s'effectuer soit sur les cendres, qu'on fait bouillir pendant un instant avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, soit sur le vin directement. Dans ce dernier cas, il est rare que plusieurs analy-

ses de contrôle fournissent des résultats strictement concordants, surtout quand la quantité de sulfate mise en œuvre est faible. Le précipité de BaSO_4 est toujours plus ou moins adsorbant, même en milieu acide; il entraîne des tannins et des matières colorantes qui sont calcinés avec le précipité et lui donnent une couleur grise; il adsorbe aussi des sels (alumine, chaux) qui ne sont éliminés que par un lavage prolongé, dissolvant un peu du précipité.

Le dosage des sulfates par les conductibilités électriques est, comme le précédent, un des plus précis que l'on puisse effectuer par cette méthode. La précipitation de BaSO_4 , PbSO_4 , SrSO_4 , en solution légèrement alcoolisée, conduit à des courbes régulières dont le point d'inflexion correspond exactement à la fin de la réaction.

Appliquée au dosage des sulfates du vin, la méthode n'offre pas non plus de difficulté. Pour que la réaction de précipitation des sulfates ne change pas l'acidité du milieu, il faut que le réactif soit le sel d'un acide aussi fort que l'acide sulfurique: un chlorure par exemple. La courbe de précipitation par le chlorure de baryum est formée, comme la théorie le prévoit, de deux droites parfaites, mais l'angle sous lequel celles-ci se coupent est obtus.

On peut exagérer beaucoup cet angle en précipitant les sulfates par la baryte, aussi préférons-nous ce réactif, bien qu'il donne lieu à deux réactions et que le point d'inflexion soit ainsi déterminé par la rencontre de deux courbes.

Les réactions qui se passent sont:



en appelant Ac le radical négatif des acides du vin neutralisés par la potasse mise en liberté.

La chute de conductibilité de A en B (fig. 17) correspond à la disparition des ions SO_4 . A partir de B la courbe de neutralisation est montante, car on introduit dans le

vin des sels de baryum plus conducteurs (dissociés) que les acides qui leur ont donné naissance (acides tartrique, malique, etc.).

L'incurvation de la partie AB, que l'on observe souvent,

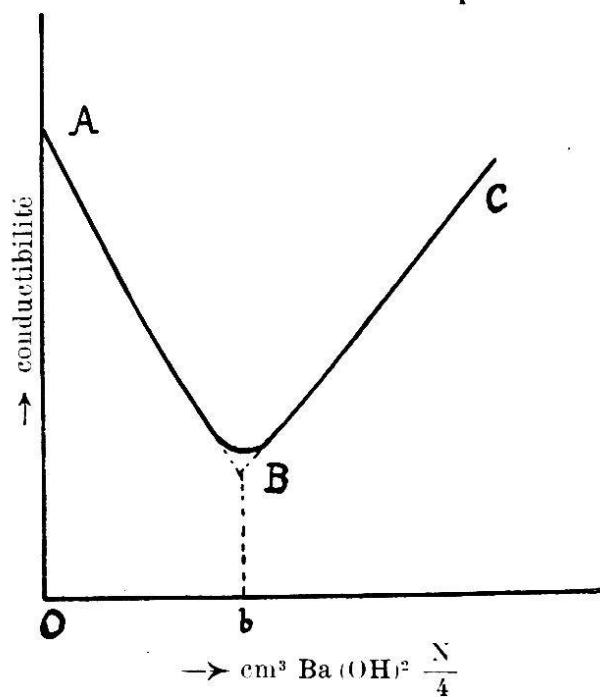


Fig. 17.

est d'autant plus marquée que le vin est plus acide ; son interprétation est donnée dans le chapitre suivant (voir p. 207).

Deux autres facteurs influencent encore la forme de la courbe au voisinage de l'inflexion B : ce sont la solubilité du sulfate de baryum qui n'est alors pas négligeable (p. 147) et, quelquefois, l'adsorption des sels de calcium et d'aluminium qui existent

toujours en faibles quantités dans le vin.

Quoi qu'il en soit, l'expérience a montré que le point final de la précipitation des sulfates est indiqué, avec une précision très suffisante, par la rencontre des parties faiblement incurvées de la courbe de précipitation, prolongées de sentiment. On pourrait, à la rigueur, augmenter encore la netteté de l'inflexion en ajoutant au vin le 20 % environ de son volume d'alcool — de façon à éviter la précipitation du tartrate de baryum —, mais ce mode de faire n'est guère avantageux puisque le dosage des sulfates s'effectue simultanément avec la détermination des matières minérales et celle des acidités du vin (voir p. 278), et que la méthode, telle que nous venons de la décrire, fournit des résultats suffisamment précis. Les vérifications auxquelles on a procédé dans divers laboratoires ne laissent aucun doute à ce sujet.

Nous reproduisons, dans le tableau suivant, un certain

nombre de dosages comparatifs effectués par les deux méthodes gravimétrique et physico-chimique.

Sulfates, en grammes de K^2SO_4		Ecart.	Sulfates, en grammes de K^2SO_4		Ecart.
Gravimétrie	Conductibilités		Gravimétrie	Conductibilités	
0.48	0.49	0.01	2.09	2.09	0.00
0.63	0.62	0.01	2.56	2.51	0.05
0.61	0.60	0.01	1.40	1.31	0.09
0.53	0.51	0.02	0.73	0.62	0.11
0.43	0.42	0.01	0.67	0.61	0.06
2.48	2.46	0.02	0.94	0.95	0.01
0.49 ¹	0.48	0.01	1.28	1.20	0.08
0.45	0.44	0.01	1.06	1.00	0.06
0.66	0.62	0.04	1.29	1.30	0.01
0.48	0.50	0.02	0.70	0.67	0.03
0.59	0.60	0.01	0.37	0.38	0.01
0.45	0.45	0.00	0.89	0.78	0.11
0.39	0.45	0.06	0.47	0.37	0.10
0.25	0.22	0.03	0.53	0.49	0.04
0.15	0.12	0.03	0.38	0.26	0.12
0.63	0.63	0.00	0.78	0.73	0.05
0.28	0.35	0.07	1.64	1.65	0.01
0.48 ²	0.47	0.01	0.95	0.96	0.01
0.53	0.51	0.02	0.70	0.69	0.01

La concordance des chiffres est presque toujours remarquable, même s'il s'agit de vins contenant de très petites quantités de sulfates. Les écarts observés sont de l'ordre de grandeur des erreurs gravimétriques.

Un autre point à relever est le fait que le dosage des sulfates par conductibilités conduit à des résultats strictement comparables, ce qui n'est pas toujours le cas du dosage gravimétrique. En répétant quatre fois le dosage physico-chimique des sulfates dans un même vin, nous avons obtenu les résultats suivants :

¹ Dosages gravimétriques provenant du service de la répression des fraudes, à Paris.

² Analyses effectuées au laboratoire du service sanitaire fédéral, à Berne.

I	0,66 gr.	$\frac{0}{100}$	K^2SO^4
II	0,66	»	»
III	0,65	»	»
IV	0,66	»	»

En résumé, le dosage physico-chimique des sulfates du vin par la baryte $\frac{\text{N}}{4}$ remplace avantageusement le dosage gravimétrique. Il fournit des résultats tout aussi exacts et réalise une économie de temps considérable : la titration par conductibilités exige quelques minutes.

Phosphates minéraux.

Le phosphore, qu'on retrouve dans tous les vins, provient de combinaisons bien différentes. Une faible partie est fixée dans des molécules organiques, tandis que le reste existe à l'état de sels oxygénés minéraux.

L'existence de combinaisons phosphorées dans le vin a été prouvée et est universellement admise, mais on n'est pas certain que le phosphore organique provienne de la lécithine, comme certains auteurs l'admettent¹, des phospho-glycérates² ou d'autres composés encore³. D'après les recherches de P. Carles, le phosphore organique représenterait le dixième environ du phosphore total.

Une méthode de dosage de ce constituant du vin est basée sur la solubilité des substances organiques phosphorées dans des mélanges d'alcool et d'éther et l'insolubilité des phosphates minéraux dans les mêmes milieux. Les résultats seront trop faibles si toutes les combinaisons phosphorées ne sont pas solubles dans ces mélanges éthéro-alcooliques. Un autre procédé de dosage consisterait à dé-

¹ J. Weirich et G. Ortlieb, *Chem.-Zeit.*, 1904, 28, 153; A. Funaro et J. Barboni, *Staz. sperim. agr. ital.*, 37, 881; Plancher et Manaresi, *Gaz. chim. ital.*, 36, II, 481; F. Muraro, *Gaz. chim. ital.*, 35, I, 314.

² P. Carles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 962.

³ A. Funaro et A. Rastelli, *Staz. sperim. agrar. ital.*, 39, 35.

duire du phosphore total, trouvé dans les cendres du vin, le phosphore des phosphates minéraux.

Ces analyses ne se font pour ainsi dire jamais dans la pratique; elles sont trop longues et, au surplus, manquent de précision.

La majeure partie du phosphore du vin est constituée par les phosphates minéraux et principalement par les orthophosphates. L'analyse chimique n'a pu déterminer, jusqu'à présent, si d'autres acides phosphoriques n'existent pas à côté de l'orthophosphorique, qui a seul été identifié par quelques réactions caractéristiques. Cet acide tribasique fonctionne comme un acide fort par un de ces hydrogènes substituables, et comme acide très faible par les deux derniers hydrogènes; il existera donc partiellement salifié dans le vin, à l'état d'orthophosphates primaires.

Le dosage des phosphates minéraux du vin est aussi peu fréquent et aussi difficile que celui du phosphore organique. On l'obtient par la différence P. total — P. organique, ou par la méthode de Carles, basée sur la précipitation des phosphates minéraux par la liqueur citromagnésienne. Le phosphore du précipité est titré par le nitrate d'urane.

La seule détermination courante est celle du phosphore total; elle s'effectue sur les cendres et les résultats sont exprimés en gr. de P^2O^5 par litre. On dissout les matières minérales dans de l'acide azotique dilué, on précipite comme phospho-molybdate d'ammoniaque, on filtre, lave, redissout le précipité dans l'ammoniaque, puis précipite à nouveau comme phosphate ammoniaco-magnésien qu'on calcine et pèse.

Nous nous sommes proposé de titrer les phosphates minéraux du vin par une courbe de précipitation et y sommes arrivés après des recherches très longues. L'intérêt que présente ce dosage est considérable, car les phosphates minéraux faussent les dosages de plusieurs autres éléments du vin, en particulier ceux de l'alcalinité des cendres et de

l'alcalinité totale. Il est absolument nécessaire de connaître la teneur d'un vin en orthophosphates si l'on veut effectuer ces dernières analyses avec exactitude.

Presque tous les orthophosphates des métaux du premier, deuxième, troisième et quatrième groupes sont insolubles en milieu neutre ou alcalin et solubles en milieu acide. Dans l'eau alcoolisée, l'insolubilité de ces composés est encore beaucoup plus grande et telle qu'on pouvait espérer obtenir une bonne courbe de précipitation. Nous avons essayé les titrations avec les sels d'argent, de plomb, de baryum, de lanthane, etc., comme réactifs, en milieu légèrement acide ou neutre et en variant les concentrations de l'alcool. Alors que les résultats des titrations sont excellents, tant qu'il s'agit de doser les phosphates dans une solution qui ne contient pas de sels étrangers réagissant avec les métaux lourds, l'application de la méthode au vin conduit à des courbes difficiles à interpréter et sans une grande valeur pratique. Il y a toujours précipitation simultanée de plusieurs constituants du vin.

La titration par un sel de baryum, en milieu neutre et alcoolique, donne une courbe dont le point d'inflexion final correspond à la somme sulfates + phosphates + tartrates + une partie des succinates, malates et tannates. Il n'y a pas d'inflexion suffisamment nette à la fin de la précipitation des phosphates et des sulfates.

Les titrations avec les sels d'argent, de plomb ou de lanthane, conduisent à des résultats à peu près identiques.

Dans tous ces cas, on pourrait obtenir les phosphates en déduisant de la quantité de réactif nécessaire pour précipiter l'ensemble des sels insolubles, celle qui a servi à précipiter les substances autres que les phosphates. Mais ces dosages par différence sont moins précis que les dosages directs, et nous avons dû les abandonner.

En volumétrie, on dose généralement l'acide phosphorique au moyen d'une solution de nitrate ou d'acétate

d'uranyle de titre connu. La réaction s'effectue à chaud et en présence d'un excès d'acétate de sodium et d'acide acétique; la fin en est indiquée par des essais à la touche sur des gouttelettes de ferrocyanure de potassium, qui se colorent en brun dès que la solution renferme un léger excès de sel d'uranyle.

Cette titration volumétrique, qui a l'avantage de la rapidité et de la simplicité, a été proposée pour doser le P^2O^5 total dans les cendres du vin, mais les résultats qu'elle fournit sont moins précis que ceux que l'on obtient par gravimétrie.

Il est en particulier assez difficile de saisir très nettement la fin de la réaction, ce qui explique pourquoi on lui préfère généralement le dosage par pesée, plus sûr quoique plus long. La critique de cette méthode à l'acétate d'uranyle a du reste été faite par divers auteurs.

Nous avons cherché à doser directement dans le vin les phosphates minéraux, au moyen de la courbe de précipitation du phosphate d'uranyle. De tous les éléments du vin les orthophosphates — et, éventuellement, les métaphosphates s'ils existent — sont les seuls qui donnent avec les sels d'uranyle un composé insoluble. Les acides organiques, dans la proportion où ils sont contenus dans le vin, ne donnent pas de précipité avec ce réactif.

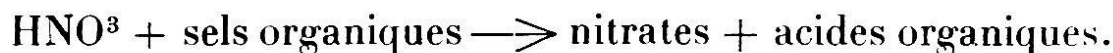
Dans la titration volumétrique ordinaire, on peut utiliser indifféremment l'acétate ou le nitrate d'uranyle. Par la méthode des conductibilités, l'emploi du nitrate, non hydrolysé, est indiqué.

Lorsqu'on ajoute à un vin une solution de nitrate d'uranyle de titre connu, les phosphates qui y sont contenus sont précipités d'après la réaction classique



Mais il se passe au même instant une autre réaction. L'acide nitrique ne peut exister à l'état libre en présence de sels

organiques; il va donc déplacer les acides organiques de leurs combinaisons suivant le schéma



On a simultanément une précipitation et un déplacement.

La réaction, rapide à chaud, se fait très lentement à la température ordinaire. Il y aurait avantage à effectuer les titrations à une température élevée, mais cela ne peut se faire par les conductibilités sans compliquer singulièrement la méthode.

Les courbes de précipitation des phosphates, obtenues en ajoutant directement le nitrate d'uranyle au vin, sont peu nettes et l'inflexion en est bien mal marquée. Les résultats ne sont pas meilleurs lorsqu'on attend quelques minutes entre chaque addition de réactif. La lenteur de la précipitation est telle — du moins chez les vins renfermant peu de phosphates — que la méthode fournit tout au plus un dosage approximatif du P^2O^5 minéral.

On peut toutefois augmenter très sensiblement la vitesse de la réaction en utilisant la propriété du phosphate d'uranyle d'être moins soluble dans les milieux alcooliques que

dans les milieux aqueux. Lorsqu'on effectue la titration des phosphates d'un vin additionné d'alcool, la courbe de précipitation devient de plus en plus nette, avec un point d'inflexion d'autant mieux marqué que la proportion d'alcool augmente.

L'expérience a montré qu'il convenait d'ajouter au vin les $\frac{4}{5}$ de son volume d'alcool.

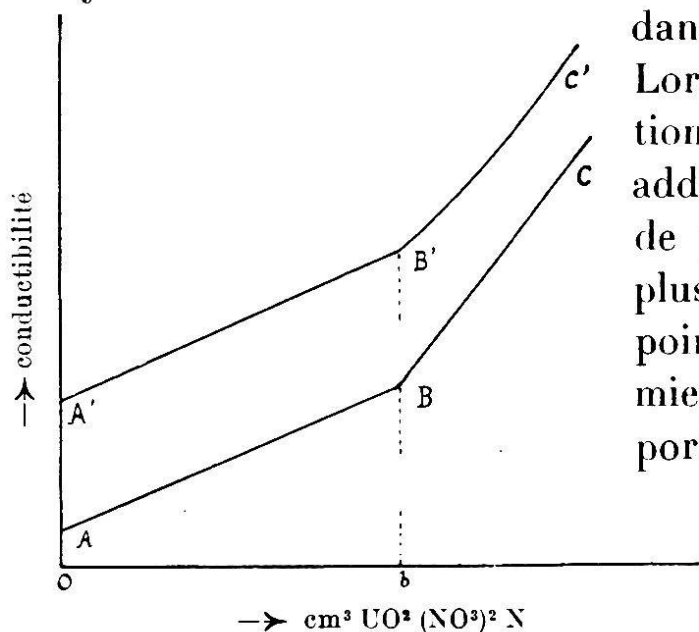


Fig. 18.

La première partie AB de la courbe (fig. 18), qui est rectiligne, correspond donc à la fin de la précipitation du

phosphate d'uranyle. L'allure qu'affecte la courbe après le point B est due à un déplacement autre que celui dont nous avons parlé plus haut. L'acide nitrique du nitrate d'uranyle déplace les acides organiques de leurs combinaisons, et il y a formation successive d'acétate, de lactate, de succinate, de malate et de tartrate d'uranyle solubles :
 nitrate d'uranyle + sels organiques \longrightarrow nitrates + sels organiques d'uranyle.

La forme plus ou moins incurvée de BC dépend donc de la composition du vin.

Même en présence d'alcool, la précipitation du phosphate d'uranyle n'est pas instantanée, et il faut encore attendre quelques minutes après chaque addition de réactif, faute de quoi les titrations seraient moins bonnes.

Pour nous rendre compte de l'exactitude de la méthode, nous avons répété les déterminations de phosphates pour deux vins à teneurs en P^2O^5 différentes, en suivant le mode opératoire décrit à la page 268. Les résultats ont été les suivants :

	Vin blanc (P^2O^5 total = 0.32)		Vin rouge (P^2O^5 total = 0.48)	
	cm ³ UO ₂ (NO ₃) ₂ N ⁰ /100	gr. P ² O ⁵ 0/100	cm ³ UO ₂ (NO ₃) ₂ N ⁰ /100	gr. P ² O ⁵ 0/100
1 ^{er} essai.	8.0	0.28	12.1	0.43
2 ^e »	8.1	0.28	12.4	0.44
3 ^e »	8.0	0.28	12.2	0.43

La comparaison de ces chiffres montre que la sensibilité du dosage par conductibilités des phosphates minéraux dans le vin ne laisse rien à désirer. On peut déterminer cet élément à quelques pour cent près, c'est-à-dire avec une précision de 1 ou 2 centigrammes par litre, ce qui est l'ordre de grandeur des erreurs de la gravimétrie.

Remarquons en terminant que le dosage du phosphore minéral conduit à celui du phosphore organique :

$$P \text{ organique} = P \text{ total} - P \text{ minéral}$$

Il est évident qu'on ne peut pas prétendre à un dosage

rigoureux des substances phosphorées du vin. Celles-ci existent à l'état de traces et sont obtenues par différence entre deux dosages dont chacun comporte déjà une erreur, très petite il est vrai, mais qui n'en existe pas moins. En outre, il n'est pas prouvé que tout le phosphore organique se retrouve dans les cendres après calcination. Certains auteurs prétendent au contraire que quelques-unes des combinaisons phosphorées, telle la lécithine, sont volatiles et disparaissent lorsqu'on chauffe le vin au-dessus de 50°.

Quoi qu'il en soit, la différence entre le P²O⁵ total dosé dans les cendres par gravimétrie et le P²O⁵ minéral dosé dans le vin par conductibilités, fournit un résultat analytique intéressant qu'on pourra peut-être utiliser un jour ou l'autre. Le tableau suivant contient quelques-uns de ces dosages comparatifs effectués sur plusieurs vins d'origines et de natures différentes.

	P ² O ⁵ minéral (en gr. par litre) Conductibilités.	P ² O ⁵ total (en gr. par litre) Gravimétrie.	Diff.
Vin rouge italien . . .	0.16	0.18	0.02
Vin rouge français . . .	0.23	0.28	0.05
Vin rouge vaudois . . .	0.28	0.32	0.04
Vin blanc » . . .	0.31	0.34	0.03
Vin blanc » . . .	0.32	0.36	0.04
Vin rouge » . . .	0.37	0.39	0.02
Vin rouge » . . .	0.43	0.48	0.05

La différence entre le phosphore total et le phosphore minéral varie de 0,02 à 0,05 chez les quelques vins que nous avons examinés. Ces résultats confirment les conclusions que M. Carles a tirées de ses dosages de phosphates minéraux et organiques.

Chaux.

La détermination de la chaux dans le vin n'est pas une opération courante ; elle est, d'une part, toujours extrê-

mement longue et délicate, puisqu'elle comporte une calcination et un dosage gravimétrique, et, d'autre part, elle ne présente pas, au point de vue analytique, une grande importance. Il y a cependant certains cas où le chimiste a intérêt à doser cet élément avec précision ; c'est, par exemple, lorsqu'il soupçonne une addition de craie au vin, qui a pour but, comme on le sait, de le désacidifier ; ou encore dans le cas de mouillage avec une eau calcaire qui aurait modifié la proportion des matières minérales dans les cendres.

Nous avons cherché une méthode de dosage de la chaux dans le vin par les conductibilités électriques, en précipitant cet élément sous la forme d'oxalate de calcium. Mais la titration ne peut pas se faire ici sur le vin directement, parce que la précipitation de l'oxalate de calcium n'est pas instantanée et que la présence des autres sels conducteurs gêne les titrations en rendant peu sensibles les variations de la conductibilité électrique, provoquées par l'addition d'oxalate de sodium. Le point d'inflexion de la courbe de précipitation est si peu marqué que les erreurs d'expériences deviennent considérables.

On peut aisément tourner la difficulté en séparant tout d'abord la chaux des autres électrolytes du vin. On utilise pour cela la propriété du sulfate de calcium d'être pratiquement insoluble dans une solution renfermant environ 70 % d'alcool. Le vin est additionné d'un peu d'acide sulfurique et d'alcool ; le précipité de sulfate de calcium — qui se forme au bout de deux heures — est filtré, puis repris par l'eau, et c'est dans cette solution aqueuse, débarrassée de sels étrangers, que l'on titre la chaux par conductibilités avec le réactif oxalate de sodium N. La réaction qui se passe est la suivante :



La courbe de précipitation de l'oxalate de calcium, représentée par la fig. 19, est alors suffisamment nette et

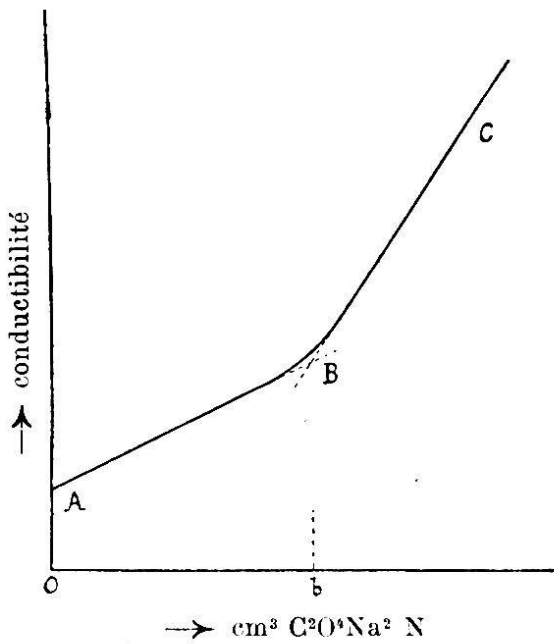


Fig. 49.

permet une détermination à la précision de 0,01 à 0,02 gr. par litre.

Pour contrôler la méthode, nous avons ajouté à un vin des quantités pesées de carbonate de chaux et déterminé la courbe après chaque addition. Les résultats sont consignés ci-dessous.

CaO, en gr. par litre.

	Observé.	Théorique.
Vin	0.14	0.14
Vin + 0.100 gr. CaCO_3	0.188	0.196
Vin + 0.200 » » »	0.260	0.252

Le tableau suivant contient les résultats comparatifs de quelques dosages de chaux dans le vin, effectués par gravimétrie et par conductibilités.

CaO, en gr. par litre.

Conductibilités.	Gravimétrie.	Ecart.
0.09	0.10	0.01
0.10	0.09	0.01
0.11	0.11	0.00
0.12	0.13	0.01
0.12	0.13	0.01
0.13	0.14	0.01
0.14	0.12	0.02
0.14	0.13	0.01
0.16	0.15	0.01
0.16	0.15	0.01
0.17	0.17	0.00
0.18	0.19	0.01
0.19	0.18	0.01
0.20	0.19	0.01

Les résultats sont en général très concordants. Chaque fois que nous avons observé des divergences appréciables, la répétition de l'analyse a montré que l'erreur était due à l'opération gravimétrique, toujours assez délicate.

Par analyse gravimétrique¹, la présence des phosphates du vin nécessite la précipitation de la chaux, sous forme d'oxalate, en milieu acide, ce qui est particulièrement défavorable, surtout si l'on songe que la quantité de substance à doser est toujours très faible. Cela explique les écarts, parfois assez considérables, qu'on observe quelquefois entre deux opérations gravimétriques.

En revanche, le dosage de la chaux dans le vin par la méthode des conductibilités électriques conduit à des valeurs strictement comparables. Il offre en outre l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le dosage chimique.

Il est probable que l'on pourra encore simplifier par la suite ce dosage physico-chimique; nous étudions en ce moment une méthode de dosage plus rapide qui consiste à titrer non pas la chaux mais le sulfate non utilisé :

On ajoute au vin de l'alcool et, au besoin, quelques cm³ d'une solution titrée d'un sulfate, on mélange, laisse déposer le sulfate de calcium et on titre l'excès de sulfate non utilisé par un sel de baryum. La quantité de sulfate disparue est théoriquement égale à la quantité de chaux dissoute dans le vin.

Magnésie.

Le dosage de la magnésie dans le vin est aussi peu fréquent que celui de la chaux. L'avantage que présente la

¹ On évapore et calcine au moins 200 cm³ de vin; on reprend les cendres à chaud par un peu d'acide chlorhydrique dilué; on neutralise l'excès d'acide libre par quelques gouttes d'ammoniaque, en évitant la formation du précipité des phosphates; on neutralise les dernières traces d'acide fort par de l'acétate de sodium — ce qui a pour effet de mettre de l'acide acétique en liberté — et on précipite enfin la chaux par un excès d'oxalate d'ammoniaque.

connaissance de cet élément pour l'appréciation d'un vin est loin de compenser la perte de temps et le sacrifice de 150 à 200 cm³ de liquide que cette opération nécessite. Ce dosage s'impose seulement dans les cas très rares où, les cendres existant en quantité anormale, on doit procéder à une analyse minutieuse des matières minérales.

Lorsqu'on fait l'analyse des vins par la méthode des conductibilités, la détermination de la magnésie présente au contraire une assez grande importance, car cette base faible est déplacée de ses combinaisons par les bases plus fortes, telles que la soude caustique ou la baryte, et influence les titrations de l'acidité totale du vin. La quantité de magnésie contenue normalement dans le vin est en effet loin d'être négligeable ; elle varie de 0,2 à 0,4 gr. par litre.

Nous étudions actuellement un procédé de dosage basé sur la précipitation simultanée de la chaux et de la magnésie par l'oxalate de sodium. L'addition d'un excès de ce réactif, exactement mesuré, à une solution neutre et alcoolisée contenant des sels de chaux et de magnésie précipite un mélange des deux oxalates. On peut alors doser la somme CaO + MgO par deux méthodes : 1° en titrant en retour par un sel de calcium, avec les conductibilités comme indicateur, l'oxalate de sodium non utilisé ; 2° en filtrant le précipité d'oxalates qui est calciné et pesé.

La première méthode est la plus rapide ; nous l'avons appliquée avec succès au dosage de la magnésie dans les eaux. Dans les deux méthodes on obtient la magnésie comme différence, après avoir dosé la chaux par le procédé qui vient d'être décrit.

L'application de ce dosage au vin n'a été faite que dans quelques cas isolés, et nous nous réservons de revenir sur le mode opératoire.

Acide tartrique total.

De tous les acides du vin, l'acide tartrique est certaine-

ment le plus important. Il forme à lui seul, chez les vins normaux, le 30 à 50 % — et quelquefois davantage — de l'ensemble de l'acidité fixe, libre et combinée, laquelle comprend, outre l'acide tartrique, les acides lactique, malique et succinique. La proportion de ces acides dans les vins est très variable, elle dépend d'une série de facteurs : degré de maturation du raisin, exposition du sol, fermentations, etc., qu'il n'y a pas lieu d'examiner ici. En ce qui concerne plus particulièrement l'acide tartrique, les nombreuses analyses faites dans divers pays montrent que les vins en contiennent généralement de 1,5 gr. à 5 gr. par litre.

L'acide tartrique se trouve dans le vin partiellement neutralisé : une partie est à l'état libre, l'autre forme, avec les bases que ce liquide contient en dissolution, des bitartrates. On a longtemps cherché à doser séparément les acides tartriques libre et combiné ; les méthodes proposées dans ce but sont nombreuses, mais aucune n'a permis d'atteindre le résultat désiré, car elles reposent sur des hypothèses qui ne sont plus conciliables avec les théories actuelles.

En effet, la plupart de ces méthodes admettent que toutes les bases constituant l'alcalinité du vin sont combinées à l'acide tartrique, à l'exclusion des autres acides organiques qui se trouveraient ainsi à l'état libre. Or la loi des équilibres chimiques enseigne qu'au contraire les bases du vin se répartissent sur les différents acides proportionnellement : 1° à leur force, 2° à leur concentration moléculaire. Il y a donc présence simultanée d'acides tartrique, malique, succinique, lactique, acétique, etc., et de tartrates, malates, succinates, lactates, acétates. Cependant, l'acide tartrique étant plus fort que les autres acides du vin, c'est lui qui est le plus salifié.

Il en résulte que l'analyse chimique ne permet pas de déterminer séparément l'acide tartrique libre et les bitar-

trates. La critique des méthodes qui devaient effectuer ces séparations a été faite souvent¹. On sait, par exemple, que le dosage du tartre — basé sur la cristallisation de cet élément — nécessite une modification profonde du milieu, soit par addition d'alcool ou d'éther, soit par concentration ; il ne donnera donc pas le tartrate acide de potassium existant réellement dans le vin, mais bien celui qui a pris naissance au cours de la manipulation chimique. C'est pour cette raison que les divers modes opératoires qu'on a proposés pour doser cet élément ne conduisent pas à des résultats concordants, chacun d'eux donnant le tartre dans le milieu où s'opère la cristallisation. Ces dosages sont donc conventionnels et n'ont pas de signification chimique précise.

Le calcul seul permet de déterminer dans quelle proportion l'acide tartrique est neutralisé dans le vin. Il faut, pour l'effectuer, connaître : 1° la concentration moléculaire de l'acide tartrique total, 2° la concentration des ions H (voir p. 204). Une autre méthode de dosage par le calcul, dont le détail est donné dans un travail de A. Quartaroli², présente un intérêt plutôt théorique, car elle nécessite au préalable le dosage toujours long et incertain des différents acides organiques du vin et de l'alcalinité.

Le dosage de l'acide tartrique libre à côté du combiné a été introduit en chimie analytique, semble-t-il, pour déceler une addition éventuelle d'acide tartrique au vin. Mais sitôt que cet acide est ajouté au vin, il se neutralise partiellement en bitartrate et met en liberté une quantité correspondante des acides plus faibles : malique, succinique, lactique, acétique, etc. Il n'y a donc pas même d'intérêt pratique à connaître la teneur d'un vin en acide tartrique libre.

¹ En particulier par C. v. der Heide et W.-I. Baragiola, *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1910, 1036.

² *Staz. sperim. agr. ital.*, 1907, 40, 321.

Seule la détermination de l'acide tartrique total du vin possède une signification analytique précise ; elle est obligatoire dans plusieurs pays et tend à remplacer partout la détermination des acides tartriques libre et combiné.

Le dosage de l'acide tartrique total dans le vin a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux ; c'est dire qu'aucune des méthodes proposées n'est parfaite. Celles-ci reposent toutes sur l'une ou l'autre des propriétés suivantes : 1° l'insolubilité relative de quelques tartrates neutres et de bitartrates, 2° le pouvoir réducteur de cet acide vis-à-vis de certains oxydants tels que le permanganate de potassium, 3° le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique.

Méthodes par précipitation. Les réactifs qui ont été proposés pour le dosage de l'acide tartrique total sont des sels de potassium, baryum, calcium, magnésium, bismuth, zinc, plomb, etc. ; leur addition au vin peut entraîner une précipitation incomplète de l'acide tartrique ou, au contraire, la précipitation simultanée d'une partie ou même de la totalité des acides malique, succinique, tannique, sulfurique et phosphorique. Si l'élimination préalable des acides minéraux est toujours facile, il n'en est pas de même de celle des acides organiques. Les propriétés chimiques de ces corps sont trop voisines, et les solubilités de leurs sels dans l'eau trop peu différentes, pour qu'on puisse les séparer facilement.

Le principe des méthodes de dosage de l'acide tartrique par précipitation consistera donc à augmenter artificiellement la différence de solubilité des tartrates, malates, succinates, etc., en changeant le milieu dans lequel se fait la précipitation, soit par addition d'alcool ou d'éther, soit en modifiant l'alcalinité ou l'acidité.

Comme les titrations volumétriques avec les conductibilités sont basées sur le même principe, nous croyons utile de rappeler brièvement les principaux procédés qui ont été

employés pour le dosage volumétrique et gravimétrique de l'acide tartrique total du vin.

Les déterminations les plus répandues sont certainement celles qui sont fondées sur l'insolubilité du bitartrate de potassium dans différents milieux. En Suisse et en Allemagne, le dosage officiel de l'acide tartrique consiste à ajouter au vin un excès de chlorure et d'acétate de potassium — qui cédera sa potasse à l'acide tartrique — et à précipiter le tartre formé par l'addition d'alcool. La méthode officielle française, qui est l'ancienne méthode de Berthelot-Fleurieu modifiée, préconise l'addition de potasse sous forme de bromure de potassium et la précipitation du bitartrate dans un mélange éthéro-alcoolique. Un autre procédé de dosage de l'acide tartrique du vin, utilisé en France dans quelques laboratoires, est celui de Pasteur-Reboul, amélioré par Hubert¹. Il consiste à ajouter au vin du bromure de potassium, à évaporer jusqu'à consistance sirupeuse et à laisser cristalliser le tartre.

Toutes les méthodes basées sur la précipitation du bitartrate de potassium ont évidemment des défauts communs : leur durée d'abord, car la cristallisation du tartre est toujours lente et n'est complète qu'après 1 à 4 jours, suivant le procédé utilisé ; leur imprécision ensuite. Les résultats obtenus par les différentes méthodes ne sont pas strictement comparables, ce qui est dû, d'une part, à une précipitation plus ou moins complète du bitartrate de potassium dans les divers milieux où elle s'opère, et, d'autre part, à la précipitation d'autres éléments acides du vin qui, de ce fait, sont comptés comme tartre.

Nous avons eu l'occasion de doser l'acide tartrique dans une cinquantaine de vins, par la méthode officielle française, au bromure de potassium, et par la méthode de Reboul-Hubert. La comparaison des chiffres montre que l'écart

¹ *Ann. et Revue de chim. anal.*, 1906, 4.

moyen est de 0,45 gr. par litre. Le procédé de Reboul-Hubert, qui fournit toujours les résultats les plus élevés, est, d'après nous, le moins critiquable. M. Mestrezat a déjà fait une observation analogue ¹.

M. Ferentzy ² a eu l'idée de doser l'acide tartrique dans les vins en utilisant la faible solubilité du tartrate basique de magnésium. Lorsqu'on ajoute au vin, additionné de 50 % de son volume d'alcool, de la mixture magnésienne et de l'ammoniaque concentrée, le tartrate de magnésium seul précipite au bout de 12 heures. Il suffit ensuite de calciner le précipité et de peser la magnésie formée. M. Gowing-Scopes ³ a obtenu également de bons résultats avec cette méthode, et il propose de remplacer la calcination du précipité de tartrate basique de magnésium par une titration volumétrique de l'acide tartrique avec le permanganate de potassium.

M. Pozzi-Escot ⁴ a proposé une méthode basée sur l'insolubilité du tartrate de baryum en présence d'alcool. Il ajoute au vin, préalablement débarrassé de ses sulfates, un excès d'alcool et d'une solution titrée de bromure de baryum, filtre, lave à l'alcool et précipite l'excès de Ba par de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de baryum formé est filtré et repris, après lavages, par de l'acide sulfurique dilué. On titre l'acide oxalique mis en liberté par le permanganate de potassium et, de la quantité trouvée, on déduit la teneur du vin en acide tartrique.

Cette méthode ne doit pas fournir des résultats exacts, car — ainsi que nous le verrons plus loin — il est nécessaire que la précipitation du tartrate de baryum s'opère dans un milieu parfaitement défini, au point de vue de la teneur en alcool et de l'acidité, pour qu'elle ne soit pas

¹ *Ann. et Revue de chim. anal.*, 1908.

² *Chem. Ztg.*, 31, 1118.

³ *The analyst*, 33, 315.

⁴ *Ann. et Revue de chim. anal.*, 1908, 266.

accompagnée de la précipitation d'autres sels organiques de Ba.

On a également essayé de doser l'acide tartrique au moyen des sels de plomb, de bismuth, etc., mais les méthodes basées sur l'emploi de ces réactifs, bien qu'elles donnent de bons résultats dans le cas de solutions aqueuses d'acide tartrique, ne s'appliquent plus au vin : les acides malique et succinique précipitent plus ou moins complètement avec les sels de bismuth ou de plomb, et faussent par conséquent le dosage de l'acide tartrique ¹.

L'étude de la séparation et du dosage des acides organiques du vin par les courbes de précipitation a été entreprise au laboratoire de Lausanne par M. Henny². Voici, brièvement résumés, les résultats principaux obtenus par cet observateur.

Le dosage de l'acide tartrique, dans une solution aqueuse ne contenant pas d'autres électrolytes, est possible par les courbes de précipitation avec le nitrate de plomb, la baryte et le sulfate de zirconium, tandis que la précipitation par d'autres agents (bismuth, cadmium, etc.) conduit à des courbes continues ou sans point d'inflexion suffisamment marqué. Le dosage de l'acide malique est possible par les sels de plomb ou de baryum. La présence d'alcool ou d'acétone augmente toujours la netteté des inflexions de la courbe.

L'analyse des mélanges d'acides du vin par ces réactifs ne fournit pas de résultat analytique précis en ce qui concerne la séparation de l'un ou de l'autre de ces acides ; par contre la courbe de précipitation par le nitrate de plomb présente une inflexion correspondant toujours au déplacement des alcalis combinés aux acides. Cette observation est intéressante. En effet, les réactifs utilisés par

¹ Voir la bibliographie plus complète du dosage de l'acide tartrique : Henny, *Dissertation*, Lausanne, 1912.

² *Dissertation*, Lausanne, 1912.

M. Henny étaient, à l'exception de la baryte, des sels de bases très faibles (plomb, bismuth, zircone, etc.) presque tous plus ou moins hydrolysés. L'addition au vin de ces sels modifie immédiatement l'acidité du milieu, en ce sens que l'acide du réactif se combine avec un alcali du vin et met une quantité équivalente d'acide organique en liberté. Il y a simultanément précipitation et déplacement, mais l'inflexion de la courbe étant plus caractéristique pour le déplacement, elle masque l'inflexion qui proviendrait de la précipitation.

La conclusion de ces recherches est qu'il convient d'empêcher la réaction de déplacement si l'on veut doser par conductibilités les acides organiques du vin au moyen d'un sel de plomb, bismuth, zircone, magnésium, etc. On y parviendrait en ajoutant au vin suffisamment d'acide acétique et d'ammoniaque pour que l'acidité du milieu ne change pas après l'addition du réactif.

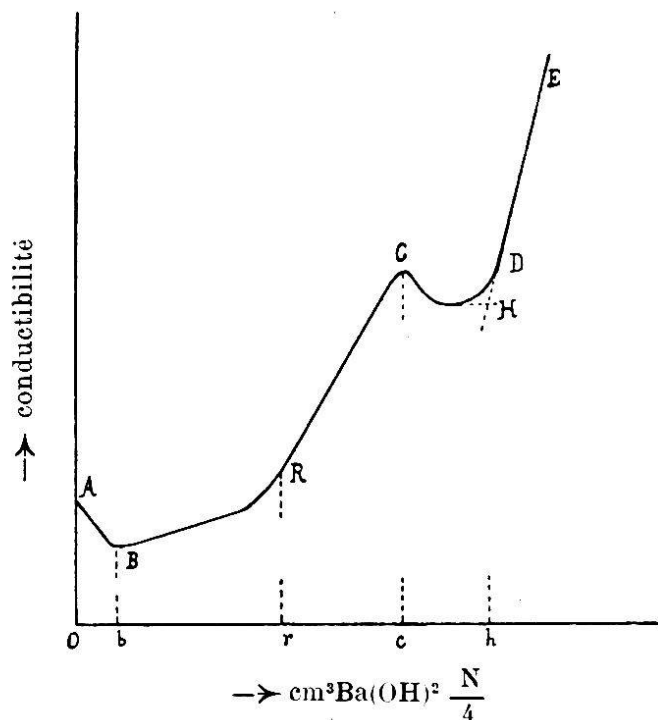
Mais la titration par ces sels a perdu de son intérêt depuis que nous avons trouvé un dosage rapide et précis de l'acide tartrique par la baryte ou un sel de baryum.

La première idée de ce dosage nous a été suggérée par l'examen de la courbe à la baryte $\frac{N}{4}$ (voir p. 214). Nous avons déjà mentionné ici même ¹ que la partie BC de la courbe est d'autant plus inclinée que le vin contient davantage d'acide tartrique, et nous espérons obtenir une relation précise entre ces deux phénomènes. La relation existe, mais elle ne permet pas de déduire la teneur du vin en acide tartrique à plus de 1 gr. près, car d'autres facteurs contribuent à modifier l'inclinaison de la partie BC de la courbe.

Nous avons ensuite neutralisé par la baryte $\frac{N}{4}$ des vins

¹ *Bull. soc. vaud. sc. nat.*, 1909, XLV, 417.

additionnés d'une proportion croissante d'alcool. A partir



→ $\text{cm}^3 \text{Ba(OH)}_2 \frac{N}{4}$
Fig. 20.

de 40 % la courbe est profondément modifiée (fig. 20), elle présente une partie horizontale BR le long de laquelle apparaît un abondant précipité qui s'est montré à l'analyse être du tartrate de baryum. La longueur br — différence entre les abscisses des points d'inflexion B et R — est proportionnelle à la quantité d'acide tartrique contenu dans le vin.

En vue de nous rendre compte de la précision de

ce dosage de l'acide tartrique, nous l'avons effectué sur un vin artificiel — préparé en ajoutant à de l'eau, tous les éléments connus d'un vin naturel — renfermant par litre : 3,0 gr. d'acide tartrique, 1,01 gr. d'acide malique et 1,14 gr. d'acide succinique. La « courbe à la baryte » de ce vin, additionné d'alcool, montre que la fin de la précipitation du tartrate de baryum se traduit par une courbure ; le point d'inflexion R n'est pas exactement à la rencontre des deux droites BR et RC prolongées, mais celui indiqué sur la figure. Nous avons additionné à ce même vin artificiel des quantités croissantes d'acide tartrique et déterminé chaque fois la courbe de neutralisation par la baryte. Les résultats ont été les suivants :

	Sulfates, en gr. ‰ K_2SO_4 .		Acide tartrique, en gr. ‰.	
	Conductibilité.		Conductibilité.	
	Observé.	Observé.	Théorique.	
Vin	0.90	3.40	3.00	
Vin + 1,87 ‰ acide tartrique	0.92	4.60	4.87	
Vin + 2.65 » »	0.91	5.40	5.65	

La concordance des chiffres est satisfaisante et parle en

faveur de ce mode opératoire si simple, qui donne simultanément les quatre dosages : sulfates, acide tartrique, acidité forte et acidité faible. Cependant, nous y avons renoncé parce que les résultats qu'il fournit ne sont pas toujours exacts en ce qui concerne l'acide tartrique.

Quand le vin contient peu de cet acide, l'inflexion R est mal marquée; lorsqu'il en contient beaucoup, elle est nette mais un peu déplacée vers la droite. Ces constatations auraient pu être prévues. La solubilité du tartrate de baryum, comme celle des malate et succinate, dépend du degré alcoolique et de l'acidité du milieu. En ajoutant de la baryte au vin, les acidités libre et réelle (concentration des ions H) diminuent progressivement. Si l'acide tartrique ne constitue donc qu'une faible partie de l'acidité totale, la fin de la précipitation du tartrate de baryum s'effectuera en milieu encore fortement acide, dans lequel le précipité est partiellement soluble. La courbe de précipitation prend alors la forme que la théorie fait prévoir (p. 147); l'inflexion est peu nette.

Si, au contraire, l'acide tartrique forme la plus grande part de l'acidité libre, la fin de la précipitation se fait en milieu très peu acide dans lequel le malate de baryum est moins soluble et précipite partiellement avec le tartrate.

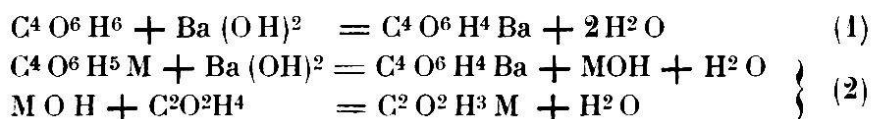
Pour obtenir un dosage rigoureux de l'acide tartrique, il faut absolument que le degré alcoolique et surtout l'acidité du milieu restent constants pendant toute la titration. On y arrive en choisissant un sel de baryum d'acide très faible comme réactif ou, plus simplement, en additionnant le vin d'un énorme excès d'acide acétique qui maintiendra l'acidité constante, même lorsqu'on titre par la baryte. La recherche des meilleures conditions de milieu pour la précipitation exclusive du tartrate de baryum nous a pris beaucoup de temps.

En ajoutant au vin 3 fois son volume d'alcool, 5 % d'acide acétique glacial et un peu d'ammoniaque, la quantité

de baryte $\frac{N}{4}$ nécessaire à la précipitation de l'acide tartrique ne modifie pas l'acidité du milieu et les malate et succinate de Ba restent solubles. Les sulfates et une partie des phosphates précipitent cependant dans ces conditions. On éliminera donc préalablement les phosphates par addition d'une petite quantité d'acétate d'uranyle, et on décomptera la baryte transformée en sulfate.

Le rôle que semble jouer l'ammoniaque dans ces titrations est double. D'une part, cet alcali forme avec l'acide acétique de l'acétate d'ammoniaque dont la présence diminue la dissociation de l'acide acétique (ici des ions communs). La formation de l'acétate de baryum qui accompagne l'addition de baryte au vin augmentera seulement la concentration des ions $C^2 H^3 O^2$, qui préexistaient, et par conséquent ne modifiera guère la dissociation de l'acide acétique. En l'absence d'ammoniaque, au contraire, les ions $C^2 H^3 O^2$ diminueraient beaucoup la dissociation de l'acide acétique et par conséquent l'acidité du milieu.

D'autre part, l'acide tartrique se trouve dans le vin, en partie à l'état libre, en partie à l'état combiné. La précipitation du tartrate de baryum s'effectue donc suivant les deux réactions :



L'addition au vin d'ammoniaque a aussi pour but de diminuer la quantité d'acide tartrique libre et par conséquent de favoriser la réaction (2).

Lorsqu'on effectue la titration par conductibilités, il est préférable, pour l'obtention d'une courbe régulière, que la précipitation du tartrate de baryum se fasse autant que possible suivant une seule réaction.

La courbe de précipitation a la forme ci-contre (fig. 21).

L'abscisse du point d'inflexion B ou B' donne la somme des acides sulfurique + tartrique contenus dans le vin.

Ce qui distingue nettement cette courbe de celle de la figure 20, c'est l'absence de l'inflexion due aux sulfates. En effet, la précipitation du tartrate de baryum dans un milieu aussi riche en alcool, commence dès la première addition de réactif et se poursuit simultanément avec celle du sulfate de baryum. Une autre particularité de la courbe ABC est l'absence

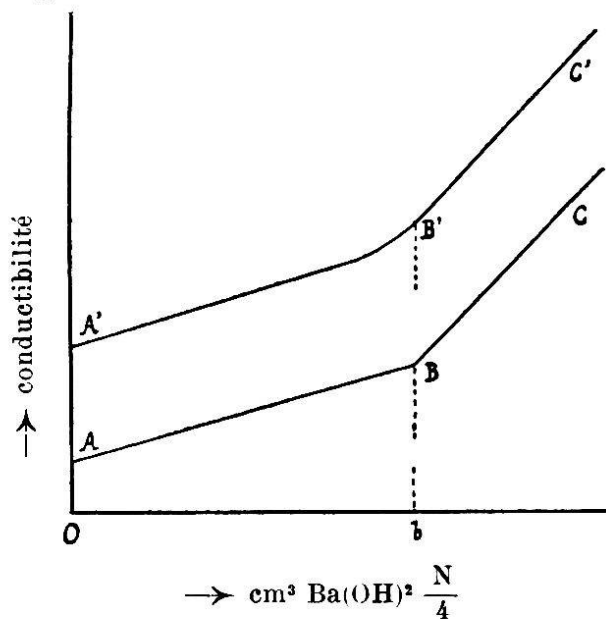


Fig 21.

presque totale de la courbure au point d'inflexion B. Ce point est, d'une manière générale, fixé très nettement par la rencontre des deux droites AB et BC. Il peut cependant arriver qu'au voisinage de l'inflexion un point représentatif se trouve en dehors des droites. La fin de la réaction correspond alors au point B' (courbe A' B' C') qui termine la courbure.

L'abscisse du point d'inflexion (B ou B') correspond, comme nous l'avons dit, à la somme des acides sulfurique et tartrique du vin. On obtient la part afférente à l'acide tartrique en retranchant la quantité de baryte ayant servi à précipiter les sulfates, quantité qui est donnée par la courbe de neutralisation à la baryte (p. 214).

La précision de ce dosage de l'acide tartrique ne pouvait être établie par comparaison avec les analyses chimiques, beaucoup moins exactes. Nous l'avons fixée : 1° en titrant des vins artificiels à teneur d'acide tartrique exactement connue, 2° en ajoutant à des vins naturels de l'acide tartrique que l'on retrouve ensuite par la titration. Nous avons fait également quelques additions d'acide malique et

succinique, soit au vin artificiel, soit à des vins naturels, pour bien nous convaincre que ces acides n'ont aucune influence sur le dosage de l'acide tartrique. Quelques résultats sont consignés ci-dessous :

	Sulfates + ac. tartr., en cm ³ N ^{0/00}	Sulfates, en cm ³ N ^{0/00}	Acide tartrique		
			observé		théor.
			cm ³ N ^{0/00}	gr. 0/00	gr. 0/00
Vins artificiels contenant :	67.4	8.3	59.1	4.43	4.30
	51.6	10.6	41.0	3.07	3.00
	42.2	15.7	26.5	1.99	2.12
Vin rouge	29.5	5.0	24.5	1.84	1.84
» + 1,87 ^{0/00} ac. tartr.	53.0	5.0	48.0	3.60	3.71
» + 3,75 ^{0/00} »	78.7	5.0	73.7	5.53	5.59
» + { 1,34 ^{0/00} ac. mal. 1,10 ^{0/00} ac. succ. }	29.8	5.0	24.8	1.86	1.84

Enfin le tableau suivant contient quelques résultats analytiques obtenus avec des vins de provenances différentes.

	Sulfates + ac. tartr., en cm ³ N ^{0/00}	Sulfates, en cm ³ N ^{0/00}	Acide tartr.	
			cm ³ N ^{0/00}	gr. 0/00
Vin blanc vaudois 1910 . .	53.1	4.8	48.3	3.62
Vin rouge vaudois 1906 . .	33.1	5.0	28.1	2.11
» » 1909 . .	29.5	5.0	24.5	1.84
» français 1909 . .	52.5	5.5	47.0	3.52
» italien 1910 . .	35.0	9.4	25.6	1.92
» » » . .	64.2	14.6	49.6	3.73
» » » . .	48.9	8.2	40.7	3.05
» grec 1910 . .	52.5	19.3	33.2	2.49

La conclusion que nous croyons être en droit de tirer de toutes ces expériences est que la détermination de l'acide tartrique dans les vins, par la méthode des conductibilités électriques, présente sur les dosages chimiques similaires le triple avantage de la constance des résultats, de l'exactitude et de la rapidité.

Lorsqu'on effectue plusieurs fois la même opération, les chiffres obtenus sont toujours constants à quelques pour

cent près. L'erreur qu'on peut commettre sur le dosage de l'acide tartrique est inférieure à 0,15 gr. par litre. Enfin la titration complète demande à peine 10 à 15 minutes.

Acides malique et succinique.

Les acides organiques du vin comptent parmi les éléments que l'analyse chimique ne permet pas de doser avec précision. L'acide lactique seul fait exception et peut être déterminé avec une exactitude suffisante par la méthode de Möslinger¹ basée sur la solubilité du lactate de baryum dans l'alcool. Par contre, il n'existe encore aujourd'hui aucune méthode sûre et rapide pour doser les acides malique et succinique.

On sait que la proportion des différents acides varie suivant les fermentations, et il paraît établi qu'il existe entre eux et d'autres éléments du vin des relations, échappant pour le moment à l'analyse, dont la connaissance serait pourtant des plus utiles aux chimistes.

Il peut être intéressant de rappeler ici brièvement les principales méthodes proposées pour le dosage des acides malique et succinique du vin.

M. Jörgensen² sépare tout d'abord l'acide tartrique en le précipitant sous la forme de bitartrate de potassium ; il dose l'acide succinique en l'extrayant par l'éther et l'acide malique en le précipitant à l'état de malate de baryum dans l'alcool. M. Kunz³ précipite les acides tartrique, malique et succinique par un sel de baryum en présence d'alcool ; il détruit les acides malique et tartrique par le permanganate de potassium et détermine l'acide succinique comme sel d'argent. Cet auteur dose l'acide malique en le

¹ *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussmittel*, 4, 1123, (1901).

² *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussmittel*, 13, 241, (1907).

³ *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussmittel*, 6, 721, (1903).

transformant en acide fumarique. On peut, d'après v. der Heide et H. Steiner¹, déterminer la somme des acides malique et succinique par élimination de l'acide tartrique sous forme de tartre, précipitation des acides malique et succinique par un sel de baryum et extraction de ces deux acides — mis en liberté par de l'acide sulfurique — par de l'éther; on dose l'acide succinique par la méthode de Kunz, légèrement modifiée par les auteurs sus-mentionnés², et obtient l'acide malique par différence. M. Pozzi-Escot³ donne une méthode de dosage de l'acide succinique par laquelle il élimine successivement les autres acides du vin, soit au moyen d'un sel de baryum ou de plomb, soit par oxydation au permanganate de potassium, précipite l'acide succinique à l'état de sel de baryum et le dose comme BaCO³.

D'autres auteurs tels que Rau⁴, puis Bordas, Joulin et Raczkowski⁵ ont établi des procédés de dosage de l'acide succinique dans le vin, en profitant de l'insolubilité relative du succinate d'argent. Macagno⁶ le dosait à l'état de sel de fer.

Enfin on a proposé un certain nombre de méthodes pour doser l'acide malique. MM. Girard et Lindet⁷ dosent cet acide dans le jus de raisins en se basant sur la différence de solubilité du malate de plomb à chaud et à froid. Le procédé de Denigès⁸ repose sur la transformation de l'acide malique par le KMnO⁴ en acide oxalacétique et la précipitation de ce dernier par l'acétate de mercure. Citons

¹ *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussmittel*, 17, 307, 1909.

² *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genussmittel*, 17, 291, (1909).

³ *C. R.*, 147, 600.

⁴ *Arch. f. Hyg.*, 14, 225; *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 32, 482 (1898).

⁵ *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1898, 417.

⁶ *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 14, 203.

⁷ *Bull. soc. chim. Fr.* 19, 585 (1889).

⁸ *C. R.*, 130, 32.

encore le procédé de Hilger¹ qui utilise la propriété réductrice de l'acide malique à l'égard du chlorure de palladium.

Par la méthode des conductibilités le dosage des acides malique et succinique est possible, mais nous n'avons pu jusqu'ici l'obtenir que par différence de plusieurs dosages, c'est-à-dire avec une précision d'autant moins grande que les acides à déterminer existent en quantité plus faible dans le vin.

De même que, dans certaines conditions de milieu, le tartrate de baryum seul est insoluble, on peut, en augmentant la teneur en alcool et en diminuant l'acidité, insolubiliser le malate de baryum tout en maintenant le succinate en solution.

Nous avons dosé l'acide malique dans les vins artificiels — contenant tous les éléments du vin naturel qui y ont été spécifiés — en opérant de la manière suivante : On neutralise partiellement, aux $\frac{3}{4}$ environ, le vin avec de l'ammoniaque, ajoute 5 à 6 fois son volume d'alcool et titre par l'acétate de baryum N (la baryte ne convient pas dans ce cas). La courbe de précipitation, dont l'allure est toute semblable à celle de la courbe de précipitation du tartrate (fig. 21), présente un point d'inflexion à la somme sulfates + acide tartrique + acide malique, qui n'est pas déplacé par la présence de l'acide succinique. Connaissant la somme sulfates + acide tartrique, on a l'acide malique par différence.

En ce qui concerne l'acide succinique, on l'obtient — avec une série d'autres substances — en précipitant le vin, neutralisé et alcoolisé, par le nitrate d'argent. Là encore il s'agit d'un dosage par différence.

Nous préférons renvoyer à plus tard la description

¹ *Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte*, 1899, 668; *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 41, 770 (1902).

détaillée de nos expériences, dans l'espoir que les recherches en cours conduiront à rendre ces deux dosages aussi précis que celui de l'acide tartrique.

CHAPITRE II

Dosage de quelques éléments du vin par les courbes de saturation.

I. Acidité.

Répartition des acides et des bases du vin.

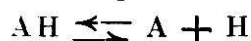
Les acides du vin y existent soit à l'état libre, soit partiellement ou même complètement neutralisés. L'analyse chimique directe ne permet pas de déterminer la part de chaque acide qui est neutralisée ¹, tandis que le calcul des équilibres entre acides et bases pourrait conduire à ce résultat.

Les lois qui sont à la base du calcul sont celle de la dissociation électrolytique des acides et celle des équilibres entre électrolytes ².

Les *constantes de dissociation* ou *d'affinité* K des prin-

¹ Les différentes méthodes proposées dans ce but (dosage de l'acide tartrique libre, des acides minéraux libres, etc.) ne peuvent être exactes d'après les notions théoriques actuelles.

² Rappelons qu'un acide monobasique AH se dissocie suivant l'équation



c'est-à-dire met en liberté des ions acides A (radical de l'acide, chargé négativement) et des ions H. Appelant C la concentration totale de l'acide, en molécule gr. par litre, C_{AH} celle de l'acide non dissocié, C_A celle de l'ion acide et C_H celle de l'ion H, l'application des lois d'équilibre en milieu homogène à la réaction précédente conduit à

$$\frac{C_A \cdot C_H}{C_{AH}} = K = \text{constante de dissociation.}$$

Si l'acide existe seul en solution, on a par définition

$$C = C_{AH} + C_A \quad \text{et} \quad C_A = C_H$$

cipaux acides organiques, contenus normalement dans les vins, ont été fixées par différents auteurs et sont parfaitement déterminées. Il n'en est pas tout à fait de même des constantes de dissociation des sels acides ¹.

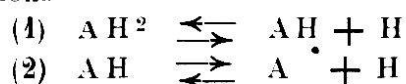
Le tableau suivant contient ces valeurs d'après Ostwald et R. Wegscheider ².

ACIDES	K	SELS ACIDES	K
Tartrique . .	970.10 ⁻⁶	Tartrate acide . .	45.10 ⁻⁶
Malique . .	395 »	Malate acide . .	7,5 »
Succinique . .	66,5 »	Succinate acide . .	?
Lactique . .	138 »		
Acétique . .	18 »		
Tannique ³ . .	9 »		

La répartition des alcalis du vin (K²O, Na²O, CaO, MgO, etc.) sur les acides s'effectue suivant la loi générale : la saturation des acides par les bases est proportionnelle à leur degré de dissociation et, par conséquent, à \sqrt{K} .

Les acides chlorhydrique et sulfurique, beaucoup plus forts que les acides organiques, sont entièrement neutralisés et se trouvent toujours à l'état de chlorures et de sulfates. L'acide phosphorique est un acide monobasique très fort; tandis que la dissociation des deux derniers H substituables est excessivement faible; il existera donc à l'état de phosphate primaire dans le vin. L'acide sulfureux, lui aussi,

¹ On sait que la dissociation des acides bibasiques, du type AH², s'effectue suivant les deux réactions



dont la première correspond à la dissociation de l'acide considéré comme monobasique.

La constante de dissociation $K_1 = \frac{C_{\text{AH}} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{AH}^2}}$ est toujours facile à déterminer, tandis que la constante $K_2 = \frac{C_{\text{A}} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{AH}}}$ s'obtient avec moins de précision à partir d'expériences plus sujettes à caution.

² *Wiener Monatshefte*, 23, 599-668, (1902).

³ Acide tannique de l'écorce de chêne, qui n'est probablement pas identique à l'acide œnotannique du vin.

est un acide monobasique fort ; il se trouvera à l'état de sulfite acide.

La répartition des alcalis sur les acides organiques du vin est moins simple ; il ne semble même pas qu'un calcul rigoureux soit possible, étant donnée la complexité du milieu. Cependant, on obtiendra une première approximation par la méthode suivante qui nécessite la connaissance de la concentration des ions H dans le vin.

Appelons, comme précédemment, C la concentration moléculaire totale d'un acide quelconque du vin, C_{AH} la concentration de la partie non dissociée de cet acide, C_A celle des ions acides et C_H celle des ions H. Par définition

$$1) \quad C = C_{AH} + C_A$$

C est donné par l'analyse, C_H par un des procédés mentionnés dans le paragraphe suivant.

La concentration des ions acides C_A comprend les ions qui proviennent de la dissociation de l'acide AH et ceux qui proviennent de la dissociation du sel MA, formé par réaction entre l'acide et un alcali MOH du vin. Supposons d'abord, pour simplifier, que le sel MA soit dissocié de 90%, ce qui se rapproche beaucoup de la réalité. Nous pourrions donc poser

$$2) \quad C_A = C'_A + 0,9 C_s$$

en appelant C'_A la concentration des ions A provenant de la dissociation de l'acide et C_s la concentration du sel MA.

L'équation d'équilibre

$$\frac{C_A \cdot C_H}{C_{AH}} = K$$

devient, en remplaçant C_{AH} et C_A par leurs valeurs tirées de 1) et de 2)

$$(C'_A + 0,9 C_s) C_H = K (C - C'_A - 0,9 C_s)$$

Tirant la valeur de C_s

$$3) \quad C_s = \left[\frac{KC}{C_H + K} - C'_A \right] 1,1$$

et remarquant que

$$C_{II} > C'_A > 0$$

on a

$$4) \quad 1,1 \frac{KC}{C_{II} + K} > C_s > \left[\frac{KC}{C_{II} + K} - C_{II} \right] 1,1$$

La formule 4) permettra de calculer une limite supérieure et une limite inférieure de la concentration du sel formé par la neutralisation partielle de l'acide considéré.

Exemple. Un vin contient 3,5 gr. d'acide tartrique total par litre ($C = 0,0233$ mole), sa concentration en ions H est 0,00042 gr.; la concentration moléculaire du tartrate acide sera $> 0,0173$ et $< 0,0178$, c'est-à-dire que le 74-76 % de l'acide se trouve à l'état de tartrate acide, tandis que le 24-26 % sera à l'état libre.

Les calculs qui précèdent ne sont pas absolument rigoureux; il aurait fallu tenir compte: 1° de la neutralisation des sels acides des acides bibasiques, 2° du fait que la constante de dissociation des acides n'est pas exactement la même dans l'eau pure que dans une liqueur alcoolique comme le vin¹, 3° du fait que les sels ne sont pas exactement dissociés de 90 % aux concentrations auxquelles ils se trouvent dans le vin. Les corrections que l'on introduit en tenant compte de ces divers facteurs sont du reste peu importantes et ne changent pas l'ordre de grandeur des résultats.

M. Quartaroli² et plus tard MM. v. der Heide et Baragiola³ ont calculé la répartition des alcalis sur les acides du vin par une formule théoriquement plus précise, mais qui suppose la connaissance préalable de la concentration moléculaire de toutes les bases combinées aux acides organiques du vin. Nous montrerons plus loin que l'alcalinité des cendres ne constitue qu'une fraction, importante il est

¹ Goldewski, *Journ. Chim.-Phys.*, 3, 428.

² *Staz. Sperim. agrar. ital.*, 1997, 40, 321.

³ *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1910, 1058.

vrai, des bases combinées, le reste étant formé par des bases organiques. Tout calcul de répartition qui ne tient compte que des alcalis minéraux fournit donc des résultats inexacts.

Un autre inconvénient du mode de calcul adopté par ces auteurs est de nécessiter le dosage isolé de tous les acides du vin, même lorsqu'on se propose seulement de calculer la fraction neutralisée d'un seul acide. Les erreurs provenant des variations de la constante d'affinité des acides bibasiques restent les mêmes dans les deux procédés de calcul ¹.

Concentration des ions H (Acidité réelle, degré d'acidité).

On sait que diverses méthodes, dont quelques-unes sont classiques, permettent de déterminer expérimentalement

¹ Dans leur publication, MM. v. der Heide et Baragiola ont calculé la répartition des bases sur les acides d'un vin dont ils possédaient l'analyse complète. Ce vin renfermait :

Acide tartrique	3.00 gr. par litre.
» malique	0.82 » »
» succinique	0.61 » »
» lactique	4.44 » »
» acétique	0.45 » »

$C_{H^+} = 0.00077$ ion gr. par litre.

Partant de ces données, nous avons calculé à nouveau, par notre formule, les quantités d'acides organiques libres et combinés, en comparant les valeurs obtenues avec celles de MM. v. der Heide et Baragiola.

I. = valeurs calculées par la formule 4).

II. = » » » MM. v. der Heide et Baragiola.

Millimoles par litre.

	Total.	Combiné (C_s)		Libre.	
		I	II	I	II
Acide tartrique .	20.0	12.4-11.5	11.4	8.5- 7.6	8.6
» malique .	6.1	2.3- 1.4	2.14	4.7- 3.8	3.96
» succinique.	5.2	< 0.46	0.43	> 4.74	4.77
» lactique. .	46.0	7.8-6.9	7.26	39.1-38,2	38.74
» acétique .	7.5	< 0.19	0.18	> 7.31	7.32

On remarquera que pour les acides organiques forts ou concentrés — acides tartrique et lactique — la formule 4) permet de calculer, à quelques pour cent près, la proportion de ces acides qui est neutralisée. Appliquée aux acides plus

avec une grande précision la concentration C_H des ions H dans un liquide. Cette détermination offre un certain intérêt dans le cas des vins, puisqu'elle permet d'effectuer un calcul approximatif de la répartition des alcalis sur les acides. D'autre part, plusieurs observateurs — chimistes ou physiologues — ont établi que le goût ou saveur acide dépend principalement de la concentration en ions H. Cette constante physique devient ainsi une mesure de la saveur acide qu'il peut être intéressant d'exprimer par un chiffre.

Les expressions « acidité réelle » ou « degré d'acidité » ont été employées, dans le cas des vins seulement, pour remplacer l'expression « concentration des ions H » tout en ayant exactement la même signification.

faibles ou plus dilués — acides malique, succinique et acétique — la formule conduit à des résultats moins précis.

Nous avons cherché à simplifier les calculs en admettant — ce qui est logique — que C'_A se rapproche d'autant plus de C_H que l'acide considéré est plus fort. Tenant compte de la concentration réciproque et de la force des acides organiques du vin, nous pouvons poser très approximativement et pour tous les vins :

$$C'_A =$$

Acide tartrique . .	0.5	C_H
» malique . .	0.1	»
» succinique . .	0.02	»
» lactique . .	0.35	»
» acétique . .	0.01	»

La formule 3) permet alors de calculer la quantité d'acides libres et combinés :

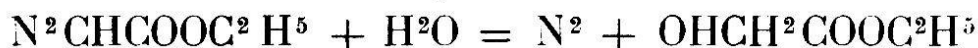
	Milimoles par litre.				
	Total.	Combiné (C_S).		Libre.	
		I	II	I	II
Acide tartrique . .	20.0	11.8	11.4	8.1	8.6
» malique . .	6.1	2.19	2.14	3.91	3.96
» succinique . .	5.2	0.44	0.43	4.78	4.77
» lactique . .	46.0	7.4	7.26	38.6	38.74
» acétique . .	7.5	0.18	0.18	7.32	7.32

La comparaison des chiffres montre que les deux modes de calculs fournissent des résultats concordants. Les valeurs de C_S obtenues par MM. v. der Heide et Baragiola sont légèrement plus faibles que les nôtres, ce qui s'explique par le fait que ces auteurs n'ont pas tenu compte des bases organiques du vin qui augmentent sensiblement la concentration des sels organiques.

MM. Paul et Günther¹ ont, les premiers semble-t-il, déterminé la concentration des ions H dans un grand nombre de vins, par la méthode de l'inversion du sucre, dont l'inconvénient est d'exiger : 1° la stérilisation du vin, à cause des invertines qui catalysent l'inversion comme le font les ions H, 2° une température d'expérience assez élevée (76° environ). Il n'est pas certain que ces opérations ne modifient pas légèrement le degré d'acidité des vins.

Peu après les belles recherches de MM. Paul et Günther nous avons appliqué la nouvelle méthode de Bredig et Fränkel² à l'étude du vin.

Ces auteurs ont établi que la réaction



est catalysée par les ions H à un plus haut degré que les réactions classiques — inversion du sucre et saponification de l'acétate de méthyle — et que la vitesse de la réaction, dans un milieu donné, est proportionnelle à la concentration des ions H dans ce milieu. Les vins accélèrent la vitesse de la réaction suffisamment pour que l'opération puisse être conduite à la température ordinaire; il n'est pas non plus besoin de stériliser³.

La détermination de la concentration des ions H dans le vin par la méthode de Bredig et Fränkel est un dosage des plus rigoureux. En répétant l'expérience à plusieurs reprises, les chiffres obtenus ne diffèrent pas d'un pour cent.

Voici, à titre d'exemple, le détail d'une opération :

a est le volume d'azote dégagé après réaction totale.

x » » » » le temps *t*.

K est la constante de vitesse de la réaction $\left(= \frac{dx}{dt} \frac{1}{a-x} \right)$

¹ *Arb. a. d. k. Gesundheitsamte.*, 23, 189; 29, 218.

² *Chemische Kinetik des Diazoessigesters und ihre Anwendungen.* Heidelberg, 1907.

³ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse chim. et pharm.*, 1910, 433.

K_H est le facteur de proportionnalité entre la vitesse et la concentration des ions H; il est du reste variable avec la teneur du vin en alcool A, soit

$$K_H = \frac{K}{C_H} = 38.5 - 0.816 A, \text{ à } 25^\circ$$

Dézaley 1898.

Alcool 10.30 %. $K_H = 30.1$.

$a = 34.2$ $t = 25^\circ$

t	$a-x$	K
7	30.4	0.0168
15	26.7	0.0165
27	21.8	0.0166
40	17.6	0.0166
55	13.8	0.0165
79	9.3	0.0165
97	7.0	0.0164
		Moyenne 0.0165

$$C_H = \frac{0.0165}{30.1} = 0.000548$$

Il faut ajouter à cette valeur 1 % pour tenir compte de l'augmentation de volume due à l'éther diazoacétique, soit $C_H = 0,000553$ ion gr. par litre.

Si simples que soient en principe ces déterminations de la concentration des ions H, elles exigent des soins et du temps et ne peuvent être introduites telles quelles dans les laboratoires d'analyse.

Nous avons alors songé à appliquer une méthode de détermination indirecte, basée sur l'inflexion du début de la courbe de neutralisation du vin par la soude caustique. Le principe de cette méthode a déjà été donné (p. 163).

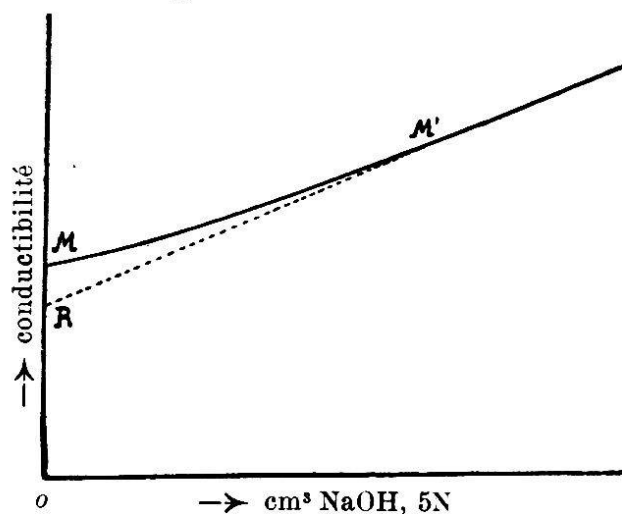


Fig. 22.

La fig. 22 reproduit, à une très grande échelle, le début

de la courbe de neutralisation d'un vin par NaOH, A partir de M' la courbe tend vers une droite et la tangente en ce point coupe l'axe des conductibilités en R. La longueur MR est inversement proportionnelle à la viscosité du vin et proportionnelle à la concentration des ions H.

Ce nouveau procédé de détermination des ions H dans le vin demande à être vérifié dans un plus grand nombre de cas et à être précisé, avant qu'on puisse l'introduire dans la pratique.

Acidité totale.

Ce que l'on est convenu d'appeler, assez improprement du reste, « acidité totale » d'un vin, c'est la concentration moléculaire des acides libres titrables par la soude (ou la potasse) et le tournesol. Cette concentration, que l'on devrait logiquement exprimer en millimoles ou en cm^3 d'acide normal, est presque toujours donnée en grammes d'acide tartrique ou sulfurique, c'est-à-dire que le nombre de cm^3 d'alcali N employé pour titrer un litre de vin est multiplié par le facteur arbitraire 0,075 ou 0,049. Nous préférons exprimer directement nos résultats en cm^3 d'acide N par litre, afin de faciliter les calculs.

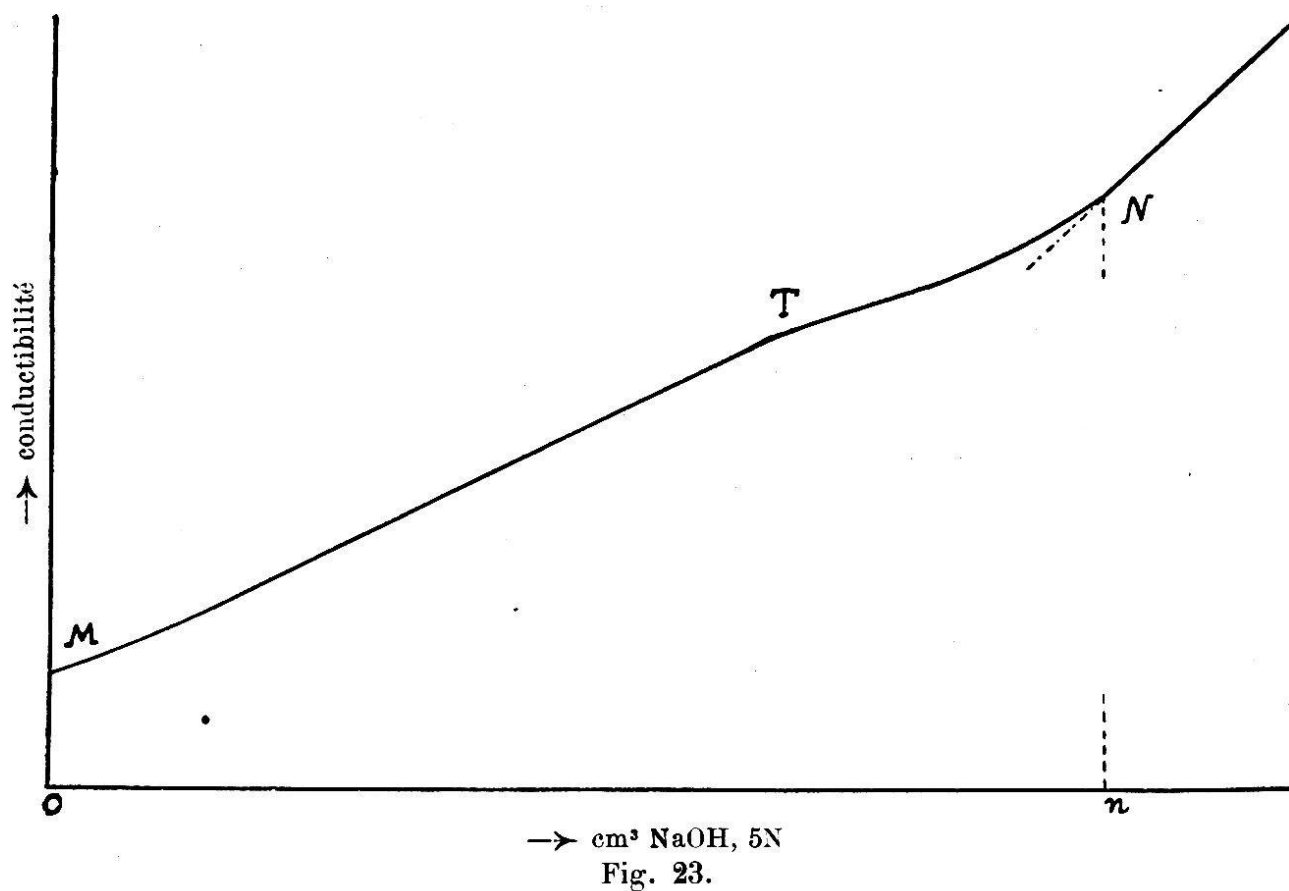
Il va sans dire que l'acidité totale, ainsi définie, ne correspond pas à la somme des acides libres et combinés existant dans le vin, mais seulement aux acides libres. Parmi les auteurs qui se sont occupés le plus récemment de cette question, MM. v. der Heide et Baragiola¹ admettent que la titration avec le tournesol fournit la concentration moléculaire des hydrogènes substituables par un métal, à une correction près due à la neutralisation incomplète des phosphates.

Nous nous proposons d'établir que, même après cette

¹ *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1910, 1035.

correction, l'acidité totale d'un vin, déterminée au tournesol, ne correspond pas à l'ensemble des hydrogènes substituables et qu'un certain nombre d'acides très faibles échappent à la titration.

Cette démonstration est basée sur la courbe de neutralisation d'un vin par la soude, qui affecte toujours la forme MNP, représentée dans la figure 23. Le point



d'inflexion N — qui est exactement à la rencontre de la courbure TB avec la droite BC — n'est pas extrêmement net, mais sa position peut être fixée à 2 ou 3 % près. En déterminant la courbe de neutralisation du vin additionné d'alcool (40 à 50 %) l'inflexion a lieu pour la même quantité de soude.

Le virage du tournesol, lors de la neutralisation du même vin, se produit en T, après l'addition de moins d'alcali.

Le point singulier N doit correspondre à la fin d'une réaction définie, car nous l'avons retrouvé dans les courbes de neutralisation de tous les vins qui ont été examinés ; il apparaît régulièrement après le virage du tournesol. L'excès d'alcali nécessaire pour passer du virage coloré à l'inflexion de la courbe de neutralisation est de 20 à 60 % suivant les cas.

D'après ce qui a été dit dans le chapitre des courbes de saturation et de déplacement (p. 159) la méthode des conductibilités permet de titrer des acides très faibles échappant à la titration avec le tournesol comme indicateur. L'addition d'un alcali, aussi fort que la soude, à une solution contenant des sels de bases faibles, déplace aussi les bases de leurs combinaisons et la fin du déplacement est indiquée par une inflexion.

On doit donc admettre que l'inflexion N de la courbe de neutralisation du vin par la soude se produit *après que tous les H substituables ont été saturés et que tous les sels de bases faibles ont été transformés en sels de sodium.*

Les essais suivants démontrent l'exactitude de cette règle.

Substances	Quantité ajoutée, en cm ³ N par litre	Augmentation de l'acidité titrée avec le tournesol, en cm ³ N par litre	Augmentation de l'acidité titrée avec les conductibilités, en cm ³ N par litre
Acide tartrique . . .	30	30	30
» malique . . .	30	30	30
» succinique . . .	30	30	30
» lactique . . .	30	30	30
» acétique . . .	30	30	30
» citrique . . .	30	30	30
» tannique . . .	30	0	30
» carbonique . . .	30	5 à 7	30
» sulfureux . . .	30	15	30

Acide phosphorique . . .	30	13	25 ¹
Chlorure d'ammonium . . .	30	0	30
Sulfate de magnésium . . .	30	0	30
» d'aluminium : . . .	30	0	30
Nitrate de manganèse . . .	30	0	30
Chlorure de potassium, sodium, calcium . . .	30	0	0

Ce tableau montre que 1° les acides forts du vin : tartrique, malique, succinique, lactique, acétique et homologues se laissent titrer par l'une et l'autre méthode; 2° les acides faibles : carbonique, phosphorique, sulfureux sont titrés partiellement avec le tournesol et complètement avec les conductibilités; 3° les tannins et autres acides organiques voisins n'influencent pas l'acidité déterminée avec le tournesol, mais sont comptés intégralement dans l'acidité déterminée par la courbe de neutralisation; 4° les sels de bases faibles : Mg, NH³, Al, Fe, Mn n'augmentent pas la quantité de soude caustique nécessaire pour faire virer le tournesol, mais déplacent le point d'inflexion B de la courbe de la quantité théorique.

Remarquons, avant d'aller plus loin, qu'il ne semble pas possible de remplacer le tournesol par un autre indicateur coloré, virant au point d'inflexion de la courbe des conductibilités. Si l'on calcule la variation de la concentration des ions H pendant la neutralisation — à

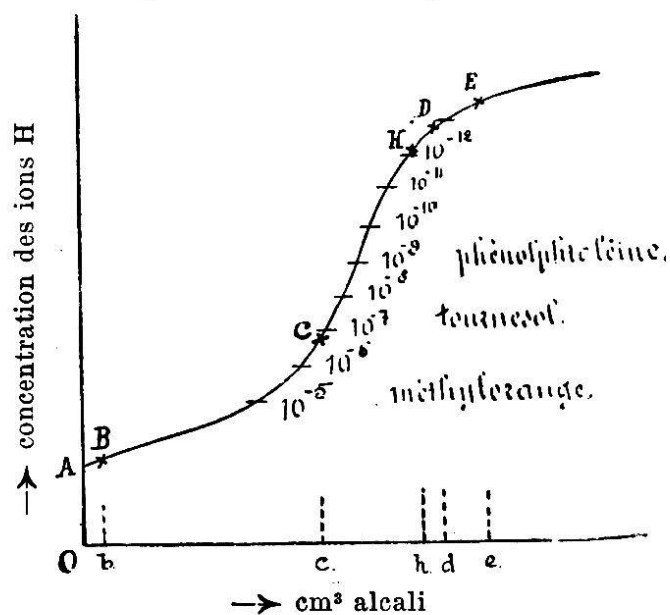


Fig. 24.

1. On ne dose, par la courbe à la soude, que les $\frac{5}{6}$ environ de l'acide phosphorique. Voir p. 218.

partir des différences de potentiel à une électrode d'hydrogène plongeant dans le vin — on obtient les résultats exprimés graphiquement dans la fig. 24. On sait qu'un indicateur coloré donne des indications précises lorsque la concentration des ions H diminue beaucoup pour une faible addition d'alcali. Ces conditions sont approximativement remplies lors du virage du tournesol à $C_H=10^{-7}$, elles ne le sont pas au point de fin de réaction indiqué par les conductibilités : $C_H=10^{-12}$ environ.

Quelques définitions.

Nous appellerons dorénavant *acidité forte* l'acidité titrable avec le tournesol comme indicateur, et nous réserverons l'expression d'*acidité totale* à l'acidité titrable avec les conductibilités. La différence entre l'acidité totale et l'acidité forte sera l'*acidité faible*. Tous ces dosages sont exprimés en cm^3 d'acide normal par litre.

On pourra critiquer le choix de ces expressions, étant donné surtout que la courbe de neutralisation par la soude ne donne pas seulement la concentration moléculaire globale des acides libres mais encore celle des bases faibles combinées. Toutes ces désignations pourront du reste être modifiées par la suite, lorsqu'une expérience suffisamment longue aura établi la valeur pratique des nouveaux dosages. Pour le moment, il suffit de convenir du sens exact que nous attachons aux mots acidité totale, forte et faible.

Dénominations.

Définitions.

<i>Acidité réelle</i> . . .	Concentration en ions H.
<i>Acidité totale</i> . . .	Nombre de cm^3 d'alcali N qu'il faut ajouter à un litre de vin pour provoquer une inflexion de la courbe de neutralisation par la soude.

La signification chimique de ce dosage est rigoureuse : c'est la concentration moléculaire de tous les acides libres, forts et faibles, additionnée de la concentration moléculaire des sels de bases faibles (NH_4 , MgO etc.).

Acidité forte. Nombre de cm^3 d'alcali N qu'il faut ajouter à un litre de vin pour provoquer le virage du tournesol (acidité totale des chimistes).

C'est un chiffre conventionnel, sans signification chimique précise, indiquant la concentration moléculaire de tous les acides libres forts du vin et d'une partie des acides faibles (la partie qui est neutralisée dans les conditions de l'expérience).

Acidité faible Acidité totale — Acidité forte.

C'est la concentration moléculaire des acides faibles qui existent encore dans le vin lorsqu'il est amené au point de virage du tournesol, et la concentration moléculaire des bases faibles. Comme nous le démontrerons plus loin, l'acidité faible des vins comprend: 1^o acides inorganiques faibles, 2^o acides organiques faibles, 3^o bases inorganiques faibles, 4^o bases organiques faibles. L'analyse chimique permet de déterminer les acides et bases inorganiques faibles, tandis qu'il semble difficile

de déterminer séparément les acides et bases organiques faibles.

Acidité organique faible Acidité faible diminuée des acides et bases inorganiques faibles.

C'est la concentration moléculaire de l'ensemble des acides et bases organiques faibles.

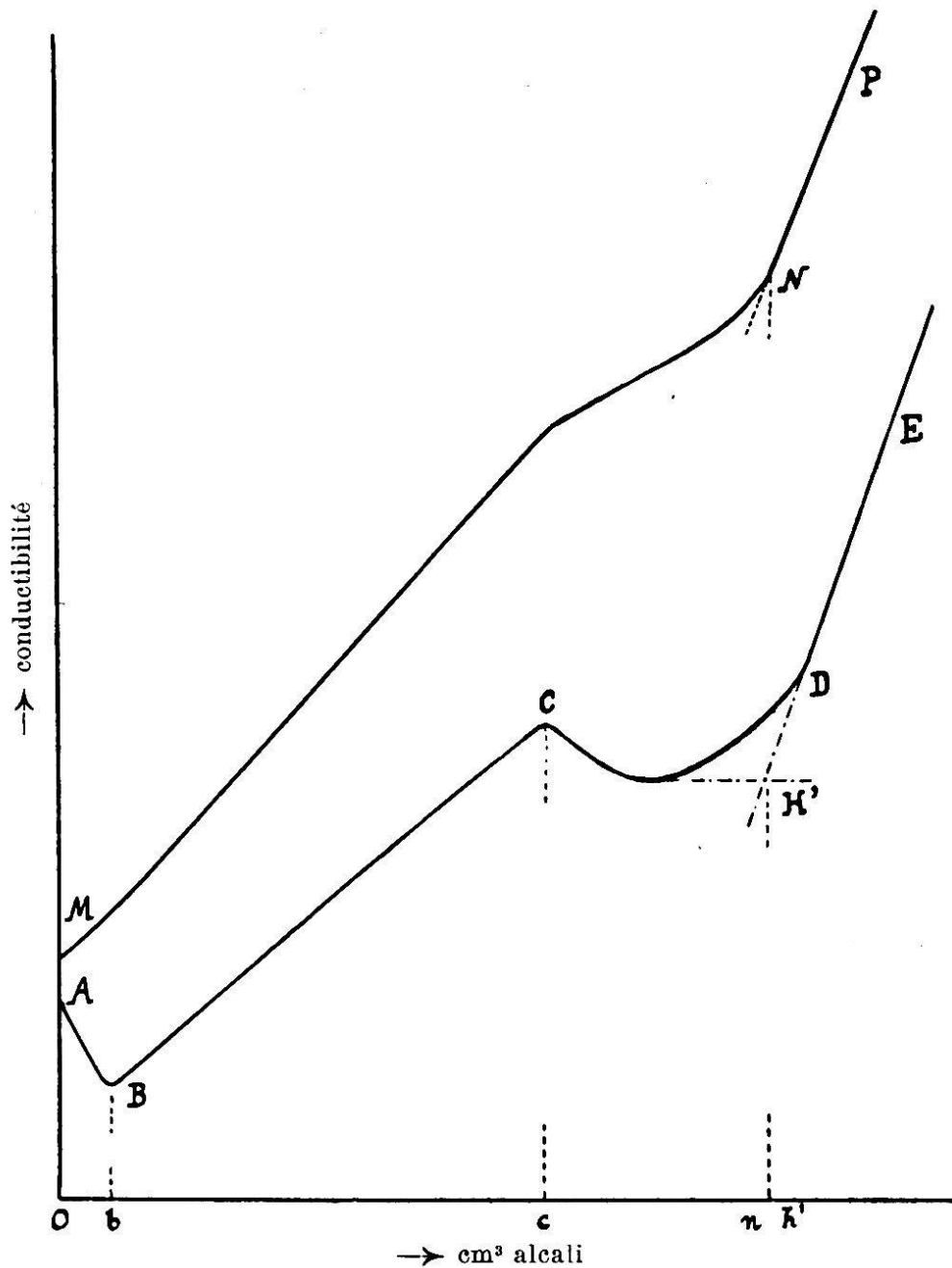


Fig. 25.

*Détermination simultanée des acidités totale,
forte et faible par la baryte.*

Tandis que la courbe de neutralisation du vin par la soude est régulièrement formée de deux branches rectilignes, la courbe de neutralisation par la baryte est plus compliquée. Cela provient en premier lieu de ce que la baryte forme, avec quelques éléments du vin, des combinaisons insolubles qui ne précipitent pas simultanément.

On sait que l'allure générale de la courbe à la baryte 0,25 N est celle de la fig. 25 (courbe ABCDE), qu'elle varie d'un vin à l'autre, mais possède toujours un premier maximum C et une deuxième partie DE sensiblement droite.

Nous avons mentionné, à plusieurs reprises¹, que le point C correspond au virage du tournesol. Des vérifications récentes faites dans différents laboratoires ont confirmé ce fait. Les valeurs de l'acidité forte, déterminées par la courbe à la baryte (abscisse Oc) ou par neutralisation à la soude avec le tournesol, sont presque toujours identiques :

Acidité forte, en cm ³ d'acide N par litre		Ecart	Acidité forte, en cm ³ d'acide N par litre		Ecart
chimique	conduc- tibilité		chimique	conduc- tibilité	
56.0	56.5	+ 0.5	80.0	80.0	0.0
56.8	55.0	— 1.8	80.0	80.0	0.0
64.0	60.6	— 3.4	82.9	84.8	+ 1.9
70.0	69.0	— 1.0	84.1	85.3	+ 1.2
76.8	77.0	+ 0.2	84.8	85.2	+ 0.4
77.0	75.0	— 2.0	84.9	84.9	0.0
78.0	77.0	— 1.0	86.0	87.0	+ 1.0
82.5	84.5	+ 2.0	88.0	87.8	— 0.2
91.0	92.5	+ 1.5	91.0	91.5	+ 0.5

¹ Duloit et Duboux, *Journal suisse de Chimie et de Pharm.*, 1908, 675 ; *Bull. Soc. vaud. sc. nat.*, XLV, 423.

102.6	102.4	— 0.2	93.1	90.0	— 3.1
68.8 ¹	71.0	+ 2.2	94.0	95.0	+ 1.0
69.2	69.1	— 0.1	94.0	94.9	+ 0.9
69.5	70.0	+ 0.5	102.5	104.7	+ 2.2
70.0	70.0	0.0	104.2	104.7	+ 0.5
70.1	70.0	— 0.1	107.0	110.0	+ 3.0
73.0	72.5	— 0.5	110.3	107.4	— 2.9
74.0	77.5	+ 3.5	121.0	125.0	+ 4.0
74.5	72.5	— 2.0	132.0	140.0	+ 8.0
76.0	80.0	+ 4.0	136.5	135.0	— 1.5
78.7	74.8	— 3.9	189.7	190.0	+ 0.3

Dans quelques cas, très rares, il peut y avoir une discordance due à une proportion anormale d'acides carbonique, sulfureux, citrique ou de phosphates dans le vin (voir p. 221).

L'interprétation de la dernière partie de la courbe C D E est moins aisée. Lorsqu'on compare les courbes à la soude et à la baryte, relatives à de mêmes vins et construites à la même échelle des abscisses, on remarque que le point d'inflexion N de la courbe à la soude ne correspond pas exactement au dernier point d'inflexion D de la courbe à la baryte; il apparaît toujours après l'addition d'une quantité un peu plus faible d'alcali. Cette constatation, que nous avons faite dès le début de nos recherches², nous a induit en erreur et conduit à publier une interprétation de l'abscisse *c d* qu'il y a lieu de rectifier. Nous avons admis que, de C en D, la baryte précipite les matières tannantes du vin et que la longueur CH est une mesure de la concentration de ces substances dans le vin³.

En réalité, le point H' de la courbe à la baryte — à la rencontre de la droite D E prolongée et d'une parallèle

¹ Les analyses suivantes ont été effectuées au laboratoire du Service sanitaire fédéral, à Berne.

² Duboux, Thèse, Lausanne, 1908, 40.

³ Dutoit et Duboux, *Journal suisse de chimie et pharm.*, 1908, 690.

menée depuis le minimum de la courbe — a exactement la même signification que le point N de la courbe à la soude, c'est-à-dire qu'il apparaît après la neutralisation de tous les acides du vin et la mise en liberté de toutes les bases faibles combinées. Il est déplacé vers la droite par suite de réactions secondaires que nous allons spécifier.

Ce que nous avons appelé *matières tannantes*, jusqu'en 1909, était donc, à peu de chose près, l'acidité faible. Remarquons cependant que la majeure partie de l'acidité faible—plus des deux tiers souvent chez les vins rouges—est formée par des acides organiques à gros poids moléculaire, les œnotanins, auxquels la désignation de matières tannantes convenait parfaitement.

Deux réactions tendent à déplacer le point H' vers la droite. L'une est la carbonatation de la baryte pendant la titration, lorsque celle-ci dure longtemps; l'autre est la précipitation lente de combinaisons organiques de baryum. Alors que jusqu'au point C la conductibilité prend de suite sa valeur après chaque addition de réactif, elle diminue avec le temps entre C et D et surtout dans le voisinage de D. Il faut donc convenir, une fois pour toutes, d'un mode opératoire, et nous avons choisi celui qui consiste à ajouter la baryte par deux cm^3 à la fois en opérant rapidement.

Dans ces conditions, les courbes obtenues par différents observateurs se superposent assez exactement. Il faut aussi choisir le point final de telle manière que le dosage de l'acidité faible par la baryte soit identique au dosage par la soude.

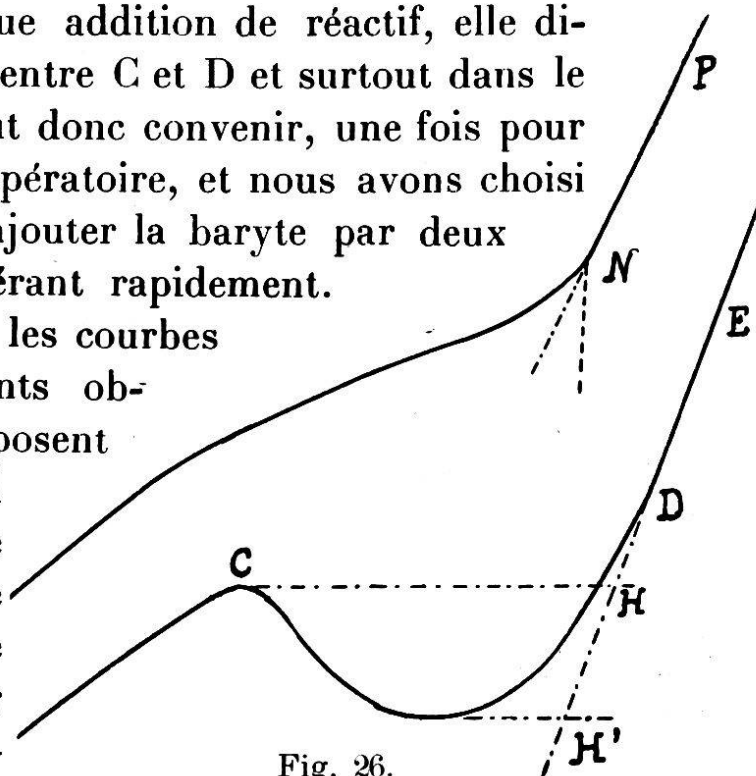


Fig. 26.

La fig. 26 reproduit à une grande échelle la dernière

partie C D E d'une courbe de neutralisation, obtenue en titrant rapidement. La position du point D est difficile à fixer avec une grande précision; on obtiendra en revanche avec toute la rigueur voulue celle des points H ou H'. Le point H est à la rencontre de DE prolongée et d'une parallèle à l'axe des abscisses tracée depuis C.

Nous avons proposé, au début de nos recherches, de choisir le point H comme point final de la neutralisation, mais, en comparant les courbes à la soude et à la baryte d'un grand nombre de vins, nous avons dû constater que le point final de la soude correspond toujours à H' et non pas à H¹. Nous calculerons donc, dorénavant, l'acidité faible d'un vin à partir de l'abscisse ch'.

Le tableau suivant contient quelques résultats comparatifs obtenus en titrant le vin par la soude et par la baryte.

Acidité totale, en cm ³ N par litre		Ecart
soude	baryte	
144.0	144.0	0.0
135.2	134.0	1.2
124.0	126.2	2.2
152.0	149.0	3.0
107.5	111.5	4.0
128.0	130.0	2.0
170.5	175.0	4.5
122.1	121.0	1.1

La concordance des chiffres est bonne et montre que

¹ Il y a cependant un cas où les courbes à la baryte et à la soude ne fournissent pas des résultats concordants, c'est lorsque le vin renferme une quantité anormalement forte de phosphates minéraux. Ceux-ci sont précipités intégralement par la baryte et déplacent le point H' vers la droite de la quantité théorique. Lors des titrations par la soude, au contraire, l'inflexion ne se produit pas après saturation complète, mais après que les $\frac{5}{6}$ environ de l'acide phosphorique est neutralisé. Cela explique les résultats un peu trop faibles obtenus quelquefois en titrant l'acidité par la soude. Cette observation est du reste sans grande importance pratique.

l'on peut déterminer l'acidité totale d'un vin aussi bien avec la soude qu'avec la baryte.

*Répartition des éléments du vin
dans l'acidité forte et l'acidité faible.*

Cette étude a été faite 1^o en ajoutant au vin une quantité connue d'acide ou de sel et en notant le déplacement des points C et H' de la courbe de neutralisation à la baryte, 2^o en opérant les mêmes additions à un vin artificiel de composition connue. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Substances.	Quantité ajoutée, en cm ³ N par litre	Augmentat. de l'acidité		Augmentation d. l'acidité faible, en cm ³ N p. litre
		forte, en cm ³ N par litre	à la courbe	
Acide tartrique	30	30	30	0
» malique	30	30	30	0
» succinique	30	30	30	0
» lactique	30	30	30	0
» acétique	30	30	30	0
» citrique	30	30	8	0
» tannique	30	0	0	30
» carbonique	30	5 à 7	(5)	23 à 25
» sulfureux	30	15	(15)	15
» phosphorique	30	13	10	17
Phosphate de potassium				
primaire	30	3	0	17
secondaire	30	—7	—10	17
tertiaire	30	—17	—20	17
Chlorure d'ammonium	30	0	0	30
Sulfate de magnésium	30	0	0	30
Sulfate d'aluminium	30	0	0	30
Nitrate de manganèse	30	0	0	30
Chlorure de potassium, sodium, calcium	30	0	0	0

a) Les acides tartrique, malique, succinique, lactique et acétique sont entièrement comptés dans l'acidité forte. C'est normal, car on sait que tous ces acides se laissent titrer exactement avec le tournesol comme indicateur.

b) L'acide tannique est entièrement compté dans l'acidité faible. Ce résultat est inattendu. En effet, le tanin de

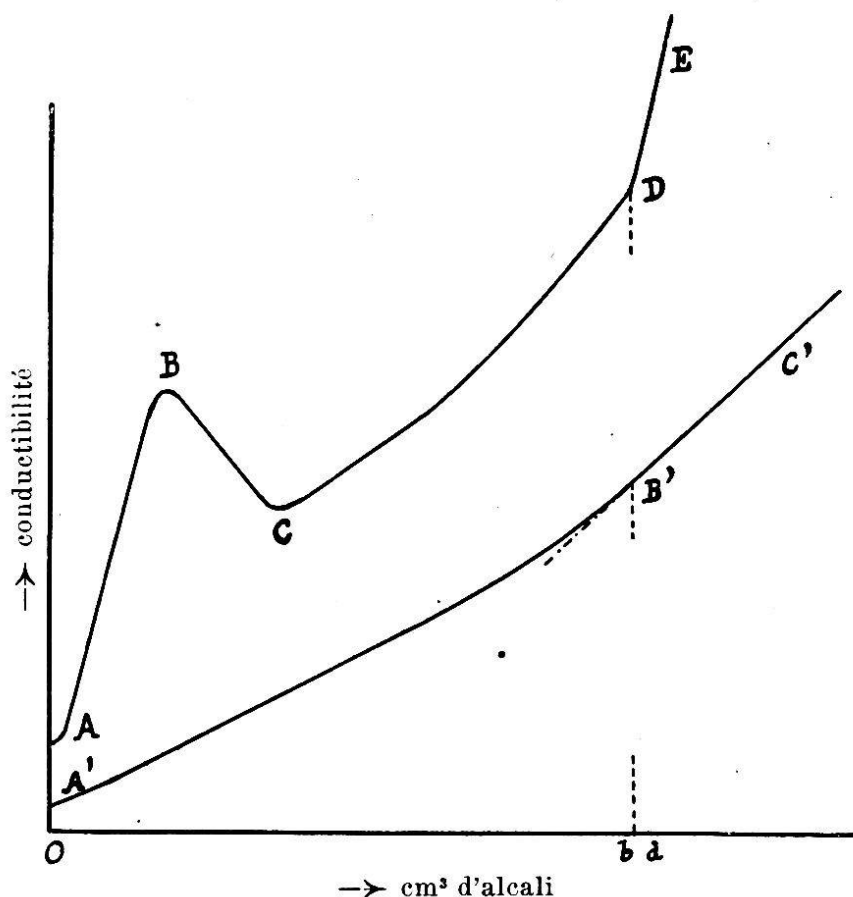


Fig. 27.

chêne purifié est un acide dont la force n'est pas négligeable; sa constante d'affinité est de 0,000 009; ses solutions colorent le tournesol en rouge et il faut une quantité notable d'alcali pour amener la teinte bleue. La courbe de neutralisation du tanin par la baryte a une allure caractéristique (fig. 27); le virage du tournesol se produit en B, après addition du 20 % de l'alcali nécessaire à la saturation complète¹. Au point neutre B, le tannate de baryum

¹ La courbe A'B'C' de la fig. 27, construite à une autre échelle des ordonnées, représente la neutralisation de l'acide tannique par la potasse. La fin de la saturation est indiquée par une inflexion B' correspondant à l'inflexion D de la courbe à la baryte. D'après ces données, une solution normale d'acide tannique renferme par litre 128 gr. de cette substance.

commence à flocculer, d'où la diminution de conductibilité.

Le même tanin qui, lorsqu'il existe seul en solution, exige une quantité appréciable d'alcali pour devenir neutre, se comporte comme un acide excessivement faible quand il est additionné au vin : il n'augmente plus l'acidité forte. Tout se passe comme si le tanin se combinait avec les éléments du vin pour former un acide très faible.

c) L'acide citrique donne lieu à une anomalie. Ses trois H substituables sont titrés avec le tournesol comme indicateur et comptent dans l'acidité forte, tandis qu'un seul H est saturé avant le point C. Il en résulte que, chez un vin riche en acide citrique, l'acidité forte déterminée par les deux méthodes est différente : elle est toujours plus forte au tournesol. La différence correspond, théoriquement, aux deux tiers de l'acide citrique.

d) Les acides carbonique et sulfureux sont entièrement titrés comme acides bibasiques par la méthode des conductibilités : le déplacement du dernier point d'inflexion de la courbe à la baryte est absolument net dans les deux cas. La présence de ces corps en grande quantité modifie par contre l'allure de la courbe au voisinage du point C et rend la détermination de l'acidité forte moins précise (voir p. 225 et 226).

e) L'acide phosphorique est compté pour un des H substituables dans l'acidité forte déterminée par la courbe à la baryte, et pour les deux autres dans l'acidité faible, ce qui a lieu de surprendre. En effet, lorsqu'on titre H^3PO^4 avec le tournesol comme indicateur, le virage se produit après que les $\frac{4}{9}$ environ de l'acide sont saturés : c'est-à-dire que MH^2PO^4 est encore acide au tournesol, tandis que M^2HPO^4 est alcalin.

Il en résulte que, lorsqu'un vin contient beaucoup de phosphates, l'acidité forte déterminée au tournesol sera plus grande que celle déterminée par la courbe de neutralisation. Ces écarts sont en général insignifiants, étant

donné la faible quantité de phosphates contenus normalement dans les vins.

L'influence des orthophosphates secondaires et tertiaires s'explique naturellement, ces sels repassant dans le vin à l'état primaire, avec mise en liberté d'un ou deux équivalents d'alcali.

f) Les sels des bases faibles — NH_4 , MgO , MnO , Al_2O_3 — sont transformés en sels de baryum avec mise en liberté des bases. Lorsqu'on ajoute au vin un grand excès de sel de magnésium, il semble que la totalité de la magnésie ne soit pas déplacée, mais les $\frac{3}{4}$ seulement. Cette observation, sans importance pour l'analyse des vins, est intéressante à d'autres points de vue.

La quantité de sels d'ammoniaque, de manganèse et d'aluminium que le vin contient normalement est si minime qu'elle n'augmente pas l'acidité faible d'une quantité appréciable. Il n'en est pas de même des sels de magnésium qui existent toujours en assez grande proportion et forment une partie sensible de l'acidité faible (20 % environ).

g) L'addition au vin de sels de fer provoque un phénomène assez singulier. Il y a précipitation de phosphate ferrique en milieu acide, avant le point neutre, et diminution de l'acidité faible¹.

h) L'addition au vin de sels neutres de potassium, sodium, calcium; de glycérine, glucose, alcool, etc., ne modifie pas l'acidité totale comme c'était à prévoir.

Nous ne nous sommes pas contentés d'ajouter au vin des éléments qui y ont été spécifiés, mais nous avons aussi étudié l'influence des substances étrangères comme acide borique, phénol, sels de bases organiques faibles,

¹ Nous avons eu à examiner le cas intéressant d'un vin, conservé dans un réservoir en fer, qui avait dissout la quantité énorme de 0,3 gr. de fer par litre. Les phosphates avaient disparu ainsi qu'une partie des tanins et de l'acidité faible.

etc. Ces expériences n'offraient pas d'autre intérêt que de prouver que seuls les acides faibles et les sels de bases faibles sont comptés dans l'acidité totale et forment ce que nous avons appelé l'acidité faible.

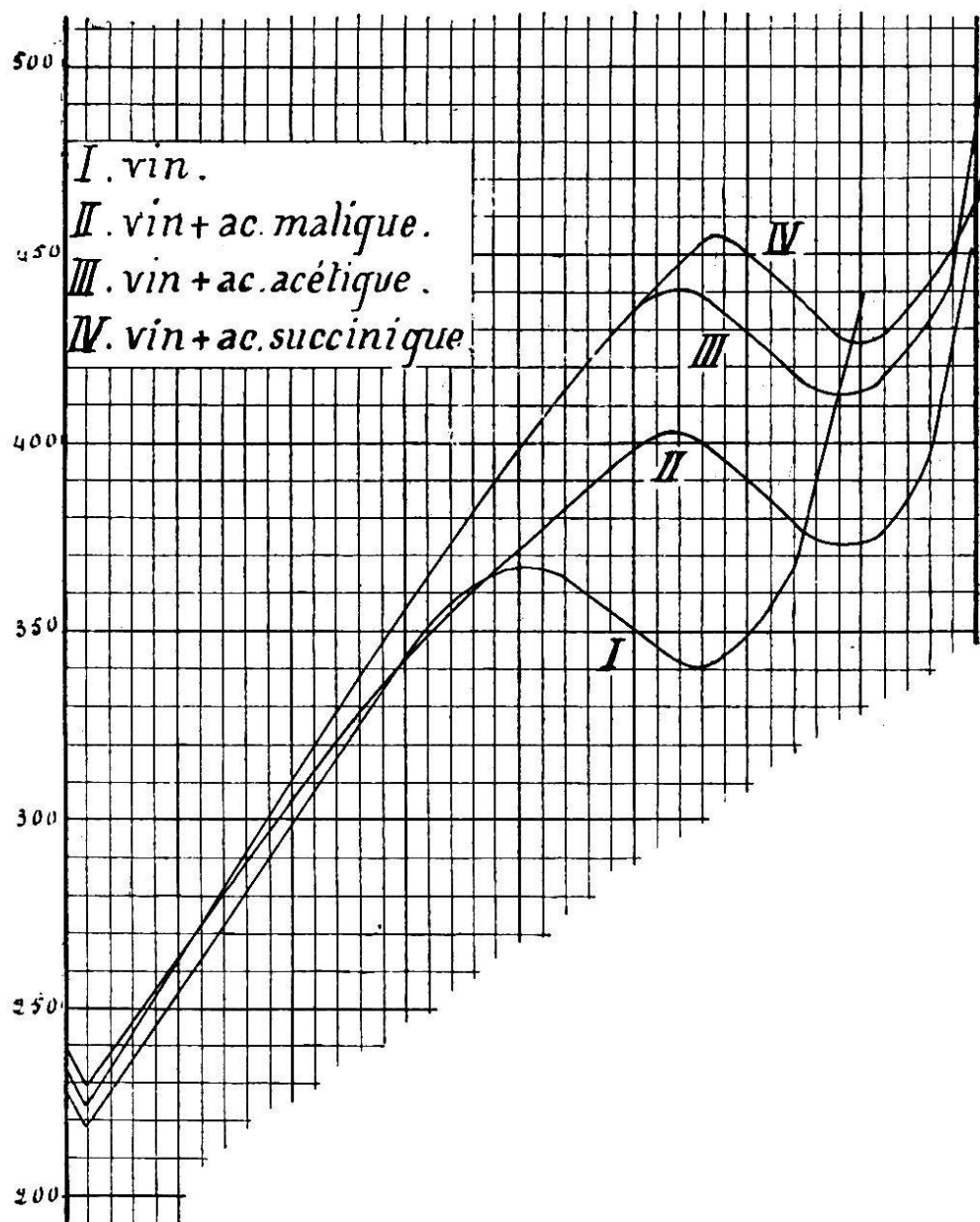


Fig. 28.

Influence des divers éléments du vin sur la forme de la courbe de neutralisation par la baryte.

Les mêmes substances qui modifient l'acidité forte ou faible influencent aussi la forme de la courbe de neutralisa-

tion. Lorsqu'on connaît les déformations provoquées par un excès de l'un ou de l'autre des composants du vin, la courbe à la baryte donne, en plus des dosages rigoureux déjà mentionnés, des renseignements qualitatifs sur la composition du vin. C'est pour cette raison qu'il nous a paru intéressant de reproduire quelques-unes des courbes les plus caractéristiques.

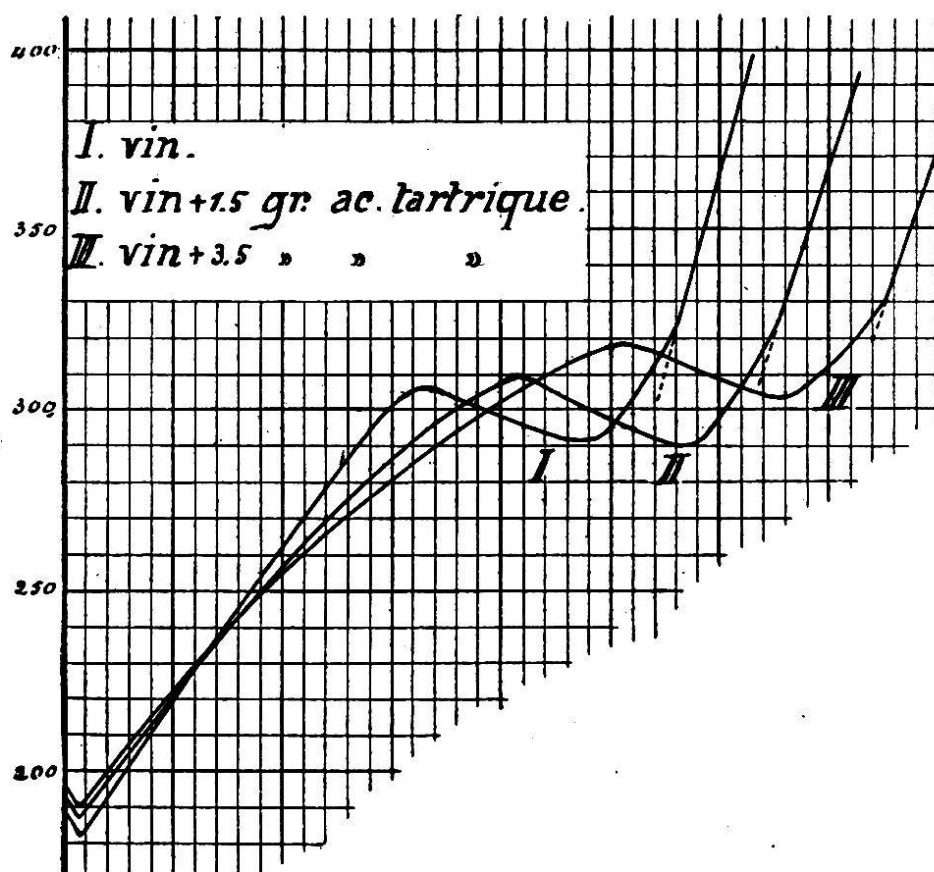


Fig. 29.

a) Acides lactique, succinique et acétique. — Ces substances augmentent la longueur de la partie BC sans en modifier l'inclinaison ; elles n'exercent aucune influence sur les autres parties de la courbe de neutralisation (fig. 28).

b) Acides malique, tartrique et citrique. — Les sels de baryum des acides malique et tartrique sont peu solubles et existent partiellement à l'état colloïdal entre B et C, ce qui provoque une diminution de la conductibilité et un aplatissement de la courbe (fig. 29 et courbe II, fig. 28).

Au point neutre C, les micelles, dont on voit le fourmillement à l'ultramicroscope, flocculent brusquement. La partie CDE de la courbe n'est pas modifiée par l'addition de l'un ou l'autre de ces acides au vin, malgré la précipitation des sels de baryum. Cette observation confirme les renseignements fournis par l'ultramicroscope : la formation des sels de baryum insolubles a lieu de Ben C, bien qu'elle ne soit pas visible à l'œil.

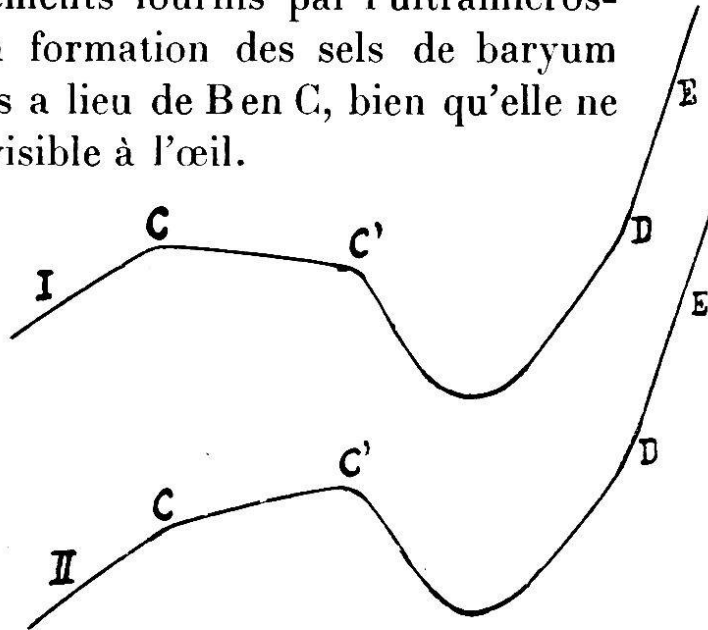


Fig. 30.

L'acide malique provoquant un aplatissement assez faible de la courbe, celui-ci provient surtout de l'acide tartrique. On peut même établir une relation, malheureusement peu précise, entre l'angle formé par BC et l'axe des abscisses et la teneur du vin en acide tartrique.

L'acide citrique précipite également avant le point C et diminue beaucoup l'inclinaison de BC, mais on sait que cet acide n'est pas un constituant normal du vin.

c) Acide carbonique. — La totalité de l'acide carbonique est précipité après le point neutre, avant que les phosphates et tannates de baryum, etc., soient formés. Les réactions ne sont pas instantanées, aussi la forme de la courbe varie-t-elle avec la durée de la titration. La forme I (fig. 30) correspond à une détermination rapide et la forme II à une titration lente.

Cette variation de la conductibilité avec le temps est

défavorable, car elle diminue la netteté de la courbe. On fera donc bien de chasser l'acide carbonique avant la titration, en chauffant un instant le vin, ou en y faisant barboter un courant d'air privé d'acide carbonique.

d) Acide sulfureux. — L'addition d'acide sulfureux aux vins rend également la conductibilité fonction du temps et conduit par conséquent à des courbes irrégulières. Tant que la quantité d'acide sulfureux total ne dépasse pas 100-200 mgr. par litre, les courbes sont bonnes, à condition d'opérer rapidement. La moitié de l'acide sulfureux est neutralisé avant le point C et l'autre moitié après. Les vins très sulfités conduisent à des courbes moins régulières. Celles qui sont reproduites dans la fig. 31 concernent un vin contenant 1120 mgr. par litre d'acide sulfureux total.

Courbe I = titration rapide.

Courbe II = titration lente.

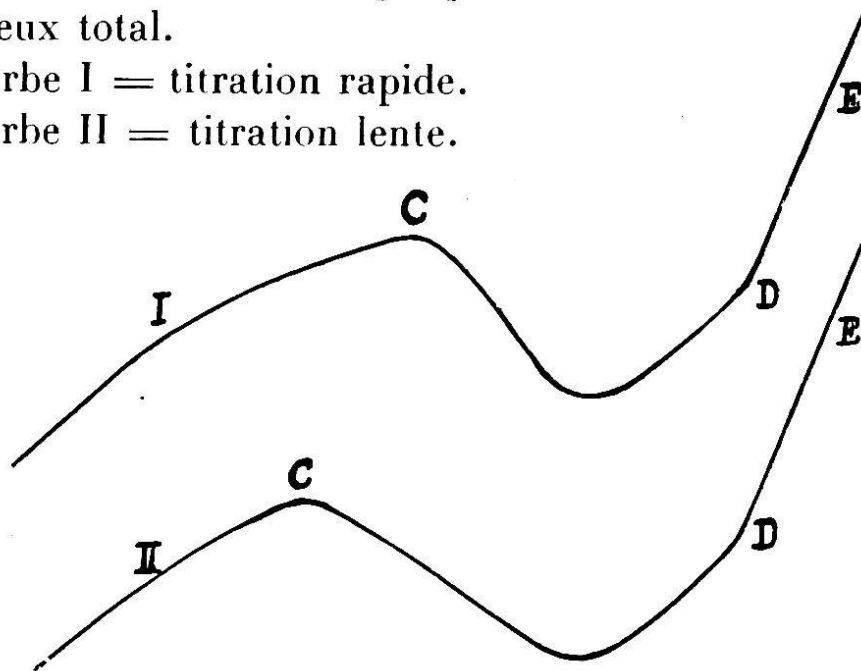


Fig. 31.

Ces observations justifient le mode opératoire que nous avons adopté et qui consiste à ne jamais interrompre une titration à la baryte, sinon l'acidité forte des vins sulfités serait plus faible avec les conductibilités qu'avec le tournesol comme indicateur.

e) Phosphates. — La précipitation des phosphates suit celle des carbonates. En l'absence d'acide carbonique, ils

précipitent dès le point C en provoquant une diminution de la conductibilité.

f) Tannins. — Leur floculation suit la précipitation des phosphates et se marque par une diminution d'inclinaison de la courbe qui devient presque horizontale.

g) Sels de bases faibles. — Le déplacement des sels de magnésium s'effectue après la précipitation des phosphates et simultanément avec la floculation des tannates. Un excès de sels de magnésium ou d'ammonium diminue la conductibilité et accentue la courbe dans le voisinage du point D.

La fig. 32 montre l'ordre de précipitation et la forme que prend la courbe après ces diverses additions.

Courbe I. = Vin artificiel contenant tous les éléments spécifiés du vin naturel, à l'exception de ceux qui influencent l'acidité faible.

Courbe II. = Même vin + KH^2PO^4 .

Courbe III. = Même vin + KH^2PO^4 + tannin.

Courbe IV. = Même vin + KH^2PO^4 + tannin + NH^4Cl + MgSO^4 .

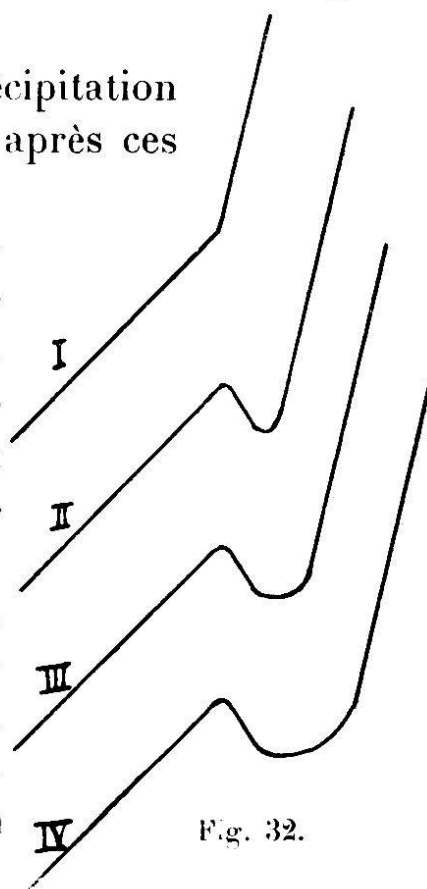


Fig. 32.

h) Non électrolytes. — L'addition de substances non conductrices ne fausse aucun des dosages mais elle peut influencer l'inclinaison générale de la courbe. Nous avons montré (p. 253) qu'en faisant varier artificiellement la viscosité η d'un vin, sans modifier les électrolytes qui y sont contenus, la conductibilité spécifique z varie en raison inverse de la viscosité, soit $z\eta = \text{constant}$. Le coefficient angulaire $\frac{dz}{dc}$, en chaque point de la courbe, varie de même,

c'est-à-dire que lorsque la viscosité passe de η_1 à η_2 ce coefficient passe de $\frac{dz}{dc}$ à $\frac{\eta_1}{\eta_2} \frac{dz}{dc}$.

Nous avons établi aussi que la viscosité dépend principalement de la teneur du vin en alcool, l'influence des autres éléments du vin — acides, glycérine, sucres, etc. — étant négligeable chez les vins normaux. Il en résulte que l'inclinaison générale de toute la courbe est influencée par le degré alcoolique : la courbe d'un vin riche en alcool est aplatie et inversément.

Quelques résultats analytiques.

Les méthodes physico-chimiques de détermination des acidités, appliquées à l'analyse de vins *artificiels* de composition connue, permettent de retrouver les divers éléments du vin répartis entre les acidités forte, faible et organique, conformément aux prévisions de la théorie. Nous reproduisons ci-dessous les résultats de l'analyse d'un vin dont la composition était la suivante :

Acide tartrique	40.0	cm ³ N	par litre
» malique	15.4	»	»
» succinique	19.3	»	»
» lactique	33.3	»	»
» acétique	20.0	»	»
» chlorhydrique	1.5	»	»
» sulfurique	10.6	»	»
» phosphorique	12.6	»	»
» tannique	1.6	»	»
Potasse caustique	20.0	»	»
Soude	3.4	»	»
Chaux	4.5	»	»
Magnésie	10.6	»	»
Ammoniaque	1.5	»	»
Alcool à 95°	105	cm ³	par litre

Glycérine	8.0 gr. par litre.
Glucose	1.0 » »

Conformément à nos définitions :

Acidité totale = Σ acides — potasse — soude — chaux
 = 40.0 + 15.1 + 19.3 + 33.3 + 20 + 1.5 + 10.6
 + 12.6 + 1.6 — 20.0 — 3.4 — 4.5 = 126.1 cm³ N.

Acidité forte = acides tartrique + malique + succinique
 + lactique + acétique + chlorhydrique + sulfurique
 + $\frac{4}{9}$ phosphorique — Σ bases = 40.0 + 15.1 + 19.3
 + 33.3 + 20 + 1.5 + 10.6 + $\frac{4}{9}$ 12.6 — 20.0 —
 3.4 — 4.5 — 10.6 — 1.5 = 105.4 cm³N.

Acidité faible = $\frac{5}{9}$ acide phosphorique + acide tannique
 + magnésie + ammoniacque = $\frac{5}{9}$ 12.6 + 1.6 + 10.6
 + 1.5 = 20.7 cm³N.

Acidité organique faible = acide tannique = 1.6.

La courbe de neutralisation par la baryte conduit aux résultats suivants :

	Observé	Théorique	Ecart
Acidité totale	126.0	126.1	0.1
» forte	104.0	105.4	1.4
» faible	22.0	20.7	1.3
» organique faible	2.9	1.6	1.3

La concordance des chiffres est bonne et les erreurs d'expériences atteignent au maximum 1,4 cm³N. On remarquera que l'acidité faible de ce vin artificiel, presque entièrement formée par des acides et bases inorganiques, est moins considérable que chez les vins naturels. Cela est dû à un déficit énorme d'acides organiques faibles. Ce dernier dosage est donc le plus intéressant à effectuer ; c'est une détermination entièrement nouvelle.

Nos analyses de vins *naturels* ont été obtenues en déterminant, pour chaque vin, la courbe de neutralisation par la baryte et la quantité des éléments inorganiques susceptibles de modifier l'acidité faible. En retranchant de l'acidité faible les acides faibles inorganiques (les $\frac{5}{9}$ de

l'acide phosphorique, la moitié de l'acide sulfureux) et les bases faibles inorganiques (magnésie, ammoniacque, fer, alumine, manganèse), on obtient l'acidité organique faible. En pratique, on pourra ne pas tenir compte du fer, de l'alumine et du manganèse, qui existent toujours à l'état de traces dans les vins, et l'on calculera l'acidité organique faible en diminuant l'acidité faible des $\frac{5}{9}$ de l'acide phosphorique, de la moitié de l'acide sulfureux, de la totalité de la magnésie et de l'ammoniacque, ces éléments étant exprimés en cm^3N par litre.

Ac. totale	Ac. forte	Ac. faible	P ²⁰⁵ min.	SO ² total	MgO	NH ⁴	Ac. org. faible
144.0	102.5	41.5	10.3	—	9.5	1.0	25.3
134.0	77.0	57.0	18.7	—	14.4	0.8	31.4
126.2	78.5	47.7	15.9	—	11.6	0.9	26.4
149.0	113.0	36.0	13.7	1.2	8.8	0.3	18.7
111.5	67.5	44.0	9.4	0.9	10.1	0.8	27.5
130.0	81.0	49.0	14.1	—	15.3	1.2	24.7
175.0	120.0	55.0	19.2	—	14.7	1.5	28.1
121.0	94.0	27.0	9.7	0.8	7.9	0.4	12.9

Les analyses dont nous disposons sont nombreuses en ce qui concerne les acidités totale, forte et faible; elles portent sur près de 400 vins et montrent que l'acidité faible d'un vin naturel est toujours considérable: c'est au moins le 20 % et quelquefois plus du 45 % de l'acidité totale.

Nous avons effectué peu d'analyses complètes de vins, permettant de calculer l'acidité faible organique, aussi ne pouvons-nous établir des normes de ce constituant intéressant du vin. Il est cependant certain que l'acidité faible des vins naturels comprend des acides organiques (matières tannantes) en grande quantité (50 % de l'acidité faible, dans les analyses reproduites), alors que chez un vin artificiel, contenant une proportion normale de tous les éléments qui étaient dosés jusqu'ici, l'acidité organique faible est presque nulle.

Acidité volatile.

La détermination de l'acidité volatile d'un vin a pour objet de rechercher une quantité anormale d'acide acétique. Mais le distillatum d'un vin contient, à côté de l'acide acétique, de petites quantités de ses homologues supérieurs : les acides propionique, butyrique, valérique, etc. et le plus souvent de l'acide sulfureux.

Lorsque le vin ne renferme pas d'acide sulfureux, il est alors logique d'exprimer l'acidité volatile en acide acétique, car tous ses homologues supérieurs ont la même fonction chimique et une constante d'affinité très rapprochée de celle de l'acide acétique.

Il en va tout autrement avec un vin soufré. L'acide sulfureux formé, très volatil à la vapeur d'eau, augmente d'une quantité notable l'acidité du distillatum, et les déterminations de l'acide acétique sont parfois faussées. Il ne semble pas que l'on ait suffisamment tenu compte jusqu'ici de cette cause d'erreurs.

La neutralisation du distillatum, suivie par les conductibilités, renseigne sur la nature des acides volatils. Les courbes de la fig. 33 ont été fournies par trois vins, dont l'acidité volatile totale, déterminée par acidimétrie, ou par l'abscisse Ob , est la même, mais chez lesquels la proportion des acides acétique et sulfureux est différente. L'un de ces vins ne contient pas d'acide sulfureux, la courbe $A''B$ est en effet caracté-

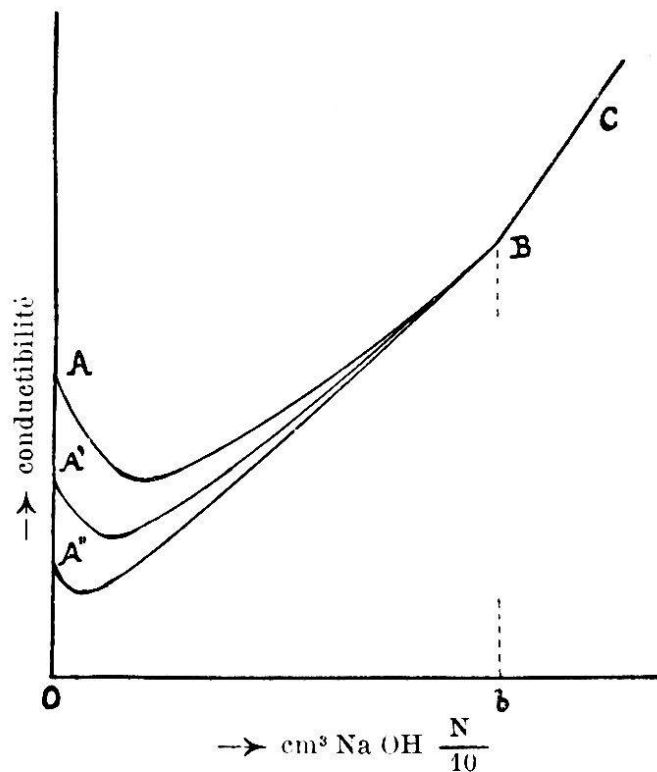


Fig. 33.

ristique de la neutralisation d'acides faibles. Les courbes A'B et surtout AB prouvent au contraire que les deux autres vins renferment une notable proportion d'acide sulfureux.

Les vins blancs vieux donnent ordinairement une courbe du type AB, tandis que les vins nouveaux donnent une courbe du type A''B. Cela s'explique par le fait que les premiers contiennent toujours de l'acide sulfureux introduit par des soufrages répétés, alors que les vins nouveaux n'ont pas encore subi ces traitements.

Pour obtenir la quantité exacte d'acide acétique et de ses homologues, il faut retrancher de l'acidité volatile totale la part due à l'acide sulfureux. L'examen de la courbe de neutralisation du distillatum permet de faire ce calcul approximativement. L'acide sulfureux, bibasique, se comporte au point de vue des titrations par la méthode des conductibilités comme un mélange de deux acides, l'un très fort, l'autre très faible. L'un de ces groupes acides est beaucoup plus dissocié que l'autre. Il en résulte que la courbe de neutralisation AB du distillatum d'un vin, contenant de l'acide sulfureux, présente un minimum très marqué correspondant à la neutralisation du groupe acide le plus fort. En doublant l'abscisse du minimum, on obtient la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser l'acide sulfureux. On en déduit par différence la quantité d'acide acétique.

La part de l'acide sulfureux dans l'acidité volatile des vins est loin d'être négligeable. Alors qu'elle est nulle dans les vins nouveaux, elle atteint quelquefois des proportions considérables chez les vins vieux : 25 à 50 % de l'acidité volatile totale.

II. Alcalinité.

Alcalinité des cendres.

Ce dosage, qui est courant dans l'analyse des vins, s'effectue en calcinant l'extrait sec puis en ajoutant aux cendres un excès d'acide titré qui dissout les carbonates et

dont on titre en retour l'excédent. L'alcalinité des cendres est exprimée généralement en $\text{cm}^3 \text{ N}$ par litre ; elle représente la quantité de bases inorganiques fixes combinées aux acides organiques du vin, à une correction près due à la présence des phosphates.

Par calcination, les orthophosphates primaires du vin se transforment en phosphates tertiaires : les cendres étant un milieu alcalin. Cette transformation se fait aux dépens des carbonates alcalins provenant des sels organiques, suivant la réaction



L'addition d'acide aux cendres ramène de nouveau les phosphates à l'état primaire. Lorsqu'on neutralise cette solution, les phosphates passent progressivement à l'état de sels secondaires et, au point de virage de la phénolphthaleïne — indicateur recommandé —, ils sont presque entièrement à l'état de $\text{M}^2 \text{HPO}^4$. Il en résulte qu'on pourrait corriger l'erreur due aux phosphates en dosant $\text{P}^2 \text{O}^5$ dans le vin et en ajoutant le tiers de cette valeur exprimée en $\text{cm}^3 \text{ N}$ par litre, à l'alcalinité. Malgré cette correction, le dosage de l'alcalinité des cendres, par voie directe, est peu précis en raison de la difficulté qu'il y a à observer le virage de l'indicateur.

K. Farnsteiner élimine complètement ces sels de la solution en ajoutant un excès de chlorure de calcium et d'ammoniaque titrée ; les phosphates précipitent à l'état de sel neutre $\text{Ca}^3 (\text{PO}^4)^2$ et on titre en retour l'ammoniaque¹.

¹ Ce dosage s'effectue, d'après Farnsteiner, de la manière suivante :

On traite les cendres de 50 cm^3 de vin par 10-20 cm^3 d' $\text{HCl} \frac{\text{N}}{2}$ à une douce chaleur, verse la solution acide dans un erlenmeyer avec 30 cm^3 d'eau distillée, chauffe à ébullition pendant 3 minutes, laisse refroidir et introduit la solution dans un cylindre gradué fermé à l'émeri, avec 20 cm^3 d'eau distillée. On ajoute 5 à 10 cm^3 d'une solution de chlorure de calcium neutre (contenant par 100 cm^3 : 5 gr. Ca Cl^2 et 10 gr. $\text{NH}^4 \text{Cl}$) et 10-20 cm^3 d'une solution $\frac{\text{N}}{2}$ d'ammoniaque, dilue à 100 cm^3 avec de l'eau distillée — privée d'acide carboni-

L'alcalinité déterminée de cette façon est évidemment trop faible, car on suppose que tous les acides minéraux du vin, sont entièrement neutralisés, ce qui est loin d'être le cas pour l'acide phosphorique. Connaissant la teneur d'un vin en P^2O^5 , on pourra alors faire une correction rigoureuse¹ : on ajoute à l'alcalinité, déterminée par la méthode de Farnsteiner, les $\frac{2}{3}$ de l'acide phosphorique total, exprimé en $cm^3 N$ par litre.

Alcalinité totale et alcalinité organique.

L'analyse des cendres, portant sur des alcalis inorganiques fixes, ne fournit aucun renseignement sur les alcalis volatils ou décomposables par la chaleur. On sait cependant que ces bases existent dans le vin. L'une d'elles, l'ammoniacque, peut être dosée avec assez de précision par l'analyse pondérable ($NH^4 Pt Cl^6$) ou par volumétrie physico-chimique (voir p. 248). Les autres échappaient jusqu'ici, soit en groupe, soit isolément, à un dosage précis. On en ignore aussi la nature chimique, bien que la présence dans les vins d'une série de composés organiques basiques tels que la triméthylamine, la xanthine, l'hypoxanthine, etc.², ait été soupçonnée ou établie.

Une preuve indirecte que le vin renferme bien des alcalis autres que les bases inorganiques fixes est le fait, souvent constaté, qu'un vin artificiel contenant, dans la même proportion, tous les éléments dosables d'un vin a une

que —, brasse fortement et laisse reposer 12 heures. On prélève ensuite 25-50 cm^3 de la solution claire et titre par l'acide chlorhydrique N et le méthylorange.

Soit S le volume en $cm^3 N$ d'HCl ajouté à la solution,
 n le volume en $cm^3 N$ d' NH^3 ,
 s le volume en $cm^3 N$ d'HCl utilisé pour la titration en retour.
 Alcalinité = $S + s - n$

(*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr u. Genussmittel*, 1907, 13, 335.)

¹ V. der Heide et W. I. Baragiola, *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, 1910, 4047.

² L. Grünhut, *Die chemie des Weines*, 148, Stuttgart 1897.

concentration d'ions H toujours plus forte que celle d'un même vin naturel.

Nous nous proposons de montrer, dans les paragraphes suivants, que les courbes de déplacement conduisent au dosage nouveau de la somme moléculaire des alcalis combinés aux acides faibles du vin, donc aux acides organiques.

Les termes choisis pour désigner ces dosages volumétriques ont le sens suivant :

Alcalinité totale = Concentration moléculaire des alcalis inorganiques et organiques combinés aux acides organiques du vin ; est exprimée en $\text{cm}^3 \text{N}$ (ou milliéquivalents) par litre.

Alcalinité des cendres ou *alcalinité fixe*¹ = Concentration moléculaire des alcalis minéraux, non volatils, combinés aux acides organiques du vin ; est exprimée en $\text{cm}^3 \text{N}$ par litre et déterminée par la méthode de Farnsteiner, en ajoutant au résultat final les $\frac{2}{3}$ de l'acide phosphorique.

Alcalinité organique = Alcalinité totale diminuée de l'alcalinité des cendres et de l'ammoniaque.

Détermination de l'alcalinité totale par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique.

Les acides forts, comme l'acide chlorhydrique, déplacent les acides faibles combinés du vin et la titration directe de ce liquide par HCl, N, conduit à une courbe de déplacement

¹ Nous conservons cette dénomination d'*alcalinité des cendres* qui est d'usage, mais le terme *alcalinité fixe* exprimerait mieux ce dosage.

qui est du type reproduit dans la fig. 34 (courbe ABC). L'interprétation de ces courbes, sans point singulier, n'est pas aisée. L'inclinaison des deux parties AB et BC est très différente, comme cela est toujours le cas chez les courbes

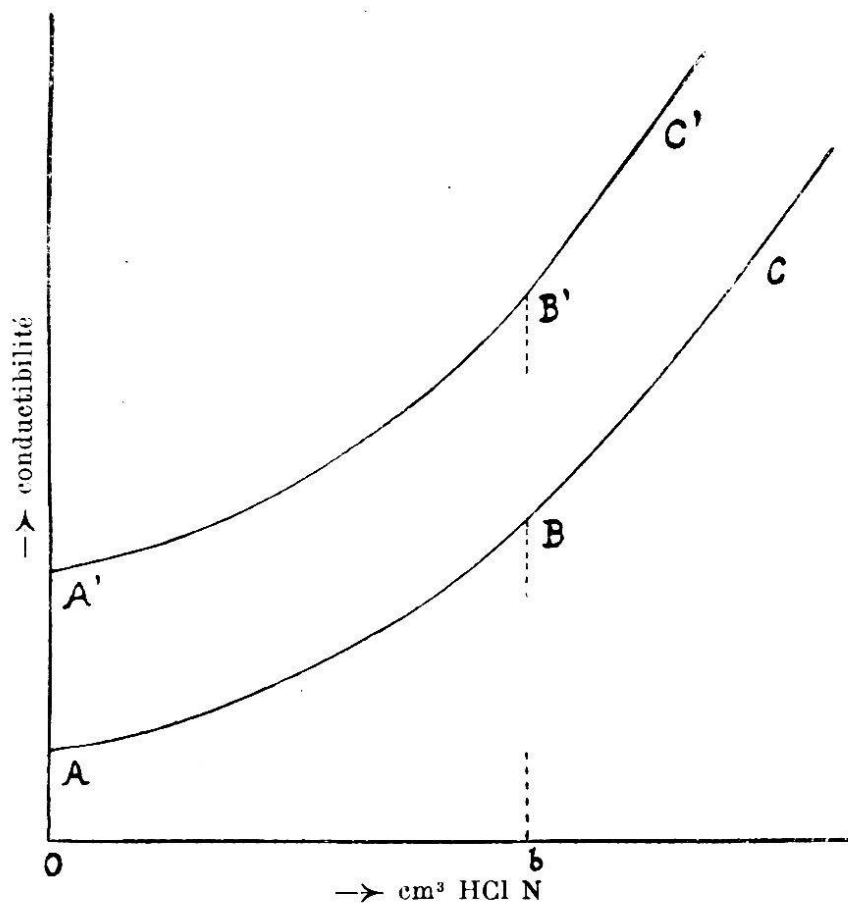


Fig. 34.

de déplacement, mais le point final de la réaction est difficile à saisir. Théoriquement, il devrait se trouver à la rencontre d'une tangente menée depuis l'origine de la courbe et de l'asymptote de BC. Des essais nombreux nous ont convaincus qu'il n'était pas possible d'obtenir graphiquement le point cherché avec une précision suffisante.

Nous avons alors modifié les conditions de l'expérience jusqu'à ce que la courbe présente un point singulier, étant guidés par les considérations théoriques qui ont été développées dans la première partie de ce mémoire.

On sait que les courbes de déplacement d'un sel d'acide faible par un acide fort accusent une inflexion d'autant

plus nettement marquée, toutes choses égales, que : 1° l'acide du sel est plus faible, 2° l'alcali du sel est plus fort.

Le vin contient une série d'acides de force très différente : acides sulfurique, phosphorique, tartrique, malique, succinique, lactique, acétique et homologues, mais tous plus faibles que l'acide chlorhydrique. Il fallait rechercher, en premier lieu, si les sels d'acides inorganiques forts — sulfates et phosphates — ne sont pas partiellement déplacés par l'acide chlorhydrique. L'expérience a montré que c'est le cas. L'addition au vin de sulfates et phosphates acides déplace l'inflexion B vers la droite, en même temps qu'elle en diminue encore la netteté.

L'influence défavorable des sulfates et phosphates peut être annihilée en éliminant ces sels sous forme de précipités insolubles. En ajoutant au vin une quantité de chlorure de baryum suffisante pour précipiter tous les sulfates, on ne modifie pas l'alcalinité, le chlorure formé ne réagissant pas avec HCl. La précipitation par la baryte titrée est préférable, en ce sens que la conductibilité diminue ; mais on augmente dans ce cas l'alcalinité du vin, aussi convient-il d'ajouter la quantité exacte de baryte, nécessaire à la précipitation des sulfates, et d'en tenir compte dans le calcul du résultat final.

Le cas n'est plus tout à fait identique en ce qui concerne l'élimination des phosphates. En précipitant ceux-ci par le nitrate d'uranyle, même en petit excès, ils entrent dans une combinaison insoluble ; mais la réaction

$$M H^2 P O^4 + U O^2 (N O^3)^2 = U O^2 H P O^4 + M N O^3 + H N O$$

indique que la moitié de l'acide nitrique du nitrate d'uranyle est devenu libre. Il en résulte que l'alcalinité du vin, déterminée après précipitation, est trop faible et qu'elle doit être augmentée de 2 équivalents grammes pour chaque molécule gramme de P^2O^5 . Expriment l'alcalinité et les phosphates minéraux en $cm^3 N$ par litre de vin, on ajoutera à l'alcalinité le tiers des cm^3 de phosphates.

Soit, par exemple, un vin contenant 0,42 gr. K^2SO_4 ($= 4,8 \text{ cm}^3 N$) et 0,31 gr. P^2O_5 minéral ($= 13 \text{ cm}^3 N$) et dont l'alcalinité, déterminée — après addition de baryte et de nitrate d'uranyle — par HCl, N , est de $28,0 \text{ cm}^3 N$ par litre. L'alcalinité totale réelle est donc de $28,0 - 4,8 + 4,3 = 27,5 \text{ cm}^3 N$.

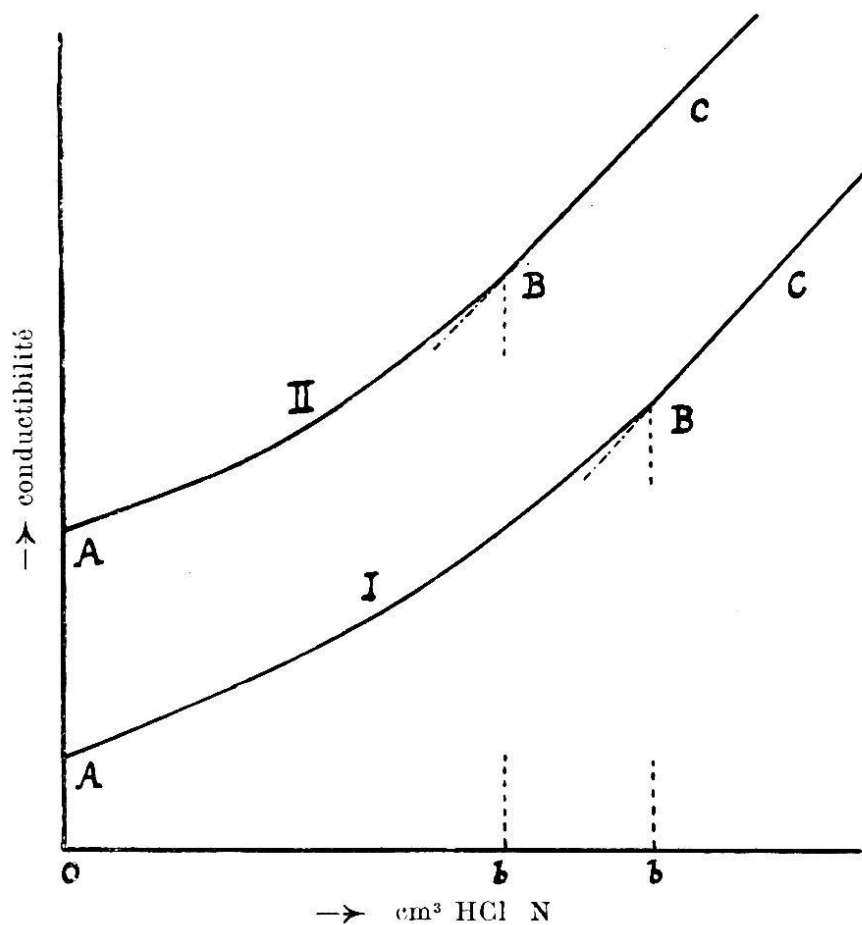


Fig. 35.

Après précipitation des sulfates et phosphates, la courbe de déplacement par l'acide chlorhydrique devient plus caractéristique (fig. 34, courbe $A'B'C'$), mais l'inflexion B' n'est pas encore assez nette pour permettre un dosage exact de l'alcalinité. Cela provient de ce que la force de l'acide tartrique n'est pas négligeable ; le déplacement des tartrates n'est complet qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

L'alcool diminue la force de l'acide tartrique plus qu'il ne diminue celle de l'acide chlorhydrique, aussi les courbes

de déplacement de vins alcoolisés se rapprochent-elles d'autant plus de deux droites que le titre alcoolique est plus élevé. Cette action favorable de l'alcool est contrebalancée par une diminution de l'inclinaison : plus on ajoute d'alcool au vin, moins l'angle que forme AB et BC sera accentué¹. Il y aura donc une certaine teneur en alcool pour laquelle les courbes de déplacement seront le plus nettes ; celle-ci est de 80 % environ (1 volume de vin + 5 volumes d'alcool) d'après nos expériences.

Les courbes de déplacement par HCl de vins alcoolisés peuvent prendre toutes les formes comprises entre la courbe I et la courbe II de la fig. 35 qui reproduit les deux types extrêmes. Dans la forme I le point B se trouve à l'intersection d'une droite et d'une courbe. L'erreur que l'on commet en appréciant sa position est très faible.

Dans la forme II la partie BC n'est pas une droite, mais une courbe à grand rayon de courbure et convexe par rapport à l'axe des abscisses. La position du point B, à la rencontre de deux courbes à rayons de courbure différents, sera plus difficile à fixer exactement.

Il est probable que la forme I correspond aux vins qui ne contiennent pas de bases très faibles, dont la présence diminue toujours la netteté de l'inflexion, et pas d'acide sulfureux².

Nous reproduisons les données numériques des titrations qui ont servi à construire les courbes de la fig. 35. On se rendra compte ainsi de l'erreur possible dans l'appréciation du point final. En général, on a tendance à choisir le point trop à droite.

¹ Cela est conforme à la théorie, car les conductibilités limites de l'acide chlorhydrique dans l'alcool ne sont qu'environ 1,5 fois plus fortes que les conductibilités de sels organiques, tandis que dans l'eau elles sont 3,5 fois plus fortes.

² L'acide sulfureux rend les courbes de déplacement moins nettes, car il se comporte comme un acide monobasique fort. L'alcalinité totale comprend les alcalis combinés à l'acide sulfureux.

15 cm³ vin R. + 0,17 cm³ nitrate d'uranyl N + 0,3 cm³ baryte $\frac{N}{4}$ + 80 cm³ alcool.
(courbe nette I)

15 cm³ vin Bl. + 0,09 cm³ nitrate d'uranyl N + 0,8 cm³ baryte $\frac{N}{4}$ + 80 cm³ alcool.
(courbe peu nette II)

cm ³ HCl N	conductibilité, en unités arbitraires	cm ³ HCl N	conductibilité, en unités arbitraires
0.0	0.371	0.00	0.286
0.2	0.456	0.10	0.330
0.3	0.513	0.20	0.384
0.4	0.578	0.30	0.457
0.5	0.666	0.35	0.502
0.6	0.775	0.40	0.554
0.7	0.896	0.45	0.609
0.8	1.022	0.50	0.667
0.9	1.153	0.55	0.729
1.0	1.288	0.60	0.791
1.1	1.421	0.65	0.853
1.2	1.556	0.70	0.917
Inflexion à 0,625 cm ³		0.75	0.980
		0.80	1.045
		Inflexion à 0,46 cm ³	

De nombreuses analyses de contrôle portant sur des vins artificiels de composition connue, comme sur des vins naturels, ont permis d'établir que l'abscisse du point B représente bien le nombre de cm³ d'acide chlorhydrique nécessaire pour mettre en liberté tous les acides faibles combinés du vin.

Le tableau suivant résume quelques vérifications expérimentales de cet énoncé, effectuées en ajoutant à un vin naturel différentes substances.

Substances.	Quantité ajoutée, en cm ³ N par litre.	Augmentation de l'alcalinité totale, en cm ³ N par litre.
Potasse caustique	30	30
Soude »	30	30
Chaux	30	30

Ammoniaque	30	30
Magnésie	30	30
Triméthylamine	30	30
Pyridine	30	30
Aniline	30	30
Tartrates, malates, etc.	30	30
Acides organiques	30	0
Acide sulfureux	30	0

L'addition des bases inorganiques fortes (potasse caustique) ou faibles (ammoniaque) et celle de bases organiques fortes (triméthylamine) ou faibles (pyridine) augmente l'alcalinité totale de la quantité théorique. Même les bases aussi faibles que l'aniline déplacent l'inflexion de la courbe à l'acide chlorhydrique.

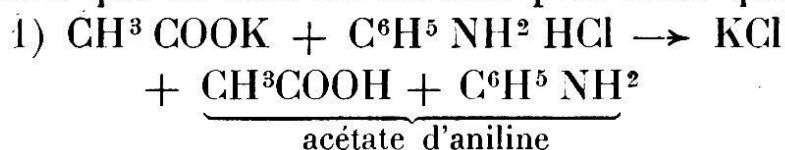
L'addition de tartrates, lactates, acétates, etc., augmente l'alcalinité totale de la quantité théorique.

La titration du vin par l'acide chlorhydrique N est une des opérations les plus délicates que l'on puisse encore exécuter par la méthode des conductibilités; elle exige des déterminations très précises, effectuées à une température rigoureusement constante. Aussi avons-nous cherché d'autres réactifs conduisant à des courbes de déplacement plus nettes.

Mentionnons d'abord que les courbes à l'acide nitrique et à l'acide chlorhydrique sont identiques, tandis que les courbes à l'acide phosphorique sont moins bonnes. Il s'est montré, par la suite, que le nitrate de plomb est un réactif de l'alcalinité totale meilleur que les acides, ce qui enlève toute valeur pratique aux courbes de déplacement par les acides chlorhydrique ou azotique. Ces expériences n'auront cependant pas été inutiles, car elles nous ont permis de comparer les alcalinités des vins déterminées par différentes méthodes. Quel que soit le réactif choisi, la valeur trouvée est identique aux erreurs d'expériences près.

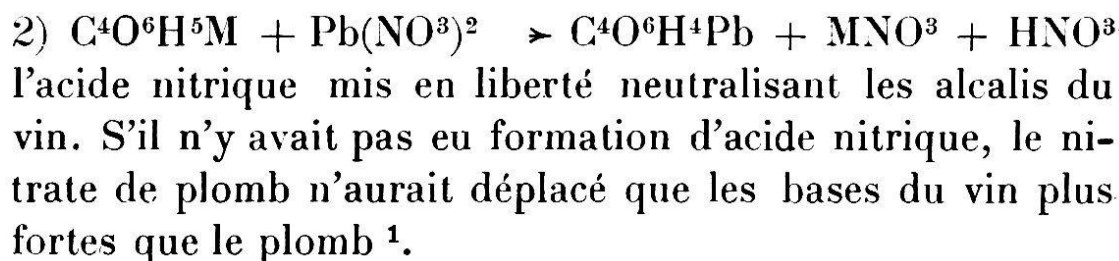
*Détermination de l'alcalinité totale par le nitrate
de plomb.*

Les chlorures ou nitrates de bases très faibles sont des réactifs de l'alcalinité au même titre que les acides chlorhydrique ou nitrique. Le chlorhydrate d'aniline, par exemple, déplacera les sels d'acides faibles — tel que l'acétate de potassium — comme le ferait l'acide chlorhydrique pur, à condition que la base du sel soit plus forte que l'aniline



Les chlorures et nitrates de fer, aluminium, zircon, plomb, bismuth, etc., pourraient être utilisés pour titrer l'alcalinité totale d'un vin.

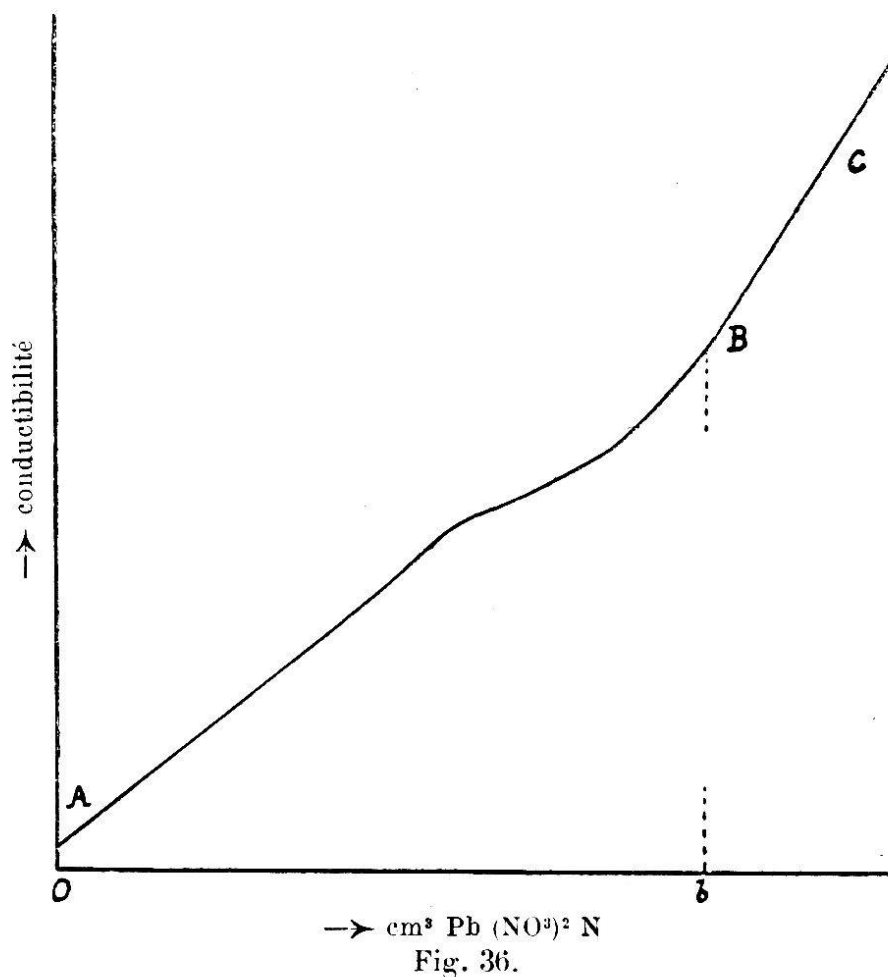
Le nitrate de plomb est le plus intéressant de tous ces sels, en ce sens que ses solutions sont stables et qu'il déplace la totalité des acides organiques combinés. Cela est dû à la précipitation du tartrate de plomb suivant la réaction



Le nitrate de plomb ne précipite pas seulement les tartrates du vin, mais aussi les sulfates, phosphates et, dans certaines conditions, les chlorures. La précipitation de ces sels n'est du reste pas immédiate, ce qui explique l'allure irrégulière des courbes de déplacement du vin par le nitrate de plomb (fig. 36). Ces courbes présentent quelquefois une inflexion B assez nette, tandis qu'elles sont presque

¹ Le nitrate d'uranyle, bien que l'urane soit une base aussi faible que le plomb, ne déplace pas la totalité des acides organiques combinés du vin, parce qu'il n'y a pas de formation de précipité avec mise en liberté d'acide nitrique, et que les sels de bases plus faibles que l'urane ne sont pas déplacés.

continues dans d'autres cas. Ces différences proviennent, comme nous avons pu l'établir, de la teneur des vins en acide tartrique. Lorsque la concentration moléculaire des alcalis est plus faible que la concentration moléculaire de l'acide tartrique, la réaction 2) s'effectue pendant toute la titration ; dans le cas contraire, il n'y a plus de mise en liberté d'acide nitrique après la fin de la précipitation du



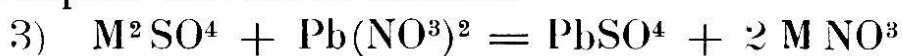
tartrate de plomb, alors qu'il reste encore des sels non déplacés par l'acide nitrique.

Il convient donc d'ajouter, avant la titration, de l'acide tartrique au vin, ce qui augmente la netteté de l'inflexion sans modifier l'alcalinité.

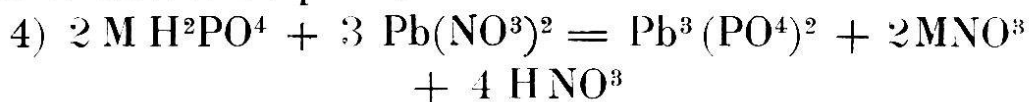
Après le déplacement de tous les sels, le nitrate de plomb, acide en solution, solubilise partiellement le tartrate de plomb et la conductibilité tend à augmenter avec le temps. On obvie à cet inconvénient en ajoutant de l'alcool (deux

volumes d'alcool pour un volume de vin), qui diminue la solubilité du précipité de plomb.

En présence d'un excès d'alcool, la totalité des sulfates, phosphates et chlorures sont précipités et éliminés à l'état de sels de plomb insolubles. On précipitera les chlorures par le nitrate d'argent et les sulfates par le nitrate de baryum, avant de procéder à la titration. Si l'on n'éliminait pas les sulfates on les décompterait, en retranchant du résultat final la quantité de nitrate de plomb ayant servi à les précipiter suivant la réaction



Quant aux phosphates, il faut absolument en connaître la quantité pour pouvoir corriger l'alcalinité déterminée par le nitrate de plomb. La réaction



montre que le tiers de l'acide nitrique du nitrate de plomb a été neutralisé par l'alcali des phosphates. La correction se fera donc, d'après cette formule, en retranchant une molécule gramme de $Pb(NO^3)^2$ par molécule gramme de P^2O^5 minéral dosé. Exprimant l'alcalinité et les phosphates en $cm^3 N$ par litre de vin, on retranchera de l'alcalinité le tiers des cm^3 de phosphates.

Exemple : après précipitation des chlorures, un vin contient par litre $36,0 cm^3 N$ d'alcalinité totale déterminée par la courbe au nitrate de plomb. Ce vin renfermait $0,42 gr. K^2SO^4 (= 4,8 cm^3 N)$ et $0,31 gr. P^2O^5$ minéral ($= 4,3 cm^3 N$). L'alcalinité totale réelle est donc de $36,0 - 4,8 - 4,3 = 26,9 cm^3 N$.

Les courbes de déplacement, par le nitrate de plomb, du vin alcoolisé affectent — après élimination des chlorures — la forme ci-contre (fig. 37). Le point final de la réaction, donné par la rencontre d'une droite BC et d'une courbe AB, est assez net pour que le dosage soit précis. Le début de la courbe étant toujours une droite AA', nous nous

sommes demandés si l'abscisse du point A' ne correspond pas à la fin d'une réaction définie, mais ce ne semble pas être le cas d'après l'analyse du précipité aux différents points de la courbe; les sulfates, phosphates et tartrates précipitent simultanément.

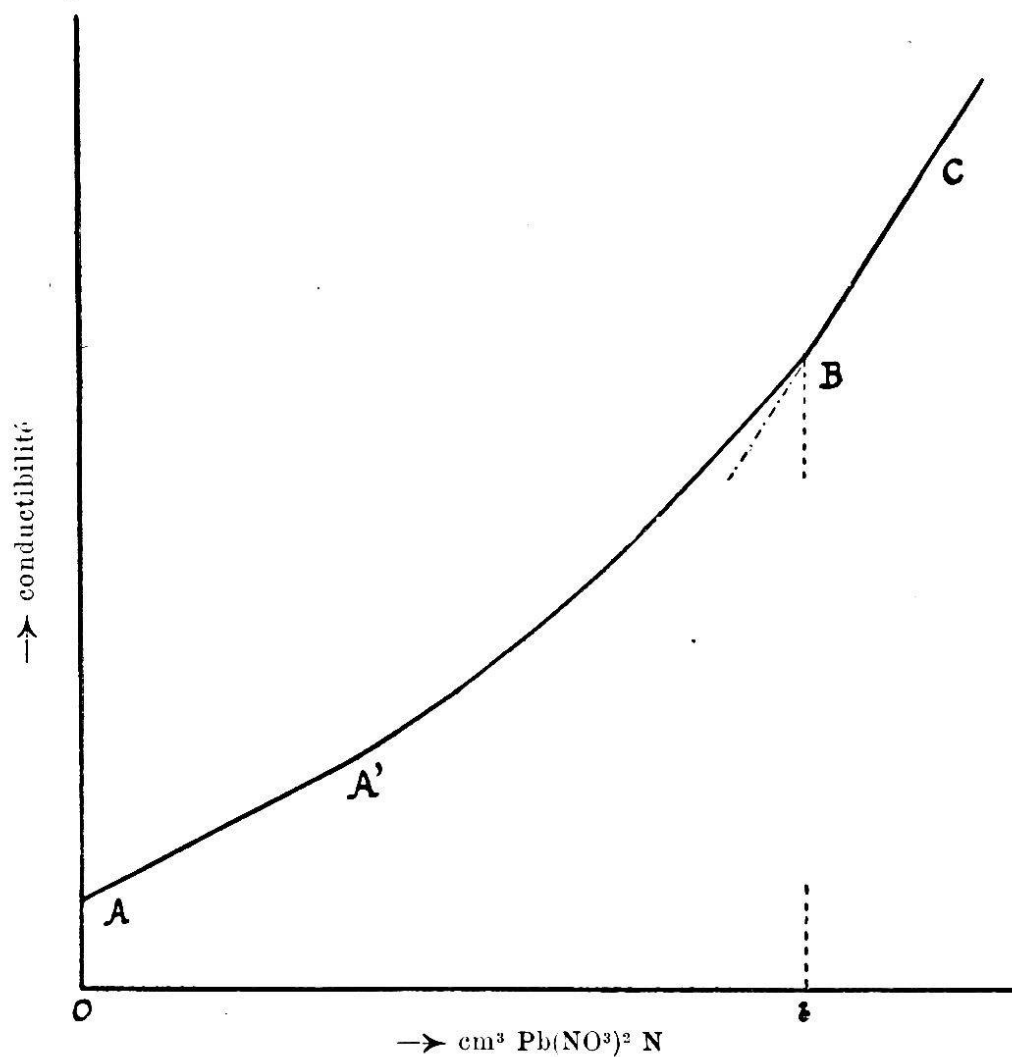


Fig. 37.

La détermination de l'alcalinité totale par le nitrate de plomb a été soumise aux mêmes vérifications que la détermination de l'alcalinité par l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire que l'on a ajouté des sels organiques de bases fortes ou faibles, ou des alcalis libres, et mesuré l'augmentation de l'alcalinité totale. Les résultats sont pareils à ceux reproduits dans le tableau de la page 240.

L'alcalinité des vins déterminée par le nitrate de plomb est, après la correction due aux sulfates et phosphates,

identique à l'alcalinité déterminée par l'acide chlorhydrique ou nitrique. Le tableau suivant contient quelques-unes de ces comparaisons. Tous les résultats sont exprimés en $\text{cm}^3 \text{ N}$ par litre.

	Sulfates.	Phospha- tes min.	Alcal. brute à HCl.	Alcal. brute au $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Alcal. corrigée à HCl.	Alcal. corrigée au $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Ecart
Vin blanc vaudois	7.5	13.4	27.3	35.0	24.3	23.0	1.3
Vin rouge italien	12.7	6.8	30.6	34.0	20.2	19.0	1.2
Vin blanc vaudois	4.8	13.0	29.5	39.3	29.0	30.2	1.2
Vin blanc »	9.8	11.8	30.6	39.0	24.7	25.3	0.6
Vin rouge »	5.0	18.2	41.7	52.7	42.8	41.6	1.2
Vin rouge »	5.0	15.9	34.0	43.3	34.3	33.0	1.3
Vin rouge français	5.5	9.9	28.3	35.0	26.1	26.2	0.1

Quelques résultats analytiques.

Il importait, avant d'appliquer la méthode des conductibilités au dosage de l'alcalinité totale d'un vin, de s'assurer que les courbes de déplacement par le nitrate de plomb fournissent des résultats rigoureux. Dans ce but nous avons appliqué ce dosage à des vins artificiels, préparés au laboratoire, en ajoutant à de l'eau tous les éléments dosables chimiquement dans un vin naturel. Nous reproduisons ci-dessous les résultats obtenus avec le vin artificiel dont la composition a été donnée à la page 228.

Conformément à nos définitions :

$$\begin{aligned} \text{Alcalinité totale} &= \Sigma \text{ alcalis} - \text{acide chlorhydrique} - \\ &\quad \text{acide sulfurique} - \frac{1}{3} \text{acide phosphorique} = 20 + 3.4 \\ &\quad + 4.5 + 10.6 + 1.5 - 1.5 - 10.6 - \frac{12.6}{3} = \\ &= 23.7 \text{ cm}^3 \text{ N.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Alcalinité des cendres} &= \Sigma \text{ alcalis fixes} - \text{acide chlorhy-} \\ &\quad \text{drique} - \text{acide sulfurique} - \frac{1}{3} \text{acide phosphorique} \\ &= 20 + 3.4 + 4.5 + 10.6 - 1.5 - 10.6 - \frac{12.6}{3} \\ &= 22.2 \text{ cm}^3 \text{ N.} \end{aligned}$$

Alcalinité organique = Alcalinité totale — alcalinité cendres — ammoniacque = 23.7 — 22.2 — 1.5 = 0.

Les dosages d'alcalinités de ce vin artificiel ont été faits de la façon suivante : *a*) L'alcalinité totale par la courbe de déplacement au nitrate de plomb (voir p. 274), *b*) L'alcalinité des cendres par la méthode de Farnsteiner, en ajoutant au résultat final les deux tiers de l'acide phosphorique.

	Observé.	Théorique.	Ecart.
Alcalinité totale . .	23.1	23.7	0.6
» cendres . .	22.0	22.2	0.2
Ammoniacque . .	1.5	1.5	0.0
Alcalinité organique (—0.4)		0	—

La comparaison de ces chiffres montre que l'alcalinité totale peut être déterminée avec une précision suffisante — à quelques pour cent près — par les courbes du nitrate de plomb. Les autres vérifications auxquelles nous avons soumis ce dosage conduisaient à des conclusions identiques.

L'absence complète de bases organiques chez ce vin artificiel n'a pas lieu de surprendre, puisque les alcalis qui ont servi à sa préparation étaient tous de nature inorganique. Il est cependant intéressant de constater que l'alcalinité totale et l'alcalinité des cendres correspondent. Chez les vins naturels, par contre, l'alcalinité des cendres et l'alcalinité déterminée par voie physico-chimique sont différentes, cette dernière est sans exception plus considérable.

Les analyses qui nous ont servi à établir ces comparaisons ont été effectuées en dosant, dans chaque vin, l'alcalinité totale, l'alcalinité des cendres et les éléments qui peuvent modifier ces dosages, c'est-à-dire les phosphates et l'ammoniacque. Les résultats sont exprimés en $\text{cm}^3 \text{ N}$ par litre.

	P ₂ O ₅ total.	NH ₃	Alcalinité de Farnsteiner.	Alcalinité fixe.	Alcalinité totale (corrigée des sulfates et phosphates).	Alcalinité organique.
Vins blancs	15.2	0.6	6.9	16.9	23.0	5.4
	14.3	1.8	8.5	18.0	30.2	10.4
	13.4	0.5	10.2	19.1	25.3	5.7
Vins rouges	11.8	0.3	15.6	23.5	26.3	2.5
	16.7	0.5	19.0	30.1	33.0	2.4
	20.3	1.1	20.1	33.6	41.6	6.9

L'alcalinité organique, qui est dosée par différence, est obtenue avec moins de précision que les autres dosages d'alcalinités. On peut cependant constater que les vins naturels contiennent une quantité appréciable de bases organiques décomposées par la calcination. Nous ne disposons pas encore d'un nombre suffisant d'analyses pour fixer des normes en ce qui concerne ce nouvel élément d'appréciation. L'alcalinité organique des vins du tableau précédent forme le 7 — 35 % de l'alcalinité totale.

Ammoniaque.

Il est établi que l'azote ammoniacal du moût est partiellement détruit lors de la fermentation alcoolique et que les levures et la température de la fermentation sont les principaux facteurs de cette destruction¹. D'après M. Müntz², les vins, normalement fermentés à basse température et chez lesquels les bactéries sont peu abondantes, contiennent une quantité d'ammoniaque qui est toujours très faible et ne dépasse pas 4-5 mgr. par litre. Lorsque la température de fermentation est supérieure à 37° les bactéries se développent activement en détruisant la molécule organique azotée, avec production d'ammoniaque. La quantité de cet alcali peut alors atteindre facilement 50-100 mgr. par litre.

¹ J. Laborde, *Ann. Inst. Past.*, 12, 517 (1898).

² *G. R.*, 124.

Le dosage de l'ammoniaque, sans être très important, n'est cependant pas toujours dénué d'intérêt. C'est ainsi qu'on l'a proposé pour différencier les vins secs d'avec les vins de liqueur qui renferment une proportion plus considérable de cet alcali.

Au point de vue de l'analyse physico-chimique, la détermination de l'ammoniaque présente une certaine importance, à cause de l'influence de ses sels sur la courbe de neutralisation du vin par la baryte ou la soude. L'ammoniaque est déplacée de ses combinaisons par ces alcalis et la correction qu'il y a lieu d'apporter au dosage de l'acidité totale n'est pas toujours négligeable.

On dose l'ammoniaque en distillant le vin en présence d'un excès d'alcali — soude caustique, carbonate de sodium, magnésie, etc. — et en déterminant, par colorimétrie, volumétrie ou gravimétrie la quantité d'ammoniaque contenue dans le distillatum. Les dosages au colorimètre avec le réactif de Nessler sont trop incertains pour qu'on puisse les utiliser. Par contre le dosage gravimétrique, par précipitation avec Pt Cl_4 , est assez exact, mais c'est une opération toujours très longue et délicate, vu la grande dilution de l'alcali dans le vin.

La titration volumétrique est seule susceptible de présenter un intérêt pratique. Malheureusement elle manque complètement de précision. Les résultats varient suivant l'indicateur employé et sont en outre faussés par la présence d'autres bases volatiles. MM. Gauthier et Halphen sont les premiers qui aient mis ce fait en évidence. Ces auteurs ont constaté que la détermination de l'ammoniaque dans les vins conduisait à des résultats différents, suivant que l'on opérait par voie gravimétrique ou volumétrique. Ils attribuaient la différence à des bases organiques volatiles. M. Laborde¹ a en effet montré que pour

¹ *C. R.*, 137, 334.

certains vins du bordelais, qui ne contiennent pas ces produits organiques, les deux méthodes de dosage conduisaient à des résultats identiques. Mais de tels vins sont rares et dans la grande généralité des cas ces substances constituent, comme nous avons eu l'occasion de le montrer ailleurs¹, la majeure partie de l'alcalinité du distillatum.

La basicité volatile d'un vin dépend, d'une part, de la force et de la concentration de l'alcali utilisé pour le déplacement de l'ammoniaque et, d'autre part, de la durée de la distillation. Toutes choses égales, la soude caustique met en liberté davantage de bases que le carbonate de soude ou la magnésie. Les grosses molécules azotées du vin sont décomposées par ces alcalis et donnent lieu à un dégagement continu d'ammoniaque et de produits organiques volatils (bases pyrroliques). Une faible partie seulement de l'ammoniaque du distillatum était combinée primitivement aux acides du vin.

La titration de l'ammoniaque salifiée du vin n'est donc possible que si l'on évite l'action des alcalis sur les composés azotés constitutifs de l'extrait. M. Münzt a proposé pour cela de distiller le vin dans le vide, à 35° environ, en présence de carbonate de soude. Ce mode de faire ne supprime toutefois pas la nécessité de titrer l'ammoniaque avec un indicateur coloré, opération qui manque de précision lorsque la quantité d'alcali à doser est si faible.

M. Moralès a étudié, au laboratoire de Lausanne, une méthode de dosage de l'ammoniaque basée sur la défécation du vin par la baryte ou l'acétate de plomb et la titration du distillatum par la méthode des conductibilités électriques.

En ajoutant au vin un excès de baryte, il y a élimination des molécules azotées — soit par précipitation comme sels de baryum, soit par adsorption — et déplacement de l'am-

¹ Dutoit et Duboux, *Journ. suisse de chim. et pharm.*, 1908, 703.

moniaque de ses sels. Lorsqu'on défèque le vin avec de l'acétate de plomb on ajoutera, avant la distillation, un petit excès de soude caustique pour mettre en liberté l'ammoniaque.

La titration de l'ammoniaque, à de si grandes dilutions, n'offre aucune difficulté. La courbe de neutralisation a l'allure indiquée par la fig. 38 ; le point d'inflexion est toujours net, même lorsque le liquide est carbonaté.

Pour nous rendre compte de la précision de la méthode, nous avons ajouté à un vin des quantités croissantes de NH^3 et déterminé l'ammoniaque dans le distillatum après chaque addition, en suivant le mode opératoire décrit dans le guide pratique. Les résultats ont été les suivants :

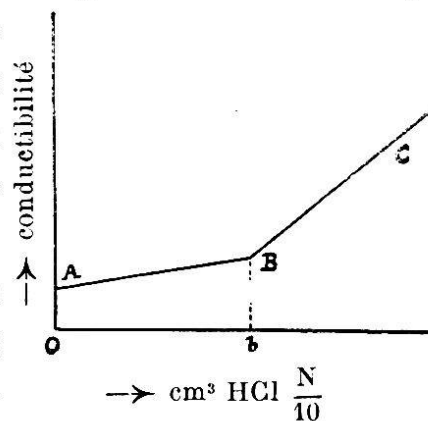


Fig. 38.

	NH ³ , en mgr. par litre	
	Observé	Théorique
Vin	16.0	16.0
Vin + 17 mgr 0/00	30.1	33.0
Vin + 34 » »	48.0	50.0

CHAPITRE III

Cendres.

La détermination des matières minérales est une des opérations les plus courantes de l'analyse des vins. On peut l'effectuer par simple calcination de l'extrait au rouge naissant, mais ce procédé est peu rigoureux. Une partie des matières organiques du vin brûlent difficilement — chez certains vins tout au moins — et la calcination provoque une perte plus ou moins considérable des sels volatils,

principalement des chlorures. Il en résulte que des déterminations effectuées par deux opérateurs, sur un même vin, diffèrent assez souvent, et que le poids des cendres ne peut guère être garanti à plus de 0,2 gr. et même 0,3 gr. lorsque le vin est riche en chlorures.

Le dosage exact des cendres d'un vin comporte une calcination séparée des matières minérales solubles et insolubles. On brûle très légèrement l'extrait, reprend le résidu charbonneux par de l'eau chaude, filtre et calcine au rouge vif le filtre et la partie insoluble, puis on ajoute le filtratum qu'on évapore, sèche et pèse. Ce mode opératoire est moins expéditif que le précédent, mais il donne le poids des cendres avec une approximation qui est certainement supérieure à 0,1 gr. par litre.

Les renseignements que les cendres fournissent sur la nature des vins sont donnés : 1^o par la connaissance de leur poids, 2^o par le rapport $\frac{\text{cendres}}{\text{extrait}}$, 3^o par la comparaison entre le poids total des matières minérales et le poids de chaque composant. Sauf quelques cas spéciaux où la quantité des cendres est à la limite de ce qui est admis chez les vins naturels — en Suisse, la limite inférieure tolérée est de 1,3 gr. pour les vins blancs et de 1,7 pour les rouges — il est suffisant de connaître ce poids avec une approximation de 0,1 à 0,2 gr. par litre.

Ces considérations justifient les essais que nous avons entrepris pour établir une méthode de calcul rapide des cendres à partir de la conductibilité électrique du vin. Avant d'exposer la solution que nous proposons, il nous paraît nécessaire d'examiner d'abord les éléments du problème.

La conductibilité spécifique α du vin dépend de sa viscosité η et des électrolytes qu'il tient en dissolution.

Déterminons d'abord le rôle de la viscosité, et pour cela

modifions celle-ci par adjonction (ou élimination) de quantités croissantes d'une substance visqueuse non conductrice. On constate qu'à chaque valeur $\eta_1, \eta_2 \dots$ de la viscosité correspond une autre valeur $z_1, z_2 \dots$ de la conductibilité, mais que les produits

$$z_1 \eta_1 = z_2 \eta_2 \dots = z\eta$$

sont constants, c'est-à-dire que, toutes choses égales, la conductibilité du vin est effectivement inversement proportionnelle à sa viscosité. L'expérience suivante le démontre.

Un vin, dont la conductibilité z est de 143 ($\times 10^{-5}$) et la viscosité η de 161 ($\times 10^{-4}$) à 25°, est évaporé dans le vide, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcool soit chassé. Par addition d'eau on ramène au volume primitif; la conductibilité devient alors 192 et la viscosité 119. Dans une autre opération, le vin concentré est ramené au volume primitif par addition d'alcool; la conductibilité est alors de 108, la viscosité 210. Dans les trois cas, le liquide contient bien les mêmes électrolytes, aux mêmes concentrations.

Le produit $z\eta 10^7$ est de

$$143 \times 161 = 230 \text{ (vin)}$$

$$192 \times 119 = 228 \text{ (vin sans alcool)}$$

$$108 \times 210 = 227 \text{ (vin alcoolisé)}$$

c'est dire qu'il est pratiquement constant.

La conductibilité z des électrolytes contenus dans le vin pourra donc toujours être comparée à la conductibilité z' des mêmes électrolytes en solution aqueuse, puisque

$$z_{\text{sels}} \eta_{\text{vin}} = z'_{\text{sels}} \eta_{\text{eau}}$$

La connaissance de la viscosité du vin est donc indispensable, mais on pourra éviter sa détermination directe et l'obtenir par le calcul. En effet, l'alcool est de tous les constituants du vin celui qui exerce la plus grande influence sur la viscosité, au point qu'il y a une relation assez précise entre la teneur A d'un vin en alcool et sa viscosité, soit $\eta = f(A)$.

Nous avons, après d'autres observateurs, déterminé la forme de $f(A)$ et reproduisons quelques-uns des chiffres qui ont servi à ce calcul. Tant que le vin ne contient pas plus de 30 gr. d'extrait sec, on pourra négliger l'influence des substances autres que l'alcool (sucres, glycérine, etc.) sur la viscosité. Pour les vins riches en extrait, par contre, on aura $\eta = f(A) + f(E)$, en appelant E l'extrait sec en grammes par litre.

N°	Alcool (% volume)	$\eta \cdot 10^4$	N°	Alcool (% volume)	$\eta \cdot 10^4$
1.	16.00	159	17.	11.70	130
2.	15.85	155	18.	11.60	133
3.	14.90	154	19.	11.55	139
4.	14.70	149	20.	11.50	138
5.	14.60	156	21.	11.12	131
6.	14.40	148	22.	10.80	133
7.	14.30	145	23.	10.75	131
8.	14.25	147	24.	10.00	124
9.	14.15	152	25.	9.95	131
10.	13.75	150	26.	9.92	130
11.	13.35	144	27.	9.51	120
12.	13.25	143	28.	9.10	122
13.	13.05	145	29.	8.87	127
14.	12.50	140	30.	8.75	123
15.	12.10	144	31.	8.48	118
16.	12.00	137			

Les électrolytes contenus dans le vin sont des sels et des acides. Appelons z_{sels} la part de la conductibilité due aux premiers et $z_{\text{ac.}}$ celle due aux seconds, soit

$$z = z_{\text{ac.}} + z_{\text{sels}}$$

Le terme $z_{\text{ac.}}$ peut être connu avec une très grande précision, car il est proportionnel à la concentration des ions hydrogène dans le vin. Nous avons déjà mentionné (p. 206) que MM. Paul et Günther ont déterminé la concentration des ions H dans un grand nombre de vins, par la méthode de l'inversion du sucre, tandis que nous avons effectué ces déterminations par la méthode du diazoacétate d'éthyle. Ces diverses expériences, parfaitement concor-

dantes d'ailleurs, ont montré que la conductibilité des acides du vin ne représente qu'une très faible partie de la conductibilité totale qui est presque entièrement due aux substances minérales. Dans le cas de vins très acides, mais pauvres en matières minérales, $z_{ac.}$ peut former le 16 % de z ; au contraire dans les vins peu acides et fortement minéralisés $z_{ac.}$ n'est que le 2 % de z . En général il n'est que de 5 à 10 %.

On pourra donc, sans commettre d'erreur considérable, admettre que la part de la conductibilité due aux acides du vin est une fraction constante et très faible de la conductibilité totale.

Il ne peut évidemment y avoir de relation rigoureuse entre z_{sels} et le poids des cendres, car :

1° Le vin contient, ainsi que nous l'avons démontré, des sels de bases organiques brûlés lors de la calcination de l'extrait. Ces substances seront comptées comme matières minérales bien qu'elles ne se retrouvent pas dans les cendres.

2° L'augmentation de conductibilité provoquée par une quantité égale des différents sels du vin n'est pas la même. Ainsi 1 gr. de NaCl par litre provoque une conductibilité de 0,00160, tandis que la valeur correspondant à 1 gr. de K^2SO^4 est de 0,00200 à 25°, etc.

3° La conductibilité des sels n'est pas proportionnelle à leur concentration, elle augmente moins vite que celle-ci et cela d'autant plus qu'il s'agit de sels donnant des ions polyvalents (Ca, SO^4 , PO^4 , etc.).

Ces considérations théoriques montrent qu'on ne peut pas s'attendre à une détermination absolument rigoureuse des cendres à partir de la conductibilité électrique. Mais, en revanche, elles établissent nettement les points suivants : la conductibilité du vin est due principalement aux matières minérales qu'il renferme, elle varie en raison inverse de la viscosité, qui est elle-même fonction de la teneur

en alcool ; l'influence des acides est toujours très faible et peut être considérée comme constante.

Partant de là, nous avons recherché une formule empirique qui permît de calculer le poids des cendres à partir de la conductibilité électrique du vin et de son degré alcoolique, déterminé à quelques dixièmes près. Après quelques tâtonnements nous avons finalement adopté l'expression suivante :

$$C = \frac{(z \cdot 10^5 + \beta) (A + 20)}{3340}$$

C = poids des cendres, en gr. par litre.

z = conductibilité spécifique du vin à 25°, exprimée en ohm-cm-réciproque.

β = facteur de correction.

A = p. 100 d'alcool en volume.

Lorsque $z \cdot 10^5$ est

compris entre	$\beta =$
125-149	3
150-174	6
175-199	9
200-224	12
225-249	15
250-274	18
275-299	22
300-324	26
325-349	30
350-374	34
375-399	38
400-424	42
425-449	46
450-474	50

Les constantes β et 3340 qui entrent dans la formule ont été calculées à partir d'un grand nombre d'analyses. Afin d'éviter toute erreur systématique, nous avons utilisé dans ce but des vins de provenances et caractères très différents.

Le tableau suivant contient toute une série de dosages comparatifs de cendres effectués par les deux méthodes chimique et physico-chimique. Les déterminations gravi-

métriques ont été faites par calcination séparée des matières minérales solubles et insolubles.

$\alpha \cdot 10^5$	A	Cendres		Ecart
		calculées	observées	
405	10.8	4.12	4.13	0.01
345	8.6	3.21	2.92	0.29
325	14.0	3.61	3.68	0.07
303	11.0	3.05	3.12	0.07
300	10.8	3.01	3.14	0.13
293	9.3	2.76	2.60	0.16
283	12.0	2.92	3.14	0.22
277	9.6	2.65	2.78	0.13
269	13.7	2.90	3.00	0.10
268	9.1	2.49	2.35	0.14
260	9.1	2.42	2.58	0.16
257	10.0	2.47	2.56	0.09
254	9.0	2.36	2.16	0.20
253	9.4	2.39	2.32	0.07
252	9.9	2.42	2.46	0.04
251	8.6	2.30	2.30	0.00
249	10.3	2.40	2.50	0.10
249	10.3	2.40	2.40	0.00
245	8.3	2.20	2.22	0.02
244	6.8	2.08	1.92	0.16
243	10.0	2.32	2.44	0.12
240	10.8	2.35	2.52	0.17
238	11.3	2.37	2.54	0.17
236	10.5	2.29	2.26	0.03
236	8.4	2.13	2.18	0.05
232	10.3	2.24	2.24	0.00
232	8.1	2.08	2.10	0.02
230	9.8	2.19	2.30	0.11
227	8.8	2.09	2.14	0.05
226	8.9	2.09	2.10	0.01
224	11.3	2.21	2.28	0.07
224	11.2	2.21	2.24	0.03
222	9.7	2.08	2.06	0.02
219	8.4	1.96	1.94	0.02
217	9.5	2.02	2.06	0.04
213	9.3	1.97	1.78	0.19
211	9.8	1.99	1.96	0.03
211	7.9	1.86	1.92	0.06
211	9.7	1.98	1.90	0.08
209	9.9	1.98	1.96	0.02
207	8.2	1.85	1.90	0.05

$z \cdot 10^5$	A	Cendres		Ecart
		calculées	observées	
204	12.2	2.08	2.04	0.04
204	9.9	1.93	1.90	0.03
204	9.6	1.91	1.80	0.11
202	10.4	1.94	1.98	0.04
199	9.3	1.82	1.78	0.04
196	9.1	1.78	1.74	0.04
196	8.2	1.73	1.72	0.01
194	8.3	1.72	1.72	0.00
193	8.1	1.70	1.68	0.02
193	9.1	1.76	1.64	0.12
187	7.9	1.64	1.60	0.04
180	8.8	1.63	1.54	0.09
171	11.1	1.65	1.56	0.09
170	9.7	1.57	1.65	0.08
164	10.4	1.55	1.56	0.01
153	13.1	1.58	1.62	0.04
Moyenne				0.07

Ces résultats montrent que le dosage physico-chimique des cendres fournit une précision moyenne de 0,07 gr. par litre, supérieure à celle du dosage gravimétrique par calcination directe de l'extrait. Une telle précision ne peut provenir que du fait que les différentes causes d'erreurs qui affectent le calcul se compensent assez exactement. Sur quelque trois cents vins pour lesquels nous possédons des dosages comparatifs, l'écart entre les deux dosages n'a dépassé 0,25 gr. que trois fois.

Il est cependant un cas où la formule $\frac{(z \cdot 10^5 + \beta)(A + 20)}{3340}$ ne conduit pas à des résultats précis, c'est lorsque la teneur du vin en extrait sec est considérable. Les sucres et la glycérine, qui constituent généralement cet excès d'extrait sec, augmentent alors la viscosité du vin; cette constante physique n'est plus une fonction exclusive du degré alcoolique.

L'expérience nous a montré que cette action ne devient sensible que lorsque la teneur en extrait sec dépasse 30 gr. par litre.

Pour obtenir un dosage physico-chimique exact des cendres de vins riches en extrait, il faudra ajouter au chiffre que donne la formule un terme correctif, toujours positif, qui sera, par litre, de :

0.05 gr.			30 à 35 gr.	d'extrait à 100°
0.10	—	—	35 à 40	—
0.15	—	—	40 à 45	—
0.20	—	—	45 à 50	—
0.25	—	—	50 à 55	—
0.30	—	—	55 à 60	—

En tenant compte de ces corrections, le dosage physico-chimique des cendres de vins riches en extrait devient aussi exact que celui des vins peu chargés. Les résultats du tableau suivant mettent ce fait en évidence :

z. 10 ⁵	A	Extrait à 100°	Cendres		Ecart
			calculées	observées	
430	10.6	32.7	4.41	4.52	0.11
415	10.7	39.6	4.30	4.24	0.06
400	11.2	48.7	4.32	4.14	0.18
396	10.9	39.0	4.11	4.06	0.05
376	10.9	36.0	3.93	4.00	0.07
374	12.4	55.6	4.26	4.26	0.00
363	12.0	55.8	4.11	4.00	0.11
352	11.8	55.5	3.98	3.98	0.00
335	14.0	32.0	3.76	3.74	0.02
276	9.4	57.5	2.92	3.10	0.18
273	14.0	38.5	3.07	3.02	0.05
260	14.3	43.0	3.00	3.14	0.14
244	15.2	35.8	2.83	2.90	0.07
234	14.2	35.6	2.65	2.72	0.07

Conclusion. Le dosage des cendres par la méthode des conductibilités électriques, corrigé s'il y a lieu pour les vins riches en extrait, est plus précis que le dosage par calcination directe de l'extrait. Il est excessivement rapide et conduit à des valeurs que tous les chimistes travaillant par cette méthode retrouveront exactement à quelques centigrammes près par litre ; il fournit enfin un résultat tou-

jours très voisin de la valeur exacte obtenue par calcination séparée des cendres solubles et insolubles.

Alcool.

Presque toutes les méthodes de dosage de l'alcool dans le vin sont basées sur la détermination des constantes physiques de mélanges d'eau et d'alcool. On a successivement proposé la densité, la tension superficielle (tubes capillaires ou compte-gouttes), la température d'ébullition, la tension de vapeur (température d'inflammabilité de la vapeur), la conductivité électrique, l'indice de réfraction, etc. Lorsqu'on opère sur le vin, ces constantes physiques ne sont pas seulement fonction des proportions réciproques d'eau et d'alcool, mais elles sont encore influencées par tous les composants du vin, aussi les renseignements qu'elles peuvent fournir sur la teneur du vin en alcool ne sont-ils jamais qu'approximatifs.

Par la distillation, on sépare assez complètement l'alcool et l'on a admis que les petites quantités d'acides, aldéhydes, glycérine, esters volatils, existant normalement dans le vin, ne changent pas la densité du distillat. La détermination de cette dernière propriété servira alors à fixer la teneur en alcool du distillat et du vin. Cependant le dosage de l'alcool dans les vins piqués est faussé par l'acide acétique qui augmente la densité du distillatum d'une à trois unités de la quatrième décimale ; il est nécessaire dans ce cas de neutraliser le vin par un alcali avant la distillation.

Le poids spécifique des solutions d'eau et d'alcool varie peu avec la concentration ; entre 8 et 10 % d'alcool la densité, rapportée à celle de l'eau à 15° prise comme unité, passe de 0,9891 à 0,9866 ; c'est-à-dire qu'une erreur d'une unité de la 4^e décimale de la densité provoquera une erreur de 0,1 % environ sur le titre en alcool.

Pour pouvoir garantir absolument la 4^e décimale, les aéro-

mètres ou la balance de Westphall ne suffisent pas, il est nécessaire d'opérer avec le picnomètre, ce qui nécessite une pesée de précision et une température constante à 0°1 près.

Nous avons cherché une méthode plus rapide et plus sensible que celle des densités et l'avons trouvée dans la détermination des *températures critiques de dissolution* (T.C.D.). Cette méthode, dont le principe a été énoncé par Duclaux, a été employée entre autres par Crismer¹ pour contrôler la pureté de divers corps. Elle repose sur l'observation de la température à laquelle un mélange de deux ou plusieurs liquides devient homogène.

Lorsqu'on chauffe un mélange de deux liquides, partiellement solubles à la température ordinaire, par exemple l'eau et le phénol (29 %), on observe qu'à partir d'une certaine température (69°) le mélange devient homogène. Cette température, qu'on appelle température critique de dissolution, peut être déterminée très exactement soit en chauffant, soit en refroidissant ; dans ce dernier cas, il se forme à la T.C.D. un trouble opalescent (trouble critique, fausse solution) dont l'apparition est excessivement nette et peut être notée sans difficulté à 0°1 près.

L'addition d'un troisième corps (l'alcool, par exemple), soluble dans les deux liquides, augmente leur solubilité réciproque et par conséquent abaisse leur T.C.D.

En maintenant la proportion d'un des liquides constante et en variant la proportion réciproque des deux autres, il arrive fréquemment que la T.C.D. varie linéairement avec la concentration².

Le problème que nous nous sommes posé consistait à

¹ Crismer, *Bull.-Assoc. belge des Chim.* 18, 1, 1904.

² On comprendra que nous ne nous étendions pas sur la théorie des T.C.D. de mélanges ternaires, dont on trouvera un excellent résumé, en même temps que nombre d'observations nouvelles, dans une publication de Timmermans (*Zt. f. physik. Ch.*, 58, 129, 1907).

trouver un liquide peu soluble dans l'eau, mais miscible à l'alcool, dont le mélange avec les solutions alcooliques — obtenues par la distillation du vin — possédât une température critique de dissolution voisine de la température ordinaire et variant proportionnellement à la concentration de l'alcool. Les liquides qui nous ont donné les meilleurs résultats sont l'aniline ou le nitrobenzène, préalablement additionnés d'alcool dans les proportions suivantes :

A. aniline 5 vol. + alcool 3 vol.

B. nitrobenzène 1 » + » 9 »

Les solutions sont préparées une fois pour toutes; elles restent longtemps inaltérées.

En mélangeant 15 cm³ du liquide A et 10 cm³ d'une solution aqueuse d'alcool, on note les températures suivantes :

% d'alcool en volume de la solution aqueuse	Température critique de dissolution
8	43°65
10	38°85
12	34°15

La T.C.D. du mélange varie proportionnellement à la teneur en alcool de la dissolution aqueuse (distillat du vin) soit de 2°35 pour 1 % d'alcool.

La même opération effectuée avec le liquide B donne les résultats suivants :

% d'alcool	T.C.D.
8	27°35
10	25°
12	22°6

La variation de la T.C.D. avec le pour cent d'alcool de la dissolution aqueuse est aussi linéaire, soit de 1°2 pour 1 % d'alcool. Comme il est très facile d'obtenir la température critique de dissolution à 0°1 près (on pourrait même si cela était nécessaire la déterminer avec plus de précision) on obtiendra avec le liquide A une sensibilité cor-

respondant à $1/23$ ‰ d'alcool et avec le liquide B à $1/12$ ‰.

Pour vérifier la méthode, nous avons préparé quelques solutions aqueuses d'alcool et déterminé très exactement la densité de ces solutions pour en fixer le titre. Nous avons ensuite pris les T.C.D. de ces solutions additionnées du liquide A ou B dans les proportions indiquées plus haut. Les

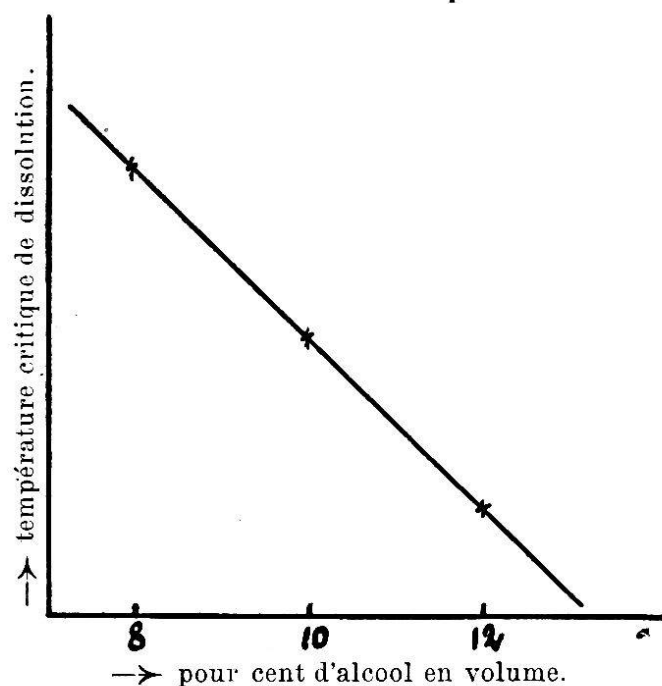


Fig. 39

T.C.D. correspondent à une teneur en alcool qui est immédiatement donnée par les tables précédentes ou par un graphique (fig. 39). La comparaison des résultats montre que les écarts entre les trois méthodes de dosage sont très faibles et atteignent en moyenne 0,06 ‰. Entre les teneurs d'alcool déterminées par les T.C.D. avec l'aniline et le nitrobenzène les écarts sont encore plus faibles.

‰ d'alcool d'après la densité	‰ d'alcool d'après la T.C.D. avec A (aniline)	‰ d'alcool d'après la T.C.D. avec B (nitrob.)	Ecart maximum entre les 3 méthodes ‰
8.00	8.02	8.05	0.05
9.10	9.02	9.10	0.08
9.56	9.65	9.65	0.09
9.92	9.85	9.85	0.07
11.17	11.20	11.18	0.03
12.93	12.90	12.85	0.08

En appliquant la méthode des températures critiques de dissolution aux distillata de vin, on constate que la teneur en alcool trouvée est presque toujours plus élevée que celle déterminée à partir de la densité. Cela provient

de ce que les autres produits passant à distillation diminuent la T.C.D. Les écarts sont particulièrement sensibles chez les vins piqués. Les deux méthodes fournissent en revanche des résultats strictement comparables si l'on prend la précaution de neutraliser le vin avant de le distiller.

En pratique, on pourra se contenter de la solution d'aniline qui permet de doser l'alcool avec plus de précision que la solution de nitrobenzène.

Le tableau suivant contient les résultats comparatifs obtenus pour quelques vins de nature différente.

% d'alcool d'après les densités	% d'alcool d'après la T.C.D. avec aniline	Ecart.
12.24	12.21	0.03
12.08	12.04	0.04
11.77	11.76	0.01
11.29	11.32	0.03
10.81	10.76	0.05
10.73	10.73	0.00
10.12	10.16	0.04
9.68	9.62	0.06
9.35	9.33	0.02
8.53	8.54	0.01
8.15	8.08	0.07
7.92	7.93	0.01
7.84	7.80	0.04

Ce tableau montre que les résultats fournis par les deux méthodes sont très concordants.

La détermination de l'alcool dans les vins par la méthode des températures critiques de dissolution conviendra particulièrement aux laboratoires où l'on effectue des dosages d'alcool en série. Elle est plus rapide et tout aussi précise que la détermination au picnomètre.

CHAPITRE IV

**Guide pratique pour l'analyse des vins
par conductibilités.****Réactifs.**

Baryte $\frac{N}{4}$. Ce réactif étant utilisé pour le dosage d'une série d'éléments du vin, il y a avantage à le préparer en grand, par quantité d'au moins cinq litres. Dans ce but, on dissout dans de l'eau distillée chaude un excès de baryte cristallisée, à raison de 45 gr. par litre, laisse refroidir et filtre la solution — sur un grand filtre à plis — directement dans le récipient où elle doit être conservée. La petite quantité de carbonate de baryum formé au cours de la filtration se dépose après quelques heures; on détermine alors la normalité de la solution par acidimétrie, puis l'on dilue avec la quantité d'eau calculée jusqu'à obtention de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,25 N.

Afin d'éviter toute carbonatation ultérieure de l'alcali, il conviendra d'adopter un récipient de la forme proposée par Metzger¹ dans lequel l'air qui pénètre est décarboniqué.

Soude caustique 5N. Ajouter quelques gouttes de strontiane pour éliminer les traces de carbonate. Une soude carbonatée conduit à de mauvaises courbes.

Nitrate de plomb N. Dissoudre 82,75 gr. sel cristallisé dans de l'eau distillée et compléter à 500 cm³. Contrôler le titre de ce réactif en dosant l'alcalinité d'une solution de tartrate neutre de potassium de concentration connue, $\frac{N}{50}$ par exemple, en présence d'un volume d'alcool (voir p. 156).

¹ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1900, 794.

Nitrate d'uranyle N. Dissoudre 25,2 gr. sel cristallisé dans un peu d'eau et diluer à 100 cm³. Vérifier le titre par comparaison avec une solution de phosphate de concentration connue.

Alcool à 95°. Ne doit contenir aucune impureté acide ou basique. Si l'alcool n'a pas été rectifié, il y a lieu de contrôler sa pureté en le titrant par la méthode des conductibilités, une fois avec de la soude et une fois avec de l'acide chlorhydrique titrés. La présence d'un acide ou d'un alcali sera indiquée par une inflexion de la courbe de neutralisation; dans ce cas, l'alcool est toujours à rejeter.

Les autres réactifs sont d'un emploi trop courant pour qu'il soit nécessaire de donner leur mode de préparation, ce sont :

Acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$.

Acide tartrique N.

Acide acétique glacial.

Ammoniaque N.

Nitrate d'argent N.

Oxalate de sodium N.

Dosage des chlorures.

Il s'effectue sur 50 cm³ de vin. On ajoutera le réactif nitrate d'argent N par portions de 0,10 cm³ si le vin est riche en chlorures et par portions de 0,03 cm³ s'il en contient très peu. La courbe de précipitation est suffisamment bien déterminée par quatre ou cinq points:

L'opération sera conduite rapidement, car la précipitation de AgCl est instantanée et la conductibilité prend de suite sa valeur définitive après chaque addition de réactif.

Il peut arriver qu'un vin contienne des traces de chlorures que la première addition de nitrate d'argent préci-

pite intégralement : le premier point de la courbe se trouve alors dans la partie BC (fig. 16, p. 169). Même dans ce cas défavorable on obtient le point d'inflexion cherché. En effet, l'angle formé par AB avec l'axe des volumes est toujours identique dans toutes les titrations de chlorures ; il suffit donc de tracer depuis l'origine de la courbe une droite convenablement inclinée et de noter le point de rencontre de cette droite avec la droite BC fournie par l'expérience.

Soit Ob le nombre de cm^3 employé :

$$Ob \times 0.71 = \text{chlorures, en gr. Cl. par litre.}$$

Exemples :

50 cm^3 Vin I		50 cm^3 Vin II	
$t = 21.6$ $R = 20$ ohms		$t = 20.0$ $R = 40$ ohms	
cm^3 AgNO_3 N	$\frac{a}{b}$	cm^3 AgNO_3 N	$\frac{a}{b}$
0.0	0.5800	0.00	0.8102
0.1	5799	0.05	8106
0.2	5798	0.10	8258
0.3	5797	0.15	8425
0.4	5795	0.20	8575
0.5	5794	Inflexion à 0,045 cm^3	
0.6	5792	$0.045 \times 0.71 = 0.032$ gr. Cl $^{\circ}/_{00}$	
0.7	5835		
0.8	6032		
0.9	6225		
	Inflexion à 0,68 cm^3		
$0.68 \times 0.71 = 0.483$ gr. Cl $^{\circ}/_{00}$			

Dosage des sulfates.

On détermine rigoureusement — à quelques mgr. par litre près — les sulfates du vin en ajoutant la baryte par petites quantités de 0,2 à 0,3 cm^3 . Mais cette opération, qui nécessite l'emploi d'une burette de 1 cm^3 , est superflue car il est généralement suffisant de doser les sulfates à

0,01 ou 0,02 gr. près — ce qui est la précision de la gravimétrie. On y parvient sans peine en suivant le mode opératoire décrit à la page 277, plus expéditif et permettant en outre le dosage des matières minérales et des acidités totale, forte et faible.

Dosage des phosphates minéraux.

On introduit dans la cuve 50 cm³ de vin auquel on ajoute 40 cm³ d'alcool à 95 %; on mélange jusqu'à ce que la solution soit bien homogène. La chaleur qui se dégage élève la température de 2° à 3°; lorsque celle-ci est constante à t° on commence la titration.

Le réactif, nitrate d'uranyle N, est ajouté par portions de 0,1 cm³, ou de 0,05 cm³ si le vin contient anormalement peu de phosphates. La précipitation du phosphate d'uranyle n'étant pas instantanée, on attendra 8-10 minutes entre chaque addition de réactif. Pendant cet intervalle de temps la température baisse, aussi doit-on la ramener à t° avant de déterminer la conductibilité. Après précipitation complète — point B de la fig. 18, p. 178 — la conductibilité prend immédiatement sa valeur définitive et l'on effectuera rapidement les dernières additions de réactif.

La première partie AB de la courbe de précipitation est une droite; la seconde partie BC est, suivant les vins, tantôt une droite tantôt une courbe peu accentuée. Il peut arriver qu'au voisinage de l'inflexion un point sorte visiblement de la courbe; il suffit dans ce cas de n'en pas tenir compte.

Ob \times 0,71 = phosphates minéraux, en gr. P²O⁵ par litre.

Exemples :

50 cm ³ Vin I (courbe très nette)		50 cm ³ Vin II (courbe moins nette)	
t = 25°6	R = 50 ohms	t = 24°2	R = 70 ohms
cm ³ UO ² (NO ³) ² N	$\frac{a}{b}$	cm ³ UO ² (NO ³) ² N	$\frac{a}{b}$
0.0	0.661	0.0	0.535
0.1	667	0.1	546

0.2	673	0.2	556
0.3	678	0.3	574
0.4	685	0.4	597
0.5	692	0.5	626
0.6	701	0.6	658
0.7	718		
0.8	739		

Inflexion à 0,22 cm³

$0.22 \times 0.71 = 0.16 \text{ gr. P}^2\text{O}^5 \text{ ‰}$

Inflexion à 0,58 cm³

$0.58 \times 0.71 = 0.41 \text{ gr. P}^2\text{O}^5 \text{ ‰}$

Le dosage des phosphates étant assez long (40-60 minutes), il convient de disposer de deux cuves et de procéder à d'autres dosages pendant que le phosphate d'uranyle précipite.

Dosage de la chaux.

On introduit dans un cylindre gradué 50 cm³ de vin, on ajoute 2 cm³ d'acide sulfurique dilué et 100 cm³ d'alcool à 95°; on agite un instant et laisse reposer pendant deux heures. Après ce laps de temps, on décante le liquide clair sur un filtre sans plis puis on fait passer le précipité sur le filtre à aspirateur. Lorsque le filtratum, qui est d'ordinaire très limpide, présente un faible louche, on aura soin de le filtrer à nouveau. On lave rapidement le filtre avec un peu d'alcool à 70 ‰ pour enlever toute trace d'acide sulfurique, et on le jette dans une fiole avec 30 cm³ environ d'eau distillée. Après une demi-heure, la dissolution du précipité étant complète, on introduit, sans filtration préalable, la solution de sulfate de calcium dans la cuve. On rince le filtre deux fois avec un peu d'eau distillée, en réunissant les eaux de lavage à la solution.

Le réactif, oxalate de sodium N, est ajouté par quantités de 0,05 cm³; huit ou dix points suffisent pour construire la courbe. Celle-ci se compose de deux droites reliées par une partie incurvée (fig. 19, p. 182); le point d'inflexion

cherché se trouve à leur intersection. La précipitation de l'oxalate de calcium n'étant pas instantanée, il est préférable, pour l'obtention de bonnes courbes, d'attendre deux minutes entre chaque addition de réactif.

La quantité de chaux contenue dans le vin est de

$$Ob \times 0.56 = \text{CaO, en gr. } \text{‰}$$

Exemples :

Vin I		Vin II	
$t = 20^{\circ}4$	$R = 80 \text{ ohms}$	$t = 21^{\circ}4$	$R = 100 \text{ ohms}$
$\text{cm}^3 \text{ C}^{2\text{O}^4}\text{Na}^2 \text{ N}$	$\frac{a}{b}$	$\text{cm}^3 \text{ C}^{2\text{O}^4}\text{Na}^2 \text{ N}$	$\frac{a}{b}$
0.00	0.497	0.00	0.799
0.05	529	0.05	828
0.10	556	0.10	863
0.15	585	0.15	894
0.20	618	0.20	922
0.25	667	0.25	955
0.30	722	0.30	0.989
0.35	778	0.35	1.035
		0.40	1.088
		0.45	1.151
		0.50	1.217
		0.55	1.285
		0.60	1.353
			Inflexion à 0.35 cm^3
			$0.35 \times 0.56 = 0.196 \text{ gr. CaO } \text{‰}$

Dosage de l'acide tartrique total.

On introduit dans la cuve 30 cm^3 de vin, 8 cm^3 d'acide acétique glacial, $1 - 1,5 \text{ cm}^3$ d'ammoniaque N, $0,4 \text{ cm}^3$ d'acétate d'uranyle N (quantité généralement suffisante pour précipiter les phosphates minéraux) et 90 cm^3 d'alcool. On agite pour bien mélanger les liquides et on titre avec

la baryte $\frac{\text{N}}{4}$.

On ajoute le réactif par 0,5 cm³ à la fois, au moyen d'une burette ordinaire, ce qui produit un dégagement de chaleur appréciable (0°1 à 0°2). Il faut donc, avant chaque détermination de la conductibilité, attendre un instant que la température reprenne sa valeur initiale — ou refroidir le cas échéant. Lorsque la précipitation du tartrate de baryum est terminée, il suffit de faire encore quatre additions de réactif pour bien fixer la dernière partie BC (fig. 21, p. 195) de la courbe. Celle-ci revêt l'une des deux formes ABC ou A' B' C', et le point d'inflexion est B ou B'.

Il peut arriver, chez les vins très riches en sulfates, que la précipitation de Ba SO⁴ entraîne au début une légère baisse de la conductibilité; on trace, dans ce cas, la courbe en négligeant les premiers points.

Soit

Ob = nombre de cm³ de baryte $\frac{N}{4}$ correspondant au point d'inflexion B ou B'.

n = nombre de cm³ N de sulfate par litre.

La quantité d'acide tartrique contenu dans le vin est de $(Ob \times 33.3 - 4n)0.01875 = \text{gr. C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ par litre.

Exemples :

Vin I (courbe ABC).	Vin II (courbe A' B' C').
$t = 22^{\circ}5$ $R = 100$ ohms	$t = 23^{\circ}$ $R = 100$ ohms

$\text{cm}^3 \text{Ba}(\text{OH})^2 \frac{N}{4}$	$\frac{a}{b}$	$\text{cm}^3 \text{Ba}(\text{OH})^2 \frac{N}{4}$	$\frac{a}{b}$
0.0	0.522	0.0	0.484
0.5	528	1.0	491
1.0	536	2.0	498
1.5	543	3.0	504
2.0	550	3.5	507
2.5	558	4.0	511
3.0	565	4.5	515

3.5	572	5.0	520
4.0	580	5.5	526
4.5	592	6.0	534
5.0	605	6.5	545
5.5	619	7.0	557
6.0	632	7.5	570
	$Ob = 4.0$	8.0	584
	$n = 5.0$	8.5	597
$(4 \times 33.3 - 4 \times 5) 0.01875$		9.0	611
$= 2.12 \text{ gr. C}^4\text{H}^6\text{O}^6 \text{‰}$		$Ob = 6.35$	
		$n = 10.4$	
		$(6.35 \times 33.3 - 4 \times 10.4) 0.01875$	
		$= 3.20 \text{ gr. C}^4\text{H}^6\text{O}^6 \text{‰}$	

Dosage de l'acidité totale.

On chauffe, jusqu'à commencement d'ébullition, 50 cm³ de vin qui est introduit dans la cuve après refroidissement. On titre avec la solution de soude 5 N, en ajoutant ce réactif par portions de 0,1 ou 0,2 cm³ et de 0,05 cm³ au voisinage de l'inflexion. Il n'y a aucune précaution spéciale à prendre pour cette titration qui ne présente pas de difficulté. Mentionnons cependant que lorsqu'on trace la courbe de neutralisation (fig. 23, p. 209) on a toujours la tendance à choisir le point d'inflexion trop à gauche ; il se trouve en réalité en N.

Ce dosage n'offre pas un intérêt pratique très grand, car il conduit aux mêmes résultats que le dosage par la baryte, beaucoup plus avantageux par ailleurs. Il peut néanmoins être utilisé comme dosage de contrôle dans les cas douteux.

Soit On le nombre de cm³ de soude utilisée :

$On \times 100 = \text{acidité totale, en cm}^3 \text{ N par litre.}$

Exemples :

Vin blanc.		Vin rouge.	
$t = 22^{\circ}0$	$R = 10 \text{ ohms.}$	$t = 22^{\circ}6$	$R = 10 \text{ ohms.}$
$\text{cm}^3 \text{ NaOH, 5 N}$	$\frac{a}{b}$	$\text{cm}^3 \text{ NaOH, 5 N}$	$\frac{a}{b}$
0.0	0.290	0.0	0.292
0.2	350	0.2	359
0.4	426	0.4	429
0.6	505	0.5	467
0.8	585	0.6	504
0.9	626	0.7	543
1.0	668	0.8	580
1.1	701	0.9	609
1.2	729	1.0	627
1.3	773	1.1	656
1.35	807	1.15	673
1.4	845	1.20	695
1.45	887	1.25	727
1.5	931	1.30	761
1.55	976	1.40	831
Inflexion à 1.315 cm^3 .		Inflexion à 1.19 cm^3 .	
$1.315 \times 100 = 131.5 \text{ cm}^3 \text{ N}$ par litre d'acidité totale.		$1.19 \times 100 = 119 \text{ cm}^3 \text{ N}$ par litre d'acidité totale.	

Dosage de l'acalinité totale.

Ce dosage exige la détermination préalable des sulfates et des phosphates minéraux.

On introduit dans la cuve 40 cm^3 de vin auquel on ajoute :
a) $0,3$ à $0,4 \text{ cm}^3$ de nitrate d'argent N — quantité généralement suffisante pour précipiter les chlorures — ; *b)* 1 à $1,5 \text{ cm}^3$ d'acide tartrique N ; *c)* 80 cm^3 d'alcool à 95° . On mélange en renversant la cuve et on titre avec le nitrate de plomb N.

On effectue généralement trois ou quatre additions de

0,2 cm³ de réactif, puis on termine la titration en ajoutant celui-ci par 0,1 cm³. L'opération doit être conduite rapidement, surtout lorsqu'on a dépassé le point B (fig. 37, p. 245). On sait déjà qu'un excès de réactif provoque une solubilisation lente du précipité, ce qui a pour effet de fausser le dosage de l'alcalinité si l'on n'opère pas avec la célérité voulue. Le point d'inflexion B se trouve à l'intersection de la courbe AB et de la droite BC.

Soit

Ob = nombre de cm³ Pb(NO³)² N utilisé

m = nombre de cm³ N de sulfate par litre

n = nombre de cm³ N de phosphates minéraux par litre

Q = alcalinité du vin, en cm³ N par litre.

On a

$$Q = Ob \times 25 - m - \frac{n}{3}$$

Exemples :

Vin blanc $\left\{ \begin{array}{l} K_2SO_4 = 0.365 \text{ gr. } \text{‰} \\ P_2O_5 = 0.28 \text{ gr. } \text{‰} \end{array} \right.$

Vin rouge $\left\{ \begin{array}{l} K_2SO_4 = 0.53 \text{ gr. } \text{‰} \\ P_2O_5 = 0.32 \text{ gr. } \text{‰} \end{array} \right.$

$t = 22^{\circ}8$ $R = 180 \text{ ohms}$

$t = 22^{\circ}2$ $R = 150 \text{ ohms}$

cm³ Pb(NO³)² N

$\frac{a}{b}$

0.0 0.524

0.5 0.640

0.8 0.779

1.0 0.892

1.1 0.956

1.2 1.028

1.3 1.090

1.4 1.161

1.5 1.240

1.6 1.333

1.7 1.430

1.8 1.532

1.9 1.639

cm³ Pb(NO³)² N

$\frac{a}{b}$

0.0 0.501

0.6 0.706

0.8 0.784

1.0 0.867

1.1 0.912

1.2 0.959

1.3 1.010

1.4 1.064

1.5 1.128

1.6 1.208

1.7 1.297

1.8 1.404

1.9 1.516

2.0	1.744	2.0	1.632
2.1	1.842	2.1	1.743
		2.2	1.861
$Ob = 1.53$		$Ob = 1.69$	
$m = 4.2$		$m = 6.1$	
$n = 11.8$		$n = 13.5$	
$1.53 \times 25 - 4.2 - \frac{11.8}{3}$		$1.69 \times 25 - 6.1 - \frac{13.5}{3}$	
$= 30.2 \text{ cm}^3 \text{ N } \text{‰}$ d'alcalinité totale.		$= 31.6 \text{ cm}^3 \text{ N } \text{‰}$ d'alcalinité totale.	

Dosage des cendres.

Ce dosage est basé sur le degré alcoolique A et la conductibilité spécifique α du vin à 25°. Un écart de 0,5 ‰ sur le titre en alcool fausse peu le calcul des cendres, et l'erreur que l'on peut commettre dans ce dosage provient généralement d'une détermination défectueuse de la conductibilité.

On se servira d'une cuve de capacité K connue (voir p. 138), on vérifiera l'état de propreté des électrodes qu'on nettoiera au besoin par électrolyse d'une solution diluée d'acide chlorhydrique.

On lave la cuve avec un peu de vin en examen et l'on y introduit un volume de liquide suffisant pour que les électrodes soient recouvertes d'au moins 2 cm. On porte rapidement la température à 25° et on détermine la conductibilité spécifique α .

La formule permettant de calculer le poids des cendres d'un litre de vin est

$$\frac{(\alpha \cdot 10^5 + \beta) (A + 20)}{3340}$$

où β est un facteur de correction donné à la p. 256.

Dosage de l'ammoniaque.

100 cm³ de vin sont additionnés d'un excès de baryte puis filtrés sur un filtre à plis. On prélève une partie ali-

quote du filtratum, on ajoute 100 cm³ d'eau et on distille dans un ballon à fond plat dont le col a environ 15 cm. de longueur.

La distillation sera conduite de telle façon que la vapeur ne se condense jamais sur du verre et qu'il n'y ait pas de projection — si minime soit-elle —. M. Moralès, qui a étudié ce dosage, recommande d'utiliser un tube de réfrigérant en étain, recourbé à sa partie supérieure et pénétrant directement dans le ballon. Ce tube, comme le ballon servant à recueillir le liquide, seront lavés à l'eau distillée avant de commencer l'opération. Avec les réfrigérants en verre on trouve toujours trop d'alcali dans le distillatum, ce qui est dû à la dissolution des silicates alcalins.

On recueille le distillatum dans un ballon jaugé de 200 cm³ jusqu'au voisinage du trait de jauge, et l'on complète avec de l'eau distillée. Une partie mesurée du liquide est versé dans la cuve — à électrodes non platinées — et titré par l'acide chlorhydrique $\frac{N}{10}$. Les additions se feront par 0,05 cm³ pour les vins renfermant peu d'ammoniaque et par 0,1 cm³ s'ils en contiennent davantage.

Lorsque le vin renferme des traces d'ammoniaque, la première addition de réactif peut suffire pour neutraliser le distillatum. On obtient le point d'inflexion B (fig. 38, p. 251) en procédant comme nous l'avons indiqué pour les chlorures.

L'expérience a montré qu'en effectuant ce dosage de la façon indiquée, on ne peut éviter toute perte d'ammoniaque pendant la distillation. On tiendra compte de cette perte en ajoutant au résultat final le 15 % de sa valeur.

Exemple :

$$\begin{array}{r} \text{Vin} = 100 \text{ cm}^3 \\ \text{Baryte} = \underline{70 \text{ cm}^3} \\ \text{Volume total} = 170 \text{ cm}^3 \\ \text{Volume distillé} = 150 \text{ cm}^3 \end{array}$$

Volume de distillat recueilli = 200 cm³
 » » titré = 120 cm³
 t = 20°2 R = 800 ohms

cm ³ HCl	$\frac{N}{10}$	$\frac{a}{b}$
0.00		0.233
0.10		0.416
0.20		0.631
0.30		0.848
0.40		1.066
0.45		1.123
0.50		1.309
0.55		1.630
0.60		1.959

Inflexion à 0,475 cm³

$$0.475 \times \frac{200}{120} \times \frac{170}{150} \times \frac{1000}{100} \times 1.7 = 15.2 \text{ mgr. NH}^3$$

Correction = 2.3 mgr.

Ce vin contient donc 17,5 mgr. NH³ ‰.

**Dosages simultanés des cendres, des sulfates,
de l'acidité totale, de l'acidité forte et de l'acidité faible.**

On introduit 50 cm³ de vin dans un ballon jaugé (rincé avec le même liquide) dont le trait de jauge est au bas du col. On chauffe jusque près de l'ébullition pour chasser l'acide carbonique, sans perdre de liquide, ce qui aurait pour effet de fausser le dosage des cendres. On refroidit rapidement et on verse le vin dans la cuve, préalablement lavée avec de l'eau et un peu de vin à examiner.

La titration par la baryte $\frac{N}{4}$ s'effectue à 25°. Pour les déterminations qui servent à fixer la partie AB de la courbe (fig. 25, p. 214) on ajoute l'alcali par petites quantités de

0,5 cm³ jusqu'à ce que l'addition de baryte augmente la conductibilité.

Lorsque les sulfates sont entièrement précipités, on ajoute le réactif par trois ou quatre cm³ à la fois, aussi longtemps que le vin reste nettement acide, ce qu'on reconnaît en observant sa couleur. A l'approche du point neutre C, les additions se font par quantités de un ou deux cm³ jusqu'à la fin de l'opération. Il est nécessaire de faire les déterminations aussi rapidement que possible, sans trop se préoccuper de leur manque de précision. Une erreur de pointé entre C et D ne modifie pas la position du dernier point H' qui seul doit être fixé avec précision.

Représentation graphique. On peut construire la courbe de neutralisation de deux manières différentes :

a) On porte en ordonnées les valeurs $\frac{a}{b}$. Ce mode de faire est le plus simple. La courbe sera construite sur simple papier quadrillé.

b) On porte en ordonnées les conductibilités spécifiques α . Ce procédé nous paraît préférable, car il est le seul qui permette de comparer utilement les courbes de différents vins, et d'obtenir les renseignements qualitatifs dont nous avons parlé.

La conductibilité spécifique d'un vin varie dans d'assez grandes limites par suite de l'addition de baryte, mais, pour la très grande généralité des vins, ces valeurs sont comprises entre 0,00150 et 0,00500 ohm-cm-réciproque. Il est préférable d'exprimer les conductibilités par des nombres entiers, et, pour cela, nous multiplions toujours α par 100.000 = 10⁵.

Supposons, par exemple, que la constante de la cuve soit $K = 0,110$, la résistance de comparaison 40 ohms, $a = 38,2$ cm. Les tables donnent

$\frac{a}{b} = \frac{38,2}{61,8} = 0,6181$. La conductibilité spécifique devient

$$z = \frac{a}{b R} K = \frac{0,6184}{40} 0,110 = 0,00170$$

$$z \cdot 10^5 = 170$$

On voit immédiatement que, si l'on devait faire ce long calcul pour chaque détermination, la méthode perdrait de sa simplicité. Afin d'éviter cet inconvénient, on use d'un artifice qui consiste à utiliser toujours la même cuve et la même résistance de comparaison (30, 35 ou 40 ohms). Les valeurs de K et de R étant alors constantes, la conductibilité spécifique du vin devient une fonction de a .

On calculera successivement les valeurs $\frac{a K}{b R}$ pour $a = 30, 35, 40, \dots, 65$ cm. — la partie du pont qu'on utilise généralement étant comprise entre 30 et 65 cm. — et l'on portera ces valeurs sur un graphique.

La courbe de la fig. 40, construite sur du papier millimétré, représente les variations de $z \cdot 10^5$ en fonction de a , pour une cuve dont la constante est $K = 0,110$ et pour une résistance de 40 ohms.

La règle à calcul rend, du reste, les mêmes services que cette interpolation graphique.

Afin de faciliter les comparaisons entre les courbes, nous les reportons toutes sur un graphique spécial dont la fig. 41 est une réduction au 35 %. Les dimensions en sont suffisantes pour qu'on puisse y faire figurer tous les vins.

L'échelle que nous avons choisie est arbitraire, mais elle offre sur l'échelle quadratique, qu'on nous a proposée de divers côtés, l'avantage de mettre mieux en relief les dif-

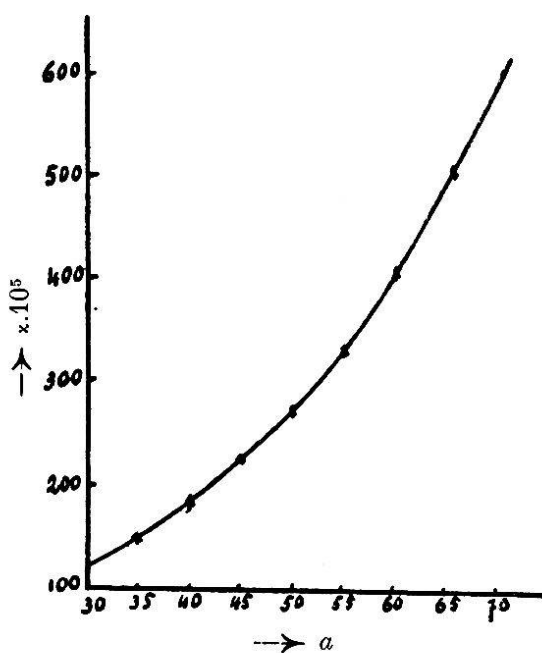
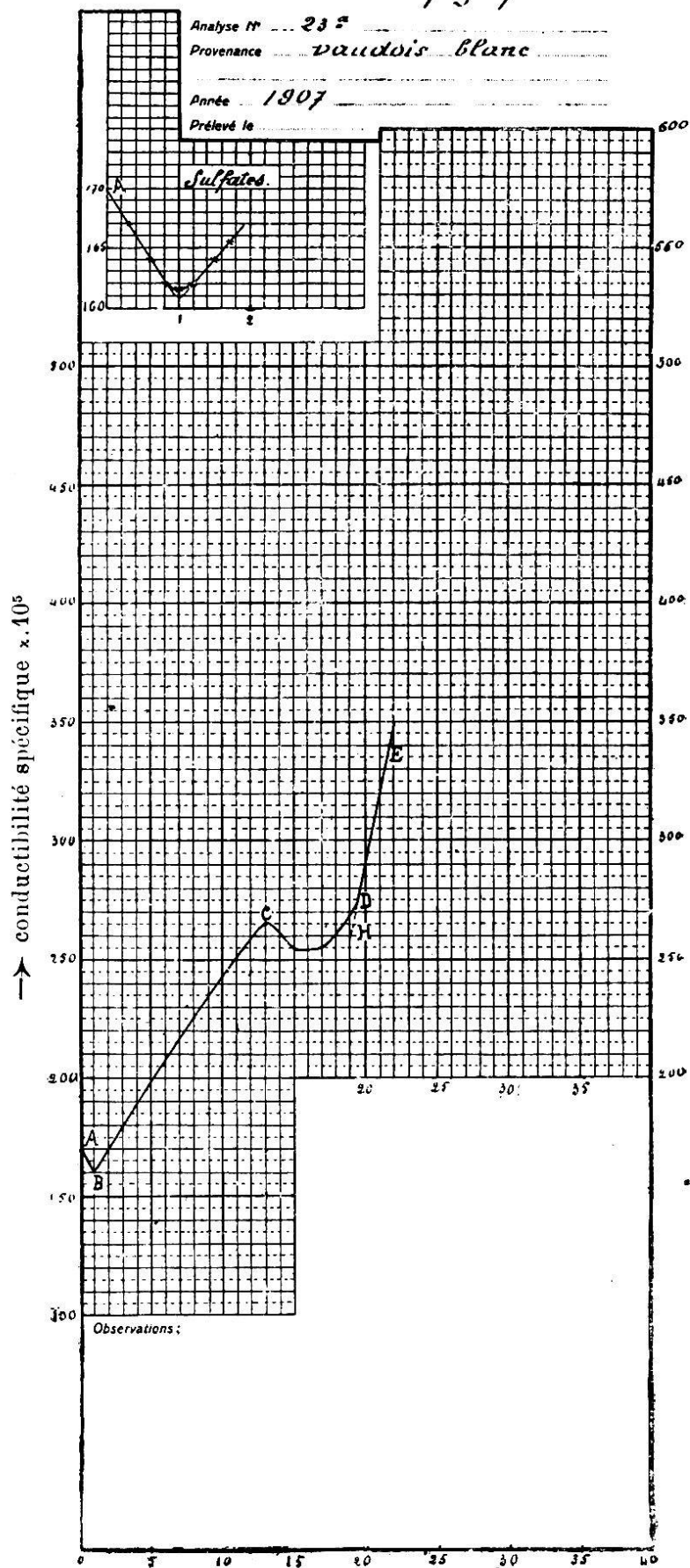


Fig. 40.

LABORATOIRE de Clinique - physique

Analyse n° 235
 Provenance vaudois blanc
 Année 1907
 Prélevé le



\rightarrow cm³ Ba(OH)² $\frac{N}{4}$

Fig. 41.

férentes particularités de la courbe. La partie supérieure du graphique permet, lorsqu'on veut déterminer les sulfates avec une grande précision, de porter la première partie AB de la courbe à une plus grande échelle.

Les dosages obtenus par la courbe de neutralisation sont les suivants :

$$\text{Cendres, en gr. par litre} = \frac{(z \cdot 10^5 + \beta)(A + 20)}{3340}$$

$$\text{Sulfates, en gr. K}^2\text{SO}_4 \text{ par litre} = Ob \times 0,435$$

$$\text{Acidité totale, en cm}^3 \text{ N par litre} = Oh' \times 5$$

$$\text{Acidité forte, } \gg \gg \gg \gg \gg = Oc \times 5$$

$$\text{Acidité faible, } \gg \gg \gg \gg \gg = ch' \times 5$$

z étant la conductibilité spécifique du vin à 25° (= OA, fig. 25); β le facteur de correction dont la valeur est donnée à la page 256; A le degré alcoolique du vin; Ob, Oh', Oc les abscisses des points B, C et H'.

Exemples :

Vin blanc Alcool = 9,1 ‰		Vin rouge Alcool = 10,6 ‰	
cm ³ Ba (OH) ² $\frac{N}{4}$	$z \cdot 10^5$	cm ³ Ba (OH) ² $\frac{N}{4}$	$z \cdot 10^5$
0.0	249	0.0	360
0.5	241	0.5	352
1.0	233	1.0	346
1.5	226	1.5	350
2.0	221	2.0	356
2.5	224	6.0	400
3.0	228	10.0	441
3.5	232	12.0	460
4.0	236	14.0	480
7.0	261	15.0	489
10.0	283	16.0	488
15.0	312	17.0	478
17.0	322	20.0	463
19.0	332	22.0	459

21.0	342	24.0	459
22.0	346	26.0	464
23.0	347	28.0	492
24.0	339	30.0	537
26.0	326	32.0	585
28.0	333	34.0	635
30.0	352	OA = 360	Oh' = 26.8 cm ³
32.0	390	Ob = 1.0 cm ³	Oc = 15.4 cm ³
34.0	446		ch' = 11.4 cm ³
36.0	502	(360 + 34) 30.6	
OA = 249	Oh' = 29.8 cm ³	<u>3340</u>	= 3.61 gr.
Ob = 1.9 cm ³	Oc = 22.6 cm ³		cendres 0/00
	ch' = 7.2 cm ³		1.0 × 0.435 = 0.43 gr.
(249 + 15) 29.1			K ² S0 ⁴ 0/00
<u>3340</u>			26.8 × 5 = 134.0 cm ³ N 0/00
cendres 0/00			d'acidité totale
1.9 × 0.435 = 0.83 gr.			15.4 × 5 = 77.0 cm ³ N 0/00
K ² S0 ⁴ 0/00			d'acidité forte
29.8 × 5 = 149.0 cm ³ N 0/00			11.4 × 5 = 57.0 cm ³ N 0/00
d'acidité totale			d'acidité faible
22.6 × 5 = 113.0 cm ³ N 0/00			
d'acidité forte			
7.2 × 5 = 36.0 cm ³ N 0/00			
d'acidité faible			

Dosage de l'alcool

(par la méthode des températures critiques de dissolution).

L'aniline du commerce, distillée, est additionnée d'alcool à 95 0/0 dans la proportion :

Aniline, 5 volumes + alcool, 3 volumes.

On conserve cette solution dans un flacon à l'émeri, en ayant soin de tenir toujours le flacon bouché, pour empêcher l'évaporation de l'alcool.

L'appareil pour la détermination des températures criti-

ques de dissolution (T.C.D.) se compose d'une éprouvette de 3 $\frac{1}{2}$ cm. de diamètre et 15 cm. de longueur environ, fermée par un bouchon de liège qui laisse passer librement un petit agitateur de verre (tige de verre recourbée à l'extrémité, qui plonge dans l'éprouvette). Un thermomètre sensible à petit réservoir, permettant d'apprécier le $\frac{1}{10}$ de degré, est fixé dans le bouchon. Si l'on conserve le même thermomètre pour toutes les déterminations, on ne prendra pas la peine de le vérifier, les indications qu'il fournira étant relatives.

Pour étalonner la solution d'aniline, on prépare trois solutions contenant approximativement 8, 10 et 12 % d'alcool. On prend avec soin la densité de ces solutions avec un picnomètre pour fixer leur titre exact, on détermine ensuite leur T.C.D. avec la liqueur d'aniline de la façon suivante :

On introduit dans l'éprouvette bien sèche 15 cm³ du liquide et 10 cm³ de la solution alcoolique. Le mélange est trouble à la température ordinaire et s'éclaircit brusquement à la température critique, lorsqu'on chauffe en agitant. Par refroidissement apparaît le trouble, exactement à la même température ; comme ce dernier processus est plus facile à suivre que le précédent on le préférera. Une table ou un graphique (fig. 39 p. 263.) donne la teneur d'alcool cherchée en fonction de la T.C.D.

Il convient d'employer toujours la même pipette de 10 cm³ pour mesurer la solution alcoolique et d'en avoir une autre de 15 cm³ servant exclusivement pour mesurer la solution d'aniline. Cela évite le nettoyage des pipettes entre deux opérations et diminue les erreurs de mesure du volume.

Exemple : trois solutions aqueuses d'alcool avaient une densité de 0,9889, 0,9865 et 0,9840 correspondant à des teneurs de 8,14 %, 10,07 % et 12,30 % ; leur température critique avec l'aniline était de 43°2, 38°65 et 33°4. En portant ces valeurs sur du papier quadrillé — pour cent

d'alcool en abscisses, T.C.D. en ordonnées — on obtient très sensiblement une droite qui servira à intrapoler le pour cent d'alcool correspondant à une T.C.D. donnée.

Les densités qui servent de repère doivent être déterminées très exactement, mais une fois en possession de la solution d'aniline étalonnée, la détermination de la T.C.D. dure seulement quatre à cinq minutes, tandis que la mesure de la densité exacte à la quatrième décimale prend plus de temps. Une bonne précaution est de contrôler la liqueur de temps en temps avec des solutions aqueuses d'alcool à titres connus.

Le dosage de l'alcool dans le vin se fait en distillant ce liquide en présence d'un léger excès de soude et en déterminant la T.C.D. du distillatum de la façon indiquée. Le graphique donne immédiatement la teneur en alcool correspondante.

