

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	20 (1929)
Heft:	3
Artikel:	Nouvelle méthode de dosage des acides du vin
Autor:	Bonifazi, G.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-983866

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: 30.12.2025

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

Während das eingangs erwähnte Gury'sche Verfahren erst einen Nachweis von 20% Roggenmehl gestattet, können nach Tillmans etwa 10% dieses Mehles im Weizenmehl noch gut nachgewiesen werden. Beim Vorhandensein von 20% Roggenmehl ist die Trübung schon sehr erheblich. Für die Ermittlung von Roggenmehlmengen unter 10% stellt Tillmans eine demnächst zu veröffentlichte quantitative Methode in Aussicht.

Das Vorkommen von Trifruktosan in Roggenmehl haben Berliner und Koopman¹¹⁾ auch zu einer kolorimetrischen Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehlen verwendet. Mit konzentrierter kalter Salzsäure ergeben nämlich Weizenmehl und Weizenmehlextrakte Violettfärbung, die auf einer Tryptophanreaktion (Liebermann-Reaktion) des Eiweisses mit der Salzsäure in Gegenwart von in kalter starker Säure nicht zur Huminbildung neigenden Gluziden (Glukose, Dextrin, Stärke) beruht, während das in Roggenmehl und Roggenmehlauszügen vorhandene Trifruktosan in starken Säuren rasch unter Huminstoffbildung eine Braunfärbung erzeugt.

Zusammenfassung.

Das Verfahren von Tillmans, das auf dem Nachweis einer chemisch genau definierten Verbindung mit spezifischem Vorkommen im Roggenmehl, dem Trifruktosan, beruht, hat sich für den Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl empfindlicher erwiesen, als das früher von H. Geilinger und mir empfohlene Verfahren der «Wasser-Alkohol-Differenz» nach Gury.

Nouvelle méthode de dosage des acides du vin.

Par G. BONIFAZI, Laboratoire cantonal, Lausanne.

I.

L'analyse du vin telle qu'elle se fait généralement présente, nul ne le conteste, un grand intérêt. Elle permet d'avoir une vue d'ensemble sur la composition de celui-ci, et les grandes lignes qu'elle donne, avec quelques jalons bien marqués, permettent d'en fixer l'appréciation.

D'une part, il y a l'alcool, point de repère important, variant suivant les années, et dépendant du degré de maturité du raisin.

Il y a, d'autre part, l'acidité, autre point de repère, non moins important, et qui, elle aussi, subit des fluctuations plus ou moins grandes (suivant les années et les conditions de maturité).

¹¹⁾ Ztschr. ges. Mühlenw., 5, 42 (1928).

Entre ces deux facteurs intervient une relation très intéressante. Quand l'un augmente, l'autre diminue, et vice versa. Ceci a permis à Gauthier d'établir sa fameuse règle de somme alcool-acide, qui reste toujours vraie — avec les corrections nécessaires — pour les vins d'une région bien déterminée. Cette règle, ainsi que chacun le sait, permet de découvrir le mouillage et d'en calculer le pourcent. Mais, pour que cette règle soit applicable, il faut, il va sans dire, que le vin examiné n'ait subi en son sein aucune modification profonde. Par ces mots, nous ne faisons même pas allusion aux maladies nombreuses qui peuvent affecter cette boisson et provoquer en son sein de graves perturbations.

Nous voulons parler plutôt de certaines fermentations et spécialement de la fermentation malo-lactique qui se produit plus ou moins dans tous les vins, de telle sorte que l'acide lactique doit être considéré aujourd'hui comme un acide *normal* du vin.

La formation de l'acide lactique, acide monobasique, se faisant aux dépens de l'acide malique, acide bibasique, peut, dans certains cas, abaisser considérablement l'acidité et dès lors conduire à des appréciations erronées. Baragiola et Godet¹⁾ les ont signalées dans un travail, dont nous avons eu l'occasion de nous servir²⁾. De ce fait, la règle de Gauthier, ou tout autre, qui se base sur l'acidité³⁾ n'a de valeur qu'au moment où l'on fait intervenir une correction; celle qui consiste à remonter à l'acidité primitive, antérieure à la formation de l'acide lactique. Baragiola et Godet⁴⁾, ainsi que plus récemment Ferré⁵⁾, montrent les moyens d'arriver à ce but.

Ce que nous venons de dire milite en faveur d'un dosage de l'acide lactique dans tout vin suspect de mouillage et dans lequel ce caractère frauduleux n'est peut-être qu'apparent. Ce fait n'est pas aussi rare qu'on pourrait le croire, et nous avons eu quelquefois l'occasion de l'observer.

L'acide malique, moins accessible au dosage, mérite d'être connu en sa teneur, dans les vins que nous venons de signaler, ainsi que dans ceux qui ont un goût de «vert» très prononcé. Sa relation avec l'acide lactique serait souvent intéressante à connaître. Il est permis de tenir un langage semblable pour ce qui concerne l'acide succinique, acide très humble du vin, si l'on peut dire, dont on ne parle presque jamais ou peu, et dont la teneur, à cause de ses rapports avec celle de l'alcool, peut jouer dans l'appréciation de certains vins, soupçonnés de vinage par exemple, un rôle qui n'est pas à dédaigner. Nous n'insisterons pas

¹⁾ Zung., 1914, 28, p. 482.

²⁾ Trav. chim. alim., 1926, 17, p. 9.

³⁾ Quand nous parlons d'acidité, c'est de l'acidité fixe qu'il s'agit.

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Annales des falsifications, 1928, p. 75.

sur l'importance que revêt le dosage de l'acide tartrique — acide par excellence du vin, puisque tous les pays, à peu d'exceptions près, calculent l'acidité du vin en acide tartrique.

Le dosage de l'acide acétique se fait en général dans tous les vins; il est nécessaire de connaître sa teneur pour le calcul de l'acidité fixe.

Tous les acides mentionnés concourent plus ou moins à la formation de ce que l'on appelle l'acidité du vin, qu'ils soient libres ou à demi-combinés. Mais encore un coup, cette acidité est loin de nous donner une idée de leurs teneurs respectives. Et pourtant, connaître cette teneur respective a une grande valeur pour l'appréciation, nous venons de le dire. Il serait dès lors nécessaire de les doser, mais ici nous nous heurtons à une nouvelle difficulté: les méthodes de dosages. Elles existent certainement, mais elles ont quelquefois l'inconvénient d'être longues et de nécessiter l'emploi d'appareils compliqués et délicats, ou encore d'obliger à travailler sur une quantité importante de l'échantillon à examiner.

Citons en premier lieu la méthode de *von der Heide et Steiner*⁶⁾, parfaitement exacte, mais impossible à employer pour l'usage courant, parce que trop longue. Elle conviendra toujours pour l'usage scientifique.

*Jörgensen*⁷⁾ présente une méthode complète de séparation des acides organiques, spécialement destinée aux jus de fruits. De ce fait intervient aussi le dosage de l'acide citrique; nous n'avons pas l'occasion de rencontrer cet acide dans les vins, au moins dans les pays où son emploi est interdit dans le traitement de la casse blanche.

*von Fellenberg*⁸⁾ utilise la propriété intéressante des acides du vin de s'extraire, dans des rapports très divers, d'une solution aqueuse acide dans l'éther. A ce procédé d'extraction, viennent s'ajouter de nombreuses déterminations qui rendent la méthode assez longue. Dans l'ensemble: méthode élégante et tout à fait originale.

Celle de *Mestrezat*⁹⁾, que nous signalons à cause des nombreux points de contact avec celle que nous présentons plus loin.

*Kunz*¹⁰⁾ s'applique au dosage tout spécial de l'acide succinique.

Remarquons en passant que *von der Heide et Steiner*, dans le travail déjà cité, font une critique serrée de cette méthode qu'ils rejettent comme insuffisante.

Signalons encore la méthode de *Ferré*¹¹⁾, qui parvient au dosage de l'acide malique en passant par la somme tartrique-malique, par préci-

⁶⁾ Zung., 1909, **17**, p. 291 et 307.

⁷⁾ Zung., 1907, **13**, p. 241, et 1909, **17**, p. 396.

⁸⁾ Trav. de chim. alim., 1922, p. 4.

⁹⁾ Compt. rend., 1906, p. 143, 185, et Ann. chim. analyt., 1907, **12**, p. 173.

¹⁰⁾ Zung., 1903, **6**, p. 720, et 1906, **12**, p. 300.

¹¹⁾ Ann. des falsific., 1928, p. 75.

pitation en milieu alcoolique de concentration nettement déterminée, et par un dosage antérieur de l'acide tartrique.

Duboux et *Dutoit* se sont fait une spécialité et un renom mérité dans l'analyse du vin au moyen des méthodes physico-chimiques. Ces auteurs¹²⁾ ont publié des méthodes de dosage des acides organiques du vin où la précipitation se fait au moyen de l'acétate de baryum pour l'acide tartrique, et au nitrate de lanthane pour la somme des autres acides, et ceci dans des milieux alcooliques de concentration bien définie.

Nous ne voudrions pas allonger ce travail et l'alourdir de citations et de trop longs commentaires. Cependant, nous croyons utile de donner ici en raccourci les méthodes de dosage employées par *von der Heide* et *Steiner* et par *Jørgensen* qui dosent tous les acides du vin.

Voici le schéma de la méthode de *von der Heide* et *Steiner*:

1^o Séparation de l'acide tartrique sous forme de bitartrate.

2^o Elimination des acides acétique et lactique sous forme de sels de baryum solubles dans l'alcool.

3^o Extraction simultanée des acides malique et succinique par l'éther.

4^o Séparation du tanin passé dans l'éther au moyen du noir animal.

5^o Détermination de la somme malique-succinique tirée de l'alcalinité des cendres de leurs sels alcalins.

Pour obtenir la somme malique-succinique, les auteurs cités précipitent d'abord l'acide tartrique par la méthode officielle. Ce mode de faire introduit une quantité notable de chlorure de potassium et d'acide acétique; il faudra chasser ce dernier, au moins en plus grande partie, par évaporation. L'opération subséquente consiste à transformer les acides restants en sels de baryum et à opérer leur séparation en sels solubles et insolubles dans l'alcool à 80 degrés. Le lactate et l'acétate restent en solution. Le précipité est passé dans une capsule au moyen d'eau chaude, évaporé à sec, broyé, traité par H_2SO_4 à 40%, puis par du sulfate de sodium anhydre jusqu'à formation d'une poudre homogène, qui, en fin de compte, est extraite dans un appareil de Soxhlet au moyen d'éther. Nous n'entrons pas dans les détails de purification de cet extrait, qui, à un moment donné, est neutralisé, calciné, et dont l'alcalinité titrée donne la somme malique-succinique.

Une méthode spéciale est établie pour le dosage de l'acide succinique. Elle consiste à détruire tous les acides du vin — (à l'exception des acides acétique et lactique déjà séparés) — au moyen du permanganate de potassium dans des conditions minutieusement étudiées. L'acide succinique, non attaqué, est extrait de la solution acide, dans un appareil

¹²⁾ Bull. de Sté. chim. de France, 1913, p. 833, T. 13 et Bull. de la Sté. vaud. des Sc. natur., 1916, 51, p. 55.

de perforation au moyen de l'éther. Il est ensuite — après neutralisation, précipité sous forme de sel d'argent dont l'excès est titré au sulfocyanure. L'acide malique est obtenu par différence.

Méthode élégante et exacte, qui, dans ses grandes lignes, paraît simple et facile, mais que la pratique révèle au contraire difficileuse et longue.

Voyons maintenant la méthode de séparation des acides organiques employée par *Jörgensen*.

Après neutralisation du vin, l'auteur précipite les acides par l'acétate de plomb. Le précipité, séparé et mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution contenant les acides est traitée de telle sorte qu'on dose en premier lieu l'acide tartrique sous forme de bitartrate de K, puis l'acide succinique par extraction à l'éther. Les acides malique et citrique sont séparés sous forme de sels de baryum dans des milieux alcooliques de concentration exactement étudiée. Le point intéressant de ce travail est l'étude du coefficient de partage de l'acide succinique et malique, qui sont extraits d'une solution aqueuse acide par l'éther. Le dosage de l'acide succinique est basé sur cette propriété et sa valeur est obtenue par voie de compensation.

La méthode est longue, désagréable à cause de l'emploi de l'hydrogène sulfuré, mais par ailleurs utile, vu qu'elle esquisse un moyen de séparation des acides malique et citrique.

La méthode que nous avons conçue — et dont nous allons donner le détail — est en quelque sorte une synthèse de toutes celles dont nous venons de parler. Sans avoir la prétention d'avoir fait œuvre parfaite, nous croyons cependant que telle qu'elle se présente elle pourra rendre quelques services. A première vue, elle semble aussi longue que celles dans lesquelles nous avons relevé ce défaut. Ce n'est qu'une apparence. Pour plus de clarté et dans le but de faciliter le travail, nous sommes entrés dans une multitude de petits détails. A l'usage, on s'apercevra bien vite que les opérations énumérées sont simples et que les appareils employés font partie de l'inventaire de tout laboratoire. Sans doute il faut un certain temps pour résoudre la séparation convoitée! Il en sera toujours ainsi, du moment qu'il s'agit d'une méthode purement chimique. Un jour viendra, nous en sommes persuadés, où les méthodes physico-chimiques, plus rapides, supplanteront nos vieilles et laborieuses méthodes chimiques. Pour le moment celles-là ne sont pas encore tout à fait au point quoique des chercheurs de tout premier ordre s'emploient à les rendre toujours plus exactes, et le jour où elles auront leur place dans notre Manuel n'est peut-être pas très lointain.

Avant d'entrer dans le détail des manipulations, nous tenons à donner à grands traits le principe de la méthode.

1^o Le dosage de l'*acide acétique* se fait — sur une prise spéciale d'échantillon — par la méthode habituelle inscrite dans le Manuel.

2^o Pour le dosage de l'acide lactique, on procède au préalable à la transformation de tous les acides organiques du vin en sels de baryum par neutralisation à la baryte. On traite alors par l'alcool, de façon à obtenir une concentration de 70 à 80^o. Les lactates et acétates restent en solution. Les tartrate, malate et succinate précipitent. Dans la solution séparée, on dose la somme lactique-acétique. Ce dernier soustrait, reste l'*acide lactique*.

3^o Le précipité contenant les tartrate, malate et succinate, à côté des sulfates, phosphates, etc., est traité par un acide minéral, en l'occurrence l'acide sulfurique. Les acides organiques sont mis en liberté et passent dans la solution. Après traitements spéciaux, l'*acide tartrique* y est précipité sous forme de bitartrate qu'on sépare et qu'on titre.

4^o Le liquide séparé du bitartrate et contenant les acides malique et succinique est divisé en deux portions. Dans l'une on dose l'*acide succinique* par extractions à l'éther, après avoir détruit l'acide malique et autres impuretés par le permanganate. Dans l'autre on dose la somme *malique-succinique* par précipitation des sels de baryum de ces deux acides en milieu alcoolique défini.

5^o L'*acide malique* est obtenu par différence.

Le principe exposé, il nous reste à donner le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêté. Dans une deuxième partie, nous consignerons les expériences qui nous ont permis de l'adopter.

Mode opératoire.

25 cm³ de vin sont neutralisés en présence de phénolphthaléine avec une solution de baryte saturée à froid. On ajoute ensuite 2,5 cm³ de chlorure de baryum à 10% et ensuite de l'alcool à 95^o jusqu'à obtention d'une solution ayant finalement une concentration de 70^o au minimum. L'addition d'alcool se fait par petites portions ou par un très mince filet, d'un entonnoir à robinet, et en agitant constamment. On laisse reposer 3 à 4 heures. L'opération se fait dans un vase à précipiter. Après ce temps, on passe dans un large tube — susceptible de s'adapter au centrifugeur des laits — le liquide et le précipité, en plusieurs portions, cela va de soi. Le précipité est lavé deux fois avec de l'alcool à 80^o. Les solutions alcooliques réunies, ne troublant plus par adjonction d'alcool fort¹³⁾, sont mises à évaporer. Le résidu est calciné. On en titre l'alcalinité au moyen d'acide chlorhydrique au dixième en présence

¹³⁾ Si un trouble se produisait, après quelque temps de repos, le précipité obtenu serait ajouté au premier.

de méthyle-orange. Le résultat traduit en centimètres cubes de soude normale pour un litre de vin donne la somme lactique-acétique. Après déduction du nombre de centimètres cubes correspondant à l'acide acétique, il reste la partie appartenant à l'*acide lactique*.

Le précipité resté dans le tube de centrifugation est traité par un léger excès d'acide sulfurique normal¹⁴⁾; agite vigoureusement; centrifuge. Lave deux fois avec 5 à 7 cm³ d'eau. On réunit alors les solutions aqueuses dans un becher, neutralise avec de la potasse caustique, concentrée¹⁵⁾ d'abord, puis normale. Ajoute ensuite 0,12 cm³ d'acétate de potassium, un demi centimètre cube d'acide acétique glacial, et enfin un double volume d'alcool à 95°. Agite fortement en frottant les parois du vase au moyen d'une baguette de verre pendant 1 à 2 minutes. Abandonne à la glacière pendant une nuit.

Il est à remarquer que dans cette opération la presque totalité du sulfate de potassium formé précipite avec le bitartrate de potassium. Au bout du temps mentionné, on filtre sur un creuset de Gooch et lave 7 à 8 fois au moyen d'alcool concentré. Le précipité sur le filtre, ainsi que celui resté dans le becher, sont dissous dans de l'eau bouillante. On titre au moyen de soude au dixième¹⁶⁾ en présence de phénolphtaléine. Le résultat traduit en centimètres cubes de soude normale, en se souvenant du rapport des équivalents, donne l'*acide tartrique*.

Le liquide filtré, après séparation de l'acide tartrique sur le Gooch, est mis à évaporer dans le but de chasser le gros excès d'acide acétique. On pousse l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse et on la renouvelle deux fois par addition de 20 cm³ d'eau. Le résidu est repris par de l'eau et est passé dans un matras jusqu'à obtention de 10 cm³. On l'aiguise d'acide chlorhydrique, ajoute 0,5 à 1 g de noir animal, laisse agir 15—20 minutes ou plus au B. M., filtre, lave à l'eau chaude et amène le volume à 25 cm³. On divise la solution en deux portions. L'une, de 10 cm³, qui servira au dosage de la somme malique-succinique, l'autre, de 15 cm³, dans laquelle on dosera l'acide succinique seul.

Les 10 cm³ sont neutralisés en présence de phénolphtaléine et additionnés goutte à goutte de chlorure de Baryum (10%) jusqu'à cessation de la précipitation. On filtre rapidement sur Gooch; lave 4 à 5 fois avec peu d'eau de façon à obtenir un volume de 20 cm³. Ajoute maintenant à la solution filtrée un excès de chlorure de baryum (2 à 3 cm³ suffisent en général)¹⁷⁾, puis de l'alcool concentrée, tout en agitant de

¹⁴⁾ Pour connaître cette quantité d'acide, il faut se baser sur l'acidité totale du vin ainsi que sur les teneurs moyennes en et phosphates, tanins, etc.

¹⁵⁾ Afin d'éviter une trop grande dilution.

¹⁶⁾ De préférence au vingtième normale.

¹⁷⁾ Pour l'appréciation, se baser sur l'acidité totale, et aussi sur la teneur en acide lactique déjà connue.

façon à obtenir une solution de concentration alcoolique atteignant 75—80 degrés. Le précipité qui se forme est composé de malate et de succinate de baryum. Laisse reposer 3 à 4 heures. Centrifuge. Lave à l'alcool à 80 degrés. (Le filtrat additionné d'alcool fort ne doit pas troubler. Dans le cas contraire, le précipité formé est ajouté au précédent.) Le précipité est dissous dans l'eau. La solution aqueuse est mise à évaporer. Le résidu est calciné. L'alcalinité titrée en présence de méthyle-orange, traduite en centimètres cubes de solution normale, donne la somme *malique-succinique*.

L'autre portion, qui est de 15 cm³ (voir plus haut), est neutralisée¹⁸⁾. On ajoute alors 2 cm³ d'acide sulfurique N.; chauffe au B. M. et ajoute ensuite du K Mn O₄ (1%) par portion de 1 cm³. Au début, la décoloration du permanganate est rapide, puis plus lente. Quand, après la dernière adjonction, le liquide est resté coloré pendant 5 minutes en rouge net, on ajoute une très faible quantité de bisulfite de sodium (q. s. pour décolorer la solution). On filtre alors sur Gooch pour se débarrasser du précipité de Mn O₂; lave 4 ou 5 fois avec de l'eau chaude. Neutralise le filtrat et l'évapore à un très petit volume. Le résidu est passé dans un entonnoir à séparation avec de l'eau, en ajoutant à un moment donné 1 cm³ d'acide sulfurique 1 + 3. Complète à 5 cm³. Extrait maintenant deux fois consécutives¹⁹⁾ par 50 cm³ d'éther. Laisse reposer un temps avant la séparation et filtre chaque fois l'éther, ceci dans le but d'éviter tout entraînement de solution aqueuse acide. Les solutions éthérées réunies sont distillées. Le résidu, après le départ complet de l'éther, est additionné de 2 à 3 cm³ d'eau qu'on chasse par évaporation. On répète l'opération une seconde fois dans le but d'éliminer les acides volatils non détruits par le permanganate. Le résidu est enfin dissous dans l'eau et titré en présence de phénolphtaléine. Le résultat, traduit en centimètres cubes de solution normale pour un litre de vin²⁰⁾, augmenté de 15%²¹⁾, donne l'*acide succinique*.

L'acide malique est obtenu en déduisant de la somme malique-succinique le résultat trouvé pour l'*acide succinique*.

Le cycle ci-dessus parcouru, nous obtenons donc tous les acides principaux du vin en centimètres cubes de solution normale. Il est facile dès lors de les convertir en grammes par litre.

¹⁸⁾ Ne pas ajouter de la phénolphtaléine alcoolique, mais aqueuse.

¹⁹⁾ Chaque agitation de 300 secousses au minimum.

²⁰⁾ Se rappeler ici qu'on a travaillé sur une partie de solution correspondant à 15 cm³ de vin.

²¹⁾ L'*acide succinique* n'est pas entièrement extrait par deux agitations à l'éther. Une troisième extraction parviendrait à peu près au résultat désiré. Si on l'omet pour gagner du temps, ou par économie, la correction mentionnée suffit pour l'usage courant. Voir aussi page 113.

Dans une seconde partie, nous donnons les expériences qui servent de base à notre méthode de dosage des acides du vin.

II.

Acide tartrique.

1^{er} essai. Nous avons en premier lieu préparé une solution aqueuse d'acide tartrique en présence d'acide malique et opéré dans les mêmes conditions que celles qui devaient être appliquées au vin.

$$\text{Solution A.} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ g acide tartrique} = 13,3 \text{ cm}^3 \text{ N.} \\ 2 \text{ g acide malique} = 29,9 \text{ cm}^3 \text{ N.} \end{array} \right.$$

25 cm³ de la solution A. sont neutralisés par de la potasse caustique, puis additionnés de 0,5 cm³ d'acide acétique glacial et 0,1 cm³ acétate de potassium, enfin de 100 cm³ d'alcool à 95°. Laisse reposer 12 h. à la glacière. Filtre sur Gooch. Lave et dissout le précipité dans eau chaude.

Tableau 1.

1 ^o	Acide tartrique trouvé	= 13,0	cm ³ N	.	.	97,5 %
2 ^o	»	= 13,2	»	.	.	99 %
3 ^o	»	= 13,2	»	.	.	99 %
4 ^o	»	= 13,6	»	.	.	102 %

2^e essai. Nous avons procédé au même dosage en présence de quantités variables d'acide malique en supprimant même dans un cas l'acide tartrique.

Tableau 2.

			Acide tartrique trouvé
1 ^o	4 g acide tartrique + 0,0 g acide malique	3,96	99 %
2 ^o	0 » » + 4 » » » 0 0		
3 ^o	2 » » + 2 » » » 1,98 99 %		
4 ^o	1,33 » » + 3 » » » 1,1 82 (?)		

3^e essai. Ici nous avons ajouté aux 25 cm³ de solution tartrique 5 cm³ d'acide sulfurique N, pour nous mettre dans les conditions analogues à celles que nous indiquons pour le vin. La neutralisation en présence de phénolphtaléine se fait toujours avec de la potasse caustique.

Tableau 3.

			Acide tartrique trouvé
1 ^o	1,33 g acide tartrique + 2,66 acide malique	1,30	97 %
2 ^o	2,0 » » + 1,98 » » 1,98 99 %		
3 ^o	1,33 » » + 2,66 » » 1,32 98 %		

4^e essai. Nous avons préparé ensuite plusieurs vins artificiels. Les uns ne contenaient que quelques éléments du vin, les autres se rapprochaient le plus possible de la composition de cette boisson. Le tableau IV donne les résultats trouvés.

Tableau 4.

	1		2		3		4		5		6	
	cm ³	g										
Acide tartrique théorique	26,6	2,0	26,6	2,0	40,0	3,0	26,6	2,0	25,2	1,89	38,6	2,9
Acide tartrique trouvé	25,6	1,92	26,0	1,95	39,2	2,94	27,6	2,07	25,2	1,89	37,6	2,82
	96 %		98 %		98 %		103 %		100 %		97 %	

5^e essai. Nous avons ensuite opéré sur des vins naturels dans lesquels le dosage avait été préalablement fait par la méthode officielle du Manuel.

Tableau 5.

	1		2		3		4	
	cm ³	g	cm ³	g	cm ³	g	cm ³	g
Acide tartrique (Méthode du Manuel)	45,3	3,4	45,6	3,62	38,0	2,85	34,5	2,60
Acide tartrique trouvé	48,0	3,6	41,6	3,11	38,4	2,88	36,0	2,7
	105 %		86 % (?)		101 %		104 %	

En faisant une revue des cinq essais, on constate que dans l'ensemble les résultats sont satisfaisants et qu'il n'y a pas lieu de craindre une perte en acide tartrique. Le pour-cent retrouvé est toujours suffisant; il n'est jamais inférieur au 96 %. S'il atteint le 105 %, ce fait doit sans doute être attribué à un lavage insuffisant²²⁾.

Acide lactique.

Nous avons publié un travail²³⁾ dans lequel nous préconisions le dosage simultané des acides lactique et acétique, quitte à déduire de cette somme l'acide acétique obtenu par la méthode habituelle du Manuel. Depuis lors, à plusieurs reprises, et principalement au cours de ce travail, nous nous sommes aperçus que dans certains cas l'acide lactique obtenu par ce moyen était souvent trop fort. Cet ennui était dû à une précipitation incomplète de l'acide succinique. Ferré²⁴⁾ dans son travail, que nous avons cité, fait la même remarque, et ceci à propos de

²²⁾ Pour le lavage en effet, il faut se rappeler qu'avec le bitartrate il précipite aussi du sulfate de potassium et qu'un lavage poussé à fond avec de l'alcool concentré est absolument nécessaire pour éliminer la totalité de l'acide acétique.

²³⁾ Trav. de chim. alim. (déjà cité).

²⁴⁾ Annales des falsif. (déjà cité).

notre méthode. Pour corriger l'erreur qui pourrait se produire dans les vins à haute teneur en acide succinique, nous avons été obligé de modifier notre mode opératoire sur ce point. A cet effet, connaissant le volume du vin, la quantité de baryte ajoutée pour sa neutralisation, ainsi que la quantité de chlorure de baryum, nous avons ajouté au volume total une quantité d'alcool à 95 degrés telle que en définitive il s'y trouvât à la concentration d'eau moins 70 V.%. *Ferré* travaille sur les mêmes bases et obtient des résultats satisfaisants. Ensuite, un repos de 2 heures au minimum est nécessaire pour obtenir une précipitation complète et un liquide surnageant parfaitement clair. Ne pas dépasser en général 4 heures; il pourrait alors se produire le phénomène contraire; nous assisterions alors à une redissolution partielle du précipité, cause d'erreurs dans la suite des opérations.

Aux fins de vérifier notre nouvelle manière d'opérer, nous avons dosé l'acide lactique dans une série de vins d'après les deux méthodes, soit celle du Manuel et la nôtre. Les résultats figurent dans le Tableau VI. La concordance n'y est pas encore parfaite, il est facile de le voir. Certaines fois nous sommes au-dessous et d'autres au-dessus des résultats obtenus par la méthode officielle. Il n'est pas facile d'éclairer entièrement le problème, à savoir: où se trouve l'erreur. La méthode de Mösslinger²⁵⁾, chacun le sait, n'est pas sans avoir de défauts. *Baragiola* et *Schuppli*²⁶⁾ les ont relevés dans un travail très intéressant, que nous ne pouvons pas résumer ici. Ils ont essayé de les corriger, en donnant eux-mêmes une méthode nouvelle. Il reste donc, qu'actuellement, la méthode au chlorure de baryum étant la seule qui satisfasse aux exigences courantes, nous n'ayions pu faire autrement que de nous en servir comme base de comparaison. Il faut convenir d'autre part que les écarts observés ne vont pas jusqu'à permettre de grossières erreurs d'appréciation.

Ceci dit, nous donnons les résultats en question.

Tableau 6.

	1		2		3		4		5		6	
	cm ³	g										
Acide acétique . . .	8	0,48	8	0,48	7,0	0,42	8	0,48	7,6	0,46	7,0	0,42
Acide lactique (Manuel)	24,2	2,2	24,4	2,2	28,6	2,6	25,6	2,3	25,2	2,3	23,8	2,1
Acide lactique (Bonifazi)	24,0	2,2	27,2	2,4	27,8	2,5	27,2	2,4	26,8	2,4	27,0	2,4
Différence	-0,2	0	+2,8	+0,2	-0,8	-0,1	+1,6	+0,1	+1,6	+0,1	+3,2	+0,3

²⁵⁾ Zung., 1901, 1120—1130.

²⁶⁾ Zung., 1914, 27, 241.

Tableau 6 (Suite).

	7		8		9		10		11	
	cm ³	g								
Acide acétique	7,2	0,43	7,8	0,47	9,6	0,57	9,2	0,55	11,0	0,66
Acide lactique (Manuel) . .	27,2	2,4	21,2	1,9	21,2	1,9	23,0	2,1	21,2	1,9
Acide lactique (Bonifazi) . .	30,4	2,7	23,4	2,1	20,8	1,9	20,0	1,8	17,0	1,5
Différence	+3,2	+0,3	+2,2	+0,2	-0,4	0	-3	-0,3	-4,2	-0,4

Voici maintenant quelques dosages d'acide lactique exécutés dans des solutions contenant tous les acides des vins et quelques-uns de ses composants, ainsi que des vins artificiels²⁷⁾ dans lesquels tous les éléments du vin sont représentés.

D'abord les deux solutions suivantes:

I. Solution A.

Acide tartrique	2 g 0/00
Acide lactique	2 » »
Acide malique	2 » »
Acide succinique	0,5 » »
KH ₂ PO ₄	0,2 » »
K ₂ SO ₄	0,8 » »

I. Acide lactique trouvé.

1°	2,04 g 0/00
2°	—
3°	—
4°	—
moyenne	2,04 g 0/00 (102 %)

II. Solution B.

Acide tartrique	3 g 0/00
Acide lactique	2 » »
Acide malique	3 » »
Acide succinique	1 » »
KH ₂ PO ₄	0,8 » »
K ₂ SO ₄	0,8 » »

II. Acide lactique trouvé.

1°	2,20 g 0/00
2°	2,18 » »
3°	2,20 » »
4°	2,12 » »
moyenne	2,17 g 0/00 (108 %)

Enfin, pour terminer, les résultats pour les vins artificiels.

Tableau 7.

Vins artificiels.

	1	2	3	4	5
Acide lactique théorique . .	2,0	4,0	6,0	3,0	2,23
Acide lactique trouvé . . .	1,8	3,96	6,33	1° 2,82	1° 1,94
	—	—	—	2° 2,82	2° 1,87
	—	—	—	3° 2,89	3° 2,20
	—	—	—	4° 2,84	4° 2,26
	—	—	—	5° 2,88	—
	—	—	—	6° 2,79	—
	—	—	—	7° 2,89	—

²⁷⁾ Leur composition donnée plus loin, p. 120.

Dans les exemples donnés ci-dessus, nous voyons qu'en définitive notre manière de doser l'acide lactique donne des résultats assez satisfaisants, à l'exception de deux dosages concernant le vin artificiel n° 5 pour lesquels le pour-cent atteint est de 86 seulement. Pour le vin n° 4, la régularité des résultats obtenus est remarquable et la moyenne du pour-cent d'acide lactique retrouvé est de 96. Les résultats pour les solutions *A* et *B* sont aussi acceptables.

Acide succinique.

Dans son travail sur la séparation des acides organiques entre eux, *Jörgensen*²⁸⁾ établit très minutieusement l'indice de passage de l'acide succinique extrait d'une solution aqueuse acide par de l'éther et ceci dans des conditions bien déterminées. Pour nous, la liqueur extraite à l'éther ayant été débarrassée de tous les autres acides organiques, à l'exception de l'acide succinique, la valeur tout à fait exacte du coefficient de partage a moins d'importance. Ce qu'il nous faut connaître, du moment que nous limitons le nombre des extractions à deux ou à trois au maximum, c'est le pour-cent d'acide succinique passé dans l'éther après ce nombre d'extractions et ceci pour des concentrations d'acide variant dans les limites atteintes généralement dans les vins. Nous avons donc fait les trois expériences suivantes que nous résumons dans le tableau VIII.

Les solutions ayant servi à cet effet sont les suivantes:

1^o solution A = 0,5 g % d'acide succinique = 8,5 cm³ N.

2^o solution B = 1,0 g % d'acide succinique = 17,0 cm³ N.

3^o solution C = 1,5 g % d'acide succinique = 25,5 cm³ N.

Les résultats figurant dans la colonne I indiquent le nombre de centimètres cubes de solution normale — rapportés au litre — nécessaires au titrage des extractions éthérées.

Dans la colonne II, nous trouvons, en cm³ également la portion d'acide succinique contenue dans la solution aqueuse et obtenue par soustraction; ainsi: 8,5 — 5,0 = 3,5; 3,5 — 2,6 = 0,9, et ainsi de suite. Dans la colonne III est donné le coefficient de partage ou rapport entre les résultats des colonnes I et II. Les chiffres de la colonne IV marquent le pour-cent d'acide succinique passé dans chacune des extractions. Enfin, dans la colonne V figure la somme en pour-cent des deux premières extractions.

Ce qu'il importe de retenir de ce tableau, c'est — voir la colonne V — la grande régularité du pour-cent d'acide succinique récupéré dans les deux premières extraction. Cette observation nous a permis de réduire à deux seulement son extraction du vin et d'ajouter au résultat

²⁸⁾ Loc. cit.

obtenu l'acide succinique manquant, soit le 15 % environ: Cependant, ici une remarque s'impose. En général, dans les vins artificiels, que nous présentons plus loin, cette adjonction du 15 % se révèle être trop forte. Ce fait est dû à ce que la solution acide de laquelle est extrait l'acide succinique contient, à côté de l'acide sulfurique libre, des sels, qui, en concentrant la solution, favorisent en quelque sorte le passage de l'acide succinique dans l'éther, en augmentant dans une certaine mesure son coefficient de partage. Les exemples qui suivront feront nettement ressortir cette caractéristique. Nous pouvons dès lors admettre que les deux extractions font passer dans l'éther le 88 à 90 % de l'acide succinique.

Tableau VIII. Solution A. 0,5 g acide succinique p. litre.

	I	II	III	IV	V
	Extractions étherées cm ³ $\frac{n}{1}$	La solution a- queuse contient cm ³ $\frac{n}{1}$	Coefficient de par- tage (a) entre l'éther et l'eau	Pour-cent d'acide succinique extrait	Somme des ex- tractions 1 et 2 en pour-cent
1 ^{er} extraction	5,0	8,5	0,5883	58,8	89,3
2 ^e « 	2,6	3,5	0,7430	30,5	
3 ^e « 	1,1	0,9	1,2220 (?)	12,9	
Somme des extractions . .	8,7	—	—	102,2 %	—
Acide succinique théorique	8,5	—	—	100,0 %	—

Solution B. 1,0 g 0/oo acide succinique.

	I	II	III	IV	V
1 ^{er} extraction	10,3	17,0	0,6058	60,6	84,1
2 ^e « 	4,0	6,7	0,5970	23,5	
3 ^e « 	2,0	2,7	0,7408	11,8	
Somme des extractions . .	16,3	—	—	95,9 %	—
Acide succinique théorique	17,0	—	—	100,0 %	—

Solution C. 1,5 g 0/oo acide succinique.

	I	II	III	IV	V
1 ^{er} extraction	16,0	25,5	0,6274	62,7	85,1
2 ^e « 	5,7	9,5	0,6000	22,4	
3 ^e « 	2,7	3,8	0,7105	10,6	
Somme des extractions . .	24,4	—	—	95,7 %	—
Acide succinique théorique	25,5	—	—	100,0 %	—

Les expériences qui suivent marquent les étapes parcourues pour trouver un milieu favorable à la destruction de tous les acides par le permanganate, hormis l'acide succinique.

*von der Heide et Steiner*²⁹⁾ opèrent en milieu neutre qui se concentre et s'alcalinise au cours de l'opération.

*Kunz*³⁰⁾ travaille en milieu fortement acide, ce qui lui a valu les critiques des deux auteurs précédemment cités.

La méthode de *von der Heide et Steiner* nous a paru longue et incertaine. Il arrive en effet que l'oxydation est quelquefois insuffisante, sans raisons très plausibles.

Celle de *Kunz* a, au contraire, le tort d'être trop vive, et, de ce fait, il y a danger de détruire une partie de l'acide succinique.

Nous avons constaté qu'une certaine concentration acide, tout en facilitant et en abrégant le travail, ne portait aucune atteinte grave à l'acide succinique, qui reste quasi inattaqué. La valeur de 2 cm³ d'acide normal pour 20 cm³ de solution au début de l'opération est sans préjudice sur le résultat final, d'autant plus que l'addition d'une solution relativement diluée de permanganate (1 %) dilue peu à peu la solution primitive, qui, au terme de l'oxydation, est très faiblement acide, neutre ou même faiblement alcaline. Il n'y a dès lors pas de raison suffisante de proscrire totalement l'emploi d'une faible quantité d'acide, puisque cette quantité facilite notablement l'opération sans pour autant occasionner de tort apparent.

Nous réunissons dans le tableau IX les essais entrepris pour trouver le milieu favorable acide pour l'oxydation des substances accompagnant l'acide succinique.

Les solutions employées étaient pures et contenaient toujours, à côté de l'acide succinique, des quantités variables d'acide malique.

Tableau IX.

		a Température d'oxydation	b Temps en minutes	c Acide succinique théorique	d Acide S trouvé	e %
1	2 cm ³ H ₂ SO ₄ N (1 cm ³ KMnO ₄ 1% pendant)	100	15	3,0	2,72	91
2	1 » » » » »	»	60	3,0	3,0	100
3	2 » » » » »	»	5	3,0	2,8	93
4	» » » » »	»	2—5	3,0	2,85	95
5	» » » » »	»	»	1,5	1,5	100
6	» » » » »	»	»	3,0	2,94	98
7	» » » » »	»	»	1,5	1,5	100
8	» » » » »	»	»	3,0	2,85	95

²³⁾ Loc. cit.

²⁴⁾ Ibid.

Les résultats figurant dans ce tableau sont — à deux exceptions près — tout à fait suffisants. Ainsi donc, après neutralisation de la solution contenant l'acide succinique, nous avons invariablement ajouté une même quantité d'acide sulfurique normal, soit 2 cm³. Le permanganate est ajouté par portion de 1 cm³ et on attend chaque fois la décoloration complète avant de procéder à une nouvelle adjonction. De la sorte, les substances facilement oxydables (telles que acide malique, tanin, etc.) sont seules attaquées. Vers la fin de l'opération, la décoloration est plus lente, mais à aucun moment nous n'ajoutons un fort excès de permanganate pour parfaire l'oxydation. Lorsque enfin, après la dernière adjonction, le liquide encore moyennement coloré le demeure environ 5 minutes, nous considérons l'oxydation comme terminée. Les essais précédents corroborent cette assertion. L'addition de bisulfite de sodium, en très minime quantité, a pour but de décomposer le permanganate en excès. Après l'élimination de l'oxyde de manganèse par filtration sur Gooch, la solution absolument incolore est neutralisée. Là encore, ainsi que nous le disions plus haut, on constate qu'une neutralisation très favorable à l'essai s'est accomplie au cours de l'opération. Les conditions admises par *von der Heide et Steiner* sont à peu près atteintes, l'acide succinique ne court aucun risque d'être détruit en partie, et, ce qui n'est pas à dédaigner, l'opération complète est menée à chef en quelques minutes.

Tableau X.

Vin artificiel n° 1	cm ³ solution N théorique	cm ³ trouvé	g %/oo théorique	g %/oo trouvé	%
1 ^{er} dosage	17,0	19,5	1,0	1,15	115
2 ^e "	17,0	16,4	1,0	0,97	97
3 ^e "	17,0	19,5	1,0	1,15	115
4 ^e "	17,0	19,5	1,0	1,15	115
5 ^e "	17,0	15,6	1,0	0,92	92
Moyenne des 5 dosages	17,0	18,1	1,0	1,07	107

Tableau X (Suite).

Vin artificiel n° 2	cm ³ solution N théorique	cm ³ trouvé	g %/oo théorique	g %/oo trouvé	%
1 ^{er} dosage *	8,5	12,1	0,5	0,71	140 (0)
2 ^e "	8,5	10,2	0,5	0,60	115
3 ^e "	8,5	9,4	0,5	0,55	110
Moyenne des dosages 2 et 3 . .	8,5	9,8	0,5	0,57	112

* Dans le 1^{er} dosage l'action du permanganate a été insuffisante.

Nous avons déjà fait une observation au sujet des résultats un peu élevés que nous obtenions pour l'acide succinique dans les vins artificiels, et l'attribuions à l'élévation du coefficient de partage en présence de sels contenus dans la solution à extraire. Nous pourrions ajouter encore, que notre méthode d'oxydation semble trop prudente et qu'un temps un peu plus prolongé de contact avec le permanganate n'aurait aucun inconvénient grave. Nous avons fait abstraction de cette considération pour nous en tenir aux essais réussis des solutions types inscrits dans le tableau IX, en nous rappelant aussi la remarque que font *von der Heide* et *Steiner* au sujet de la méthode de *Kunz*, que l'acide succinique est plus facilement attaqué en milieu acide lorsque à son côté se trouvent d'autres substances organiques oxydables, qui alors joueraient un rôle catalyseur.

Nous donnerons deux exemples de dosages d'acide succinique dans des vins artificiels qui illustreront ce que nous venons de dire.

Somme malique-succinique.

La détermination dont nous allons parler a une très grande importance dans le cycle de nos dosages, puisque c'est sur elle que repose le dosage de l'acide malique, qui est donné par différence. Rappelons ici que le liquide de séparation de l'acide tartrique est mis à évaporer dans le but de chasser l'excès d'acide acétique. Nous évitons de pousser l'opération à siccité de peur d'enregistrer des pertes toujours possibles en acide malique et succinique, et aussi afin d'éviter la formation de composés insolubles qui pourraient retenir des éléments à doser. Cependant, à supposer que l'état de siccité soit atteint, il n'y aurait pas lieu de craindre des pertes très sensibles. Pour remédier à la seconde de ces éventualités, nous aiguisons d'acide chlorhydrique dilué notre eau au moment de la reprise du résidu. La totalité de celui-ci se redissout, la solution est parfaitement claire, et l'inconvénient signalé est supprimé.

L'évaporation de la solution alcoolique-acétique est suivie de deux autres évaporations avec 20 cm³ d'eau environ; elles éliminent presque entièrement l'acide acétique libre. Celui qui reste à l'état d'acétate sera enlevé dans l'opération subséquente, sous forme d'acétate de baryum soluble dans l'alcool de concentration indiqué.

Dans la solution, la quasi — même la totalité — des sulfates a été éliminée lors de la précipitation du bitartrate de potassium. Mais il reste encore des phosphates et des tanins. Pour éliminer ceux-ci, nous traitons la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique, par du noir animal. Le détail de l'opération a été donné dans notre mode opératoire. Pour se débarrasser des phosphates, les 10 cm³ servant au dosage sont neutralisés en présence de phénolphthaleine et on y ajoute goutte à

goutte du chlorure de baryum (10%). Aussitôt que le précipité s'est peu à peu formé et déposé, on filtre rapidement sur Gooch et lave 3 à 4 fois avec peu d'eau, de manière à ne pas trop diluer la solution et obtenir au maximum une vingtaine de centimètres cubes. Au liquide filtré, on ajoute alors le chlorure de baryum nécessaire pour la transformation des malates et succinates alcalines en sels de baryum. Une légère alcalinité de la solution est favorable à la précipitation du malate de baryum, ainsi que le fait remarquer *Jörgensen*³¹⁾³²⁾. L'adjonction de l'alcool à 95° par petites portions, tout en agitant, et sa quantité sera dosée de telle manière que le volume total ait une concentration de 75 à 80 degrés. Le temps de repos se fait à la température ordinaire.

Il convient d'introduire ici quelques notions sur la solubilité des malates et succinate de baryum dans l'eau et dans l'alcool, que nous empruntons à *Auerbach* et *Krüger*³³⁾.

Il existe deux malates de baryum. L'un hydraté avec 2 molécules d'eau facilement soluble et obtenu à la température ordinaire, l'autre obtenu à la température d'ébullition anhydre et difficilement soluble.

Cantoni et *Basadonna*³⁴⁾ donnent les solubilités suivantes:

anhydre 14,99 g/L. Ba C₄ H₄ O₅ = 0,05564 mol./L.

hydraté 97,75 g/L. Ba C₄ H₄ O₅ = 86,22 g/L. Ba C₄ H₄ O₅ = 0,3200 mol./L.

Sur le même sujet on peut consulter encore *Partheis*³⁵⁾.

Pour l'acide succinique, nous trouvons les renseignements suivants chez *von der Heide* et *Steiner*³⁶⁾:

Solubilité du succinate de baryum dans l'eau.
(100 cm³ d'eau dissolvent g succinate de Ba)

Température	D'après <i>Cantoni</i> ³⁷⁾	D'après <i>Partheis</i> ³⁸⁾	D'après <i>v. der Heide</i> ³⁹⁾
0	0,4142	—	0,388
15	0,4152	—	0,406
18	—	0,3961	—
25	0,4073	0,4103	0,389
100	—	—	0,210

³¹⁾ Loc. cit.

³²⁾ Un fait à observer cependant est l'élimination de l'acide carbonique des réactifs employés. La formation des carbonates, lors de la redissolution, conduirait à des erreurs sensibles.

³³⁾ Zung., 1923, p. 132—177.

³⁴⁾ Gazz. chim. ital., 1903, 33, II, 141. Bull. Soc. chim. France, 1906, 35, 727.

³⁵⁾ Ann. de Pharm., 1903, 241, 420.

³⁶⁾ Loc. cit.

³⁷⁾ Bull. Soc. chim., 1905, 33, 27.

³⁸⁾ Arch. Pharm., 1903, 241, 412.

³⁹⁾ Les résultats donnés par l'auteur ne sont qu'approximatifs.

Solubilité du succinate de baryum dans l'alcool.
(100 cm³ d'alcool dissolvent g succinate de baryum à 15°)

Concentration alcoolique	D'après <i>Partheis</i>	D'après <i>v. der Heide</i>
100 %	0,0015	—
95,5 »	—	—
80,0 »	—	0,002
74,0 »	—	0,008
43,9 »	—	0,0320
17,0 »	—	0,0604

Les exemples ci-dessus montrent que l'insolubilité du succinate dans l'alcool est atteinte à un degré suffisant au cours de nos opérations, tandis que pour la solubilité du malate dans l'eau, nous évitons justement les températures élevées en faisant les précipitations à la température ordinaire. Pour la redissolution, nous n'avons pas besoin d'utiliser un volume d'eau important vu la quantité de substance engagée dans l'opération (10 cm³ de vin dans le cas particulier).

Après le temps nécessaire de repos, on passe liquide et précipité dans un tube en verre fort s'adaptant à la centrifuge *Gerber*⁴⁰). On répète l'opération jusqu'à ce que tout le liquide ait subi cette épreuve. On lave une fois avec de l'alcool à 80°. Ici le lavage pourrait être poussé à fond, si l'intention de l'opérateur est de doser la somme malique-succinique sous forme de sulfate de baryum. Nous avons choisi de titrer l'alcalinité du résidu d'évaporation et de calcination des malate et succinate dissous dans l'eau. L'élimination du chlorure de baryum est suffisante et il ne faut pas craindre qu'une réduction partielle de celui-ci vienne augmenter l'alcalinité.

Le précipité des malate et succinate de baryum est parfaitement blanc⁴¹). L'alcool étant décanté, on le redissout dans l'eau. La solution obtenue, généralement claire, est mise à évaporer dans une capsule de platine. On calcine le résidu. Ajoute ensuite un excès d'acide chlorhydrique $\frac{n}{10}$. Chauffe avec précaution, laisse refroidir, et titre en retour en présence de méthyle-orange. Si le lavage dont nous parlions plus haut a été poussé à fond, il est temps encore de vérifier le dosage précédent par la précipitation du baryum sous forme de sulfate. A cet effet, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, chauffe à l'ébullition et ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué jusqu'à cessation du précipité. On laisse reposer, filtre, lave et pèse le sulfate de baryum formé. On traduit le résultat en centimètres cubes de solution normale.

Ainsi que nous en avons déjà fait la remarque, le liquide séparé du centrifugat ne doit pas troubler par addition d'alcool fort; ceci prouverait

⁴⁰) Il va sans dire que la filtration peut aussi être utilisée pour cette séparation.

⁴¹) Légèrement jaune dans les vins rouges.

que la précipitation des malates et succinate aurait été incomplète. Au cas où cette éventualité se présenterait, il faudrait, après un certain temps de repos, filtrer sur Gooch, puis laver à l'alcool. Enfin, on dissoudrait sur le filtre lui-même, au moyen de quelques lavages à l'eau, les sels de baryum des acides organiques, et cette solution serait ajoutée à celle précédemment obtenue et évaporée dans le même temps.

En général, il n'y a pas lieu d'entreprendre cette manipulation complémentaire, si la première précipitation a été faite dans de bonnes conditions.

Les essais de dosages que nous avons faits ont porté en premier lieu sur des solutions pures du mélange des deux acides et d'acide succinique seul, ainsi qu'en présence de sulfates, de phosphates et de tanin. Les résultats figurent dans le tableau suivant:

Tableau XI.

		Acide M cm ³ 0/00	Acide S cm ³ 0/00	Somme (M+S) théorique cm ³	Somme (M+S) trouvé cm ³	%
1	Solution A	29,8	8,5	38,3	37,8	98,7
2	» B	—	17,0	—	17,0	100
3	» C	—	—	38,3	37,0	97,3
4	» D	44,8	17,0	61,8	62,0	100,3
5	» E	29,8	25,5	55,3	55,0	99,4
6	» F ^{0/00} { 3 g acide M 1 g acide S 0,8 K ₂ SO ₄ 0,5 KH ₂ PO ₄}	44,8	17,0	61,8	61,0	98,7
7	» G { 3 g acide M 1 g acide S 1 g tanin}	—	—	61,8	61,7	100
8	» H { 3 g acide M 1 g acide S 2 g tanin}	—	—	61,8	61,7	100

L'essai suivant a encore été fait, avec évaporation préalable en milieu acétique, pour nous mettre dans les mêmes conditions que celles qu'on observe dans le vin.

Tableau XII.

	1	2	3	4
Somme théorique	61,7	61,7	61,7	61,7
Somme trouvée: a) directement	62,5	60,0	61,5	68,0 (?)
b) avec évaporation préalable	60,5	61,0	63,1	—
% moyen	99,5	98	101	110

Dans l'ensemble les résultats pour la somme malique-succinique sont satisfaisants.

Acide malique.

Ainsi qu'il a été dit au cours de ce travail, l'acide malique est obtenu par soustraction de l'acide succinique de la somme malique-succinique. Tous les résultats étant traduits en centimètres cubes de solution N, le calcul en est très simplifié.

Nous allons terminer ce travail en donnant deux exemples d'application de notre méthode de dosage des acides du vin:

1^o Dans deux vins artificiels, et

2^o Dans deux vins naturels.

Pour la préparation des vins artificiels, nous avons suivi le mode de faire de *von Fellenberg*⁴²⁾.

Voici la composition de ces deux vins:

	Vin artificiel I	Vin artificiel II
Alcool	8 V. %	12,5 V. %
Glycérine	5 g %	7,05 g %
Dextrine	1 » »	1,5 » »
Sucre interverti	2 » »	—
Tanin	0,2 » »	0,25 » »
KH ₂ PO ₄	0,70 » »	0,5905 » »
K ² SO ₄	0,70 » »	0,750 » »
MgSO ₄	0,4 » »	0,35 » »
NH ₄ Cl	—	0,2 » »
CaCO ₃	0,2 » »	0,25 » »
KOH	8 cm ³ N »	—
NAOH	1 » »	10 cm ³ N »
Acide tartrique	3,0 g %	2,5 g %
Acide malique	3,0 » »	1,9 » »
Acide lactique	3,0 » »	2,23 » »
Acide succinique	1,0 » »	0,5 » »
Acide acétique	0,62 » »	0,523 » »

Nous donnons dans le tableau XIII les résultats obtenus. Nous y faisons figurer plusieurs dosages parallèles, dont nous constatons la concordance.

Tableau XIII.

	Vin artificiel I		Vin artificiel II	
	Théorique	Trouvé	Théorique	Trouvé
Acide lactique	3,0	2,84; 2,89; 2,88; —	2,23	1,90; 2,2
Acide tartrique	3,0	2,85; 2,80; 2,88; 2,88	2,50	2,46; 2,46
Acide succinique	1,0	1,15; 1,15; 0,92; 0,92	0,50	0,60; 0,55
Acide malique	3,0	3,03; 2,89; 2,94; 3,04	1,9	1,92; 1,98

⁴²⁾ Trav. chim. aliment., 1922, p. 4.

Pour les vins naturels, le dosage des acides a été fait avant et après addition d'une certaine quantité des différents acides. Cette adjonction, dont nous ignorions les proportions a été faite par Mr. *Benvegnin*, Chimiste au Laboratoire cantonal. C'est Mr. *Benvegnin* aussi qui nous a préparé le vin artificiel n° II. Pour ce vin artificiel II, ainsi que pour les vins naturels, les manipulations étaient faites par nous-même, tandis que nous laissions exécuter les titrages finaux par notre collègue.

C'est dans le tableau XIV que figurent les résultats trouvés.

Tableau XIV.

Vin blanc	Vin primitif g %/oo	Quantités d'acides ajoutées g %/oo	Quantité totale g %/oo	Quantités totales retrouvées g %/oo	%
Acide acétique	0,60	0	0,60	0	—
Acide lactique	2,70	0	2,70	0	—
Acide tartrique	2,43	1,00	3,43	1,04	104
Acide succinique	0,64	1,00	1,64	1,05	105
Acide malique	{ 0,51	2,85	3,36	2,85	100
	{ 0,51	2,85	3,36	2,68	95

Vin rouge	Vin primitif g %/oo	Quantités d'acides ajoutées g %/oo	Quantité totale g %/oo	Quantités totales retrouvées g %/oo	%
Acide acétique	1,00	0	1,0	0	—
Acide lactique	2,93	0	2,93	0	—
Acide tartrique	{ 2,7	2,0	4,7	1,95	98
	{ —	—	—	2,01	100,5
Acide succinique	0,53	0,5	1,03	0,49	98
Acide malique	0,80	1,42	2,22	1,42	100

Les résultats ci-dessus sont satisfaisants. Nous voyons que les pour-cent retrouvés se rapprochent beaucoup de la quantité théorique des acides ajoutés contenus dans les vins analysés, et variant de 96 à 105 %. Nous faisons remarquer en passant que le vin blanc et le vin rouge analysés ont subi une sensible rétrogradation malo-lactique. Le dosage seul de l'acide lactique, ainsi que la dégustation, n'auraient pas pu laisser supposer que cette rétrogradation fut si profonde.

Toute la suite des essais et expériences que nous venons de donner prouvent que la méthode que nous avons exposée dans ce travail conduit à des résultats intéressants. Son emploi pourra rendre quelque service lorsqu'il y aura intérêt à connaître la teneur respective des acides organiques du vin. Nous l'avons appliquée exclusivement aux vins ordinaires. Nous ne voulons pas préjuger de sa valeur dans les vins doux. Des recherches dans cette direction pourraient être entreprises.

Nous donnons pour terminer le détail des résultats obtenus au cours des opérations, ainsi que les calculs pour le vin rouge (V. Tabl. XIV) avant et après l'adjonction des acides tartrique, succinique et malique. Nous les désignons sous les n° I et II.

Acide lactique. — 25 cm³ de vin.

	Vin I	Vin II
Titrage de l'alcalinité . . .	20,0 cm ³ $\frac{n}{10}$ 7,7 <hr/> 12,3 × 4 <hr/> 49,2 cm ³ $\frac{n}{10}$ — 16,6 <hr/> 32,6 $\frac{n}{10}$	20,0 cm ³ $\frac{n}{10}$ 7,7 <hr/> 12,3 × 4 <hr/> 49,2 cm ³ $\frac{n}{10}$ — 16,6 <hr/> 32,6 $\frac{n}{10}$
à soustraire l'acide acétique . .	<hr/>	<hr/>
d'où acide lactique = 32,6 N = 2,93 g 0/00	32,6 cm ³ N = 2,93 g 0/00	

Acide tartrique. — 25 cm³ de vin.

	Vin I	Vin II
Employé pour le bitartrate . .	4,5 cm ³ $\frac{n}{10}$	7,85 cm ³ $\frac{n}{10}$
Rapporté à l'équivalent d'acide		
tartrique pour le litre . .	36,0 cm ³ N	62,8 N cm ³ N
Acide tartrique du vin II = 62,8 cm ³ N = 4,71 g par litre		
» » » I = 36,0 » » = 2,70 » »		
Acide tartrique retrouvé = 26,8 cm ³ N = 2,01 g par litre		
» » ajouté = 26,6 » » = 2,00 » »		

Acide succinique. — 15 cm³ de vin.

	Vin I	Vin II
1 ^{re} extraction 1,70 $\frac{n}{20}$	1 ^{re} extraction 3,2 $\frac{n}{20}$	
2 ^{me} extraction + 0,60 $\frac{n}{20}$	2 ^{me} extraction + 1,2 $\frac{n}{20}$	
Total = 2,30 $\frac{n}{20}$		Total = 4,4 $\frac{n}{20}$

Pour le calcul et la correction, il faut rapporter au litre en centimètres cubes de solution normale et adjonction du 15 %.

$$2,3 \times \frac{1000 \cdot 10}{20 \cdot 15 \cdot 85} = 2,3 \times 3,921 = 9,0 \frac{n}{1} \quad 4,4 \times 3,921 = 17,3 \frac{n}{1}$$

$$\begin{aligned} \text{Acide succinique du vin II} &= 17,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} = 1,02 \text{ g par litre} \\ \text{Acide succinique du vin I} &= 9,0 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} = 0,53 \text{ g par litre} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Acide succinique retrouvé} &= 8,3 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} = 0,49 \text{ g par litre} \\ \text{Acide succinique ajouté} &= 8,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} = 0,50 \text{ g par litre} \end{aligned}$$

Somme malique-succinique. — 10 cm³ de vin.

	Vin I	Vin II
	10,0 cm ³ $\frac{n}{10}$	10,0 cm ³ $\frac{n}{10}$
Titrage de l'alcalinité . .	7,9 cm ³ $\frac{n}{10}$	4,95 cm ³ $\frac{n}{10}$
	<u>2,1 cm³ $\frac{n}{10}$</u>	<u>5,05 cm³ $\frac{n}{10}$</u>
Rapportés au litre =	21,0 cm ³ N	50,5 cm ³ N

Acide malique.

	Vin I	Vin II
Somme (M + S) . .	21,0 cm ³ N	Somme (M + S) . .
Acide succinique . .	9,0 cm ³ N	Acide succinique . .
Acide malique =	12,0 cm ³ N	Acide malique = 33,2 cm ³ N
Acide malique du vin II =	33,2 cm ³ N	= 2,22 g par litre
Acide malique du vin I =	12,0 cm ³ N	= 0,80 g par litre
Acide malique retrouvé =	21,2 cm ³ N	= 1,42 g par litre
Acide malique ajouté =	21,2 cm ³ N	= 1,42 g par litre

Nous récapitulons ci-après les résultats trouvés, que nous traduisons en centimètres cubes de solution normale.

	Vin II	Vin I	Quantité d'acide ajoutée
Acide tartrique . .	62,8 cm ³ N	36,0	26,6 cm ³ N
Acide malique . .	33,2 » »	12,0	21,2 » »
Acide succinique . .	17,3 » »	9,0	8,5 » »
	<u>113,3 cm³ N</u>	<u>57,0 cm³ N</u>	<u>56,3 cm³ N</u>

La différence entre (II—I) = 56,3 cm³ N.

D'autre part, si le culot de centrifugation restant après la mise en liberté des acides tartrique, malique et succinique par l'acide sulfurique (voir page 000) est repris, calciné et pesé, le résultat de sulfate de baryum trouvé traduit en centimètres cubes de solution normale, on constate que la différence entre les vins II et I exprime exactement la quantité des acides organiques ajoutés.

Vin II	Vin I
22,0765	21,3910
<u>21,6703</u>	<u>21,1571</u>
<u>0,4062 × 40</u>	<u>0,2339 × 40</u>
9,356 = BaSO ₄	16,248 correspondant à
136,0 cm ³ N	80,1 cm ³ N
(II—I) = (136,0 — 80,1) =	<u>55,9 cm³ N.</u>

Il y a là une constatation intéressante qui peut à l'occasion, dans le dosage des acides du vin, servir de base de contrôle, au moment où seraient connues les teneurs en sulfates et phosphates.

Pour compléter encore notre travail, nous donnons dans le tableau suivant un certain nombre de vins dans lesquels les acides organiques ont été dosés au moyen de notre méthode:

Tableau XV.

	1	2	3	4	5	6
	Vin blanc Valais	Vin blanc Vaudois (Lavaux)	Vin rouge Dôle (Valais)	Vin rouge France	Vin rouge Italie	Vin rouge Moulin-à-Vent
Poids spécifique à 15°	0,9912	0,9933	0,9976	—	—	—
Alcool V. %	12,88	11,5	13,15	11,95	12,41	10,26
Extrait g % indirect	18,7	20,2	35,0	—	—	—
Sucre »	0,5	0,7	4,5	3,5	2,5	2,5
Extrait réduit g %	18,2	19,5	30,5	—	—	—
Extrait reste »	14,1	13,5	25,0	—	—	—
Sulfates »	- 1,0	- 1,0	—	—	—	- 2,0
Cendres »	1,78	1,89	2,79	—	—	—
Acidité totale »	60,0 cm ³ N 4,5	85,0 cm ³ N 6,4	81,0 cm ³ N 6,0	68,0 cm ³ N 5,1	92,0 cm ³ N 6,9	101,0 cm ³ N 7,6
Acidité fixe »	55,0 » 4,1	80,6 » 6,0	73,4 » 5,5	48,4 » 3,6	86,2 » 6,5	85,8 » 6,4
Acide acétique g %	5,0 cm ³ N 0,30	4,4 cm ³ N 0,26	7,6 » 0,45	19,6 » 1,17	5,8 cm ³ N 0,35	15,2 » 0,91
Acide lactique »	10,2 » 0,92	14,8 » 1,33	19,2 » 1,73	24,0 » 2,16	13,0 » 1,17	28,0 » 2,52
Acide tartrique »	17,2 » 1,29	32,8 » 2,46	24,0 » 1,80	32,8 » 2,46	42,0 » 3,15	32,0 » 2,40
Acide succinique »	14,3 » 0,84	10,2 » 0,60	18,8 » 1,11	14,9 » 0,88	18,8 » 1,11	10,9 » 0,64
Acide malique »	31,7 » 2,12	42,8 » 2,87	18,2 » 1,22	7,6 » 0,51	28,2 » 1,89	19,1 » 1,28

Conclusions.

1^o Dans ce travail, une courte revue des principales méthodes de dosage des acides organiques du vin a été entreprise.

2^o Une nouvelle méthode de séparation des acides du vin a été ensuite exposée. Elle porte sur les acides acétique, lactique, tartrique et succinique, l'acide malique étant obtenu par différence. Pour ce faire, un dosage spécial comportant la somme malique-succinique a été présenté.

3^o Tous les dosages énumérés ci-dessus se font sur la même prise d'échantillon, à l'exception de l'acide acétique. De ce fait on détermine la somme lactique-acétique de laquelle on déduit l'acide acétique pour obtenir l'acide lactique. A ce propos, nous avons corrigé une cause d'erreur due à une précipitation incomplète de l'acide succinique et qui nous avait échappé dans un travail publié précédemment.

4^o Dans une deuxième partie, sous le titre de chacun des acides, nous donnons les principales expériences qui ont permis de fixer notre méthode générale de la séparation.

5^o Enfin, pour terminer, nous donnons les résultats de déterminations faites sur deux vins artificiels et dont la composition figure dans ce travail. Ils ont satisfaisants. Pour les compléter, nous avons exécuté les mêmes dosages dans de deux vins naturels, avant et après adjonction de quantités d'acides inconnues pour l'opérateur. Ici encore les variations se sont révélées très faibles et la méthode parfaitement acceptable.

Ueber den zulässigen Gehalt von Lebensmitteln an Arsen.

Von Prof. Dr. E. WASER, Kantonschemiker, Zürich.

Vorbemerkung: Die im Nachstehenden gemachten Angaben entstammen Notizen, welche sich der Verfasser gemacht hatte, um auftragsgemäss anlässlich der Sitzung des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker in Genf (7. Juni 1929) über das im Titel genannte Thema zu referieren. Diese Notizen sind als solche aufzufassen; sie erheben bei weitem nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

Zur Festsetzung einer Höchstgrenze für den Arsengehalt von Lebensmitteln ist es notwendig, sich einerseits Rechenschaft darüber zu geben, welche Arsenmengen in Lebensmitteln absichtlich oder unabsichtlich vorhanden sein können, anderseits hat man sich die Wirkungen des Arsen vor Augen zu halten.