

Zeitschrift: Bulletin de la Société botanique de Genève
Herausgeber: Société botanique de Genève
Band: 35 (1943)

Artikel: Le sort de l'acide sulfureux dans les liquides fermentescibles et l'intoxication sulfureuse
Autor: Hutter, Suzanne
Kapitel: Introduction générale
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1099461>

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: 17.04.2026

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

Le sort
de l'acide sulfureux dans les liquides fermentescibles
et l'intoxication sulfureuse

par
Suzanne HUTTER

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le problème de l'acide sulfureux, si souvent discuté depuis que la pratique du bisulfitage a été introduite en œnologie, présente cependant quelques points bien obscurs.

Nous avons été frappé du peu de renseignements précis qu'offre la littérature, pourtant abondante, à propos de l'action de cet antiseptique sur la levure et sur son métabolisme fermentaire. Ceci vient probablement du fait que l'on n'est pas encore au clair quant au mode de disparition de l'acide sulfureux dans un milieu. Nous avons tenté d'éclaircir ces deux points par les deux parties de notre travail.

A notre connaissance, aucune étude à ce sujet n'a été entreprise depuis l'établissement des théories et techniques nouvelles de la fermentation alcoolique. La littérature, riche surtout entre 1900 et 1920, au moment des campagnes pour l'introduction de la pratique de l'acide sulfureux en œnologie, se borne à mentionner les effets de l'acide sulfureux sur la marche de la fermentation telle que l'observe tout bon viticulteur.

Le contrôle de l'acide sulfureux nécessité par les décrets réglementant son usage, a cependant précisé son évolution

dans le milieu fermenté : sa disparition, sa combinaison, sans expliquer le mécanisme de ces phénomènes d'une manière très précise et très satisfaisante.

Nous avons réuni dans ce travail les diverses données de la littérature et nos propres observations et résultats. Nous avons divisé le problème en deux parties : le sort de l'acide sulfureux dans les liquides fermentescibles, sans nous soucier de son action sur la levure et la fermentation, et l'intoxication sulfureuse, considérant ici la levure et la fermentation.

Nous avons joint à cette introduction un aperçu des pratiques techniques de l'acide sulfureux, un résumé des propriétés physico-chimiques de cet acide sulfureux, les méthodes analytiques que nous avons utilisées au cours de nos recherches et la terminologie employée qui nous a aidé à différencier les problèmes.

I. — APERÇU DES USAGES DE L'ACIDE SULFUREUX EN ŒNOLOGIE

On fait remonter à la plus haute antiquité l'emploi de l'acide sulfureux, produit par la combustion du soufre, pour muter les vins et aseptiser les futailles. Mais on n'a réellement commencé à l'utiliser rationnellement que depuis 1900. A cette époque, les vigneron et les négociants qui se contentaient de mûcher leurs fûts pour souffrir ou muter leur vin, se sont mis à employer l'acide sulfureux liquide et les bisulfites. La question de l'acide sulfureux et de ses usages en œnologie est devenue une des questions qui ont le plus provoqué de recherches, de réglementations et même de difficultés dans les transactions commerciales, depuis l'application des lois de répression des fraudes des vins en France. En effet, pour enrayer un abus fâcheux de cet acide sulfureux, il a été nécessaire de publier des décrets :

En France, le décret du 3 septembre 1907, modifié par celui du 6 novembre 1913, a fixé la teneur maxima comme suit :

vins	}	Ac. sulfureux libre	par litre	100 mgr.	}	avec une tolérance de 10%.		
		»	combiné	»			»	350 mgr.
		»	total	»			»	450 mgr.
cidres		»	total	»	»	200 mgr.		
bières		»	total	»	»	100 mgr.		

En Suisse art. 345 :

« Les vins soufrés (brantés) ne doivent pas contenir plus de 400 mg. d'acide sulfureux total, ni plus de 40 mg. d'acide sulfureux libre /l. Pour les vins fins doux naturels, la teneur en acide sulfureux peut atteindre 450 mg./l. dont 100 mg. au plus d'acide sulfureux libre ».

Dans la vinification, l'anhydride sulfureux pur réalise par son action antiseptique une véritable sélection, un assainissement complet des ferments en supprimant les levures sauvages, les bactéries et les moisissures : le moût ainsi épuré donne un vin plus fin, d'un degré alcoolique plus élevé, de meilleure tenue. Son rôle se rapproche de celui que joue pour des résultats analogues la filtration, la réfrigération, la pasteurisation :

Assainissement des vendanges pourries, mildiousées, cochylisées,

Amélioration des levures et des fermentations,

Débourbage, mutage et stérilisation des moûts,

Préservation contre les casses oxydasiques, la maderisation, le jaunissement, les mauvais goûts, les altérations microbiennes,

Suppression de l'ascescence et des fermentations anormales,

Augmentation effective du degré alcoolique des vins,

Enrichissement et fixation de la couleur des vins rouges,

Régularisation des fermentations dans les pays chauds (d'après Pictet).

En dehors de son action stérilisante de la vaisselle de vendange (méchage des fûts), l'acide sulfureux est surtout utilisé pour faciliter le débouillage. Lorsqu'on abandonne du moût à lui-même, il se défèque rapidement. Les matières inertes, la terre, tombent au fond du récipient, suivies bientôt

des débris de pellicules, de rafles. Il est facile alors de soutirer ou de siphonner le jus clair que l'on sépare des grosses lies. Le temps nécessaire à ce dépotage est de 6 à 24 heures suivant la température et les moûts, cependant il faut beaucoup plus de temps si la vendange est avariée. On retarde dans ce cas le départ de la fermentation par un soufrage ou bisulfitage léger. (2 gr. de soufre brûlé ou 8-10 gr. de bisulfite par hl.)

Lors d'un transport de moût, le mutage par une grande dose de SO₂ est nécessaire. Le mutage est surtout important pour la vinification dans les pays chauds, afin d'éviter une augmentation de température qui nécessiterait des refroidissements plus difficilement réalisables. On procède alors à plusieurs soufrages et soutirages successifs.

Le collage, autre pratique très ancienne, est surtout employé pour clarifier les vins, c'est-à-dire pour leur donner la limpidité et le brillant recherchés des consommateurs. Plusieurs causes gênent le collage naturel : les différentes races de levures qui travaillent ont un pouvoir clarifiant très différent : les unes tombent rapidement, d'autres restent en suspension dans le liquide et le laissent laiteux. Les bacilles des maladies des vins : graisse, tourne (petits bâtonnets), restent quelquefois en suspension, se dérobent au collage même artificiel (gélatine, fibrine du sang, caséine, etc.), se multiplient et, producteurs de CO₂, gênent la clarification. Un fort méchage est ici nécessaire pour arrêter leur développement et permet au collage naturel de se poursuivre en les entraînant dans les lies. Il suffit de faire un soutirage pour les séparer du vin avant que l'action du SO₂ ait cessé et leur ait permis de se développer à nouveau.

L'acide sulfureux est également utilisé dans la fabrication de vins spéciaux : vins liquoreux de raisins botrytisés « Sauternes », « Vins du Rhin » dont la fermentation doit se dérouler pendant des années. La clarification très longue est assurée par des soutirages fréquents dans des fûts légèrement méchés. La mise en bouteilles se fait en chargeant ces dernières de gaz SO₂ que chasse le vin en les remplissant, car ces vins

chargés d'oxydases brunissent à l'air sans cette précaution.

Pour la fabrication des vins fermentant en bouteilles « Mousseux de Saumur », de « Die », de « Limoux », d'« Asti », on combine des méchages légers et des soutirages pour ralentir la fermentation de ces vins clarifiés par la gélatine. Plusieurs tentatives de fermentation épuisent ainsi le vin en ses éléments propres au développement des levures, et la mise en bouteilles peut être opérée.

On utilise encore l'acide sulfureux pour la décoloration des vins. Cependant l'action du SO_2 étant très temporaire en raison de sa disparition, ce procédé n'est pas très apprécié. Il faudrait alors réintroduire constamment des doses nouvelles de SO_2 et les limites légales seraient trop rapidement dépassées.

Pour cette même raison on a plutôt abandonné l'utilisation du SO_2 pour lutter contre l'action de la diastase oxydante, déterminant la casse brune des vins.

II. — PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU SO_2

Nous nous proposons de rassembler sous ce paragraphe les principales propriétés de l'acide et de l'anhydride sulfureux, en ne retenant cependant que celles qui pourraient avoir un intérêt et un rapport avec nos recherches d'ordre biologique. Nous nous excusons donc d'énumérer brièvement et même de passer sous silence les réactions purement chimiques qui ne sauraient avoir une signification pour notre travail.

L'anhydride sulfureux est un gaz qu'on trouve dans les émanations gazeuses des volcans et l'acide sulfureux se trouve dans les eaux de source qui coulent à leur voisinage. L'odeur de l'anhydride montre qu'il se forme par combustion du soufre.

Libatius l'a décrit le premier. Priestley le recueillit à l'état pur sur du mercure. Lavoisier dès 1775 en détermine la composition.

1. Propriétés physiques de l'anhydride sulfureux

a) **Gaz.**

Dans les conditions normales, c'est un gaz incolore à odeur caractéristique et suffocante.

<i>Densité</i>	à 0° sous 760	mm. de 2,9266 à 2,92675
	» 570	mm. 2,1789
	» 518,2	mm. 1,9802
	» 370	mm. 1,4456
	» 311,3	mm. 1,1820

(d'après Jacquerot et Pintza Baume, Scheuer, Guye).

Coefficient de compressibilité

à 0° entre 0 et 1 atm. : 0,02379 (Guye)

à 0° 0,004233 à 200° 0,003695

à 100° 0,003757 à 250° 0,003685

(Amagat et Roth)

Poids moléculaire d'après Wourtzzel en tenant compte de toutes les corrections : 64,059.

Aspect : liquide incolore, se solidifie vers —75° en donnant des cristaux fondant à —72,7°.

Constantes critiques d'après Pickering :

$t_c = 157,2^\circ$; $p_c = 77,7$ atm. ; $d_c = 0,52$

d'après Cardoso et ses élèves :

$t_c = 157,5 \pm 0,05^\circ$; $p_c = 77,79 \pm 0,05$ atm.

$d_c = 0,5240 \pm 0,0005$

Chaleur spécifique mesurée par Regnault et Thibaut sous pression constante entre 16° et 200° et sous volume constant par Pier.

Détermination récente de Partington en Cant à 13,2° :

$$\begin{array}{l} C_p = 9,47 \\ C_v = 7,34 \end{array} \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,290$$

Conductibilité calorifique (C.G.S.) $195 \cdot 10^{-7}$ (Encken).

Solubilité dans l'eau : L'anhydride sulfureux est soluble dans l'eau avec formation de combinaisons dissociables en acide et hydrate.

En conséquence, cette solubilité ne suit pas à froid la loi de Henry, mais au-dessus de 50° la proportion combinée semblant diminuer, on peut (chose contestée) admettre pratiquement que cette loi est satisfaite. (Fulda)

Eau à pression normale : tables de Carius (C)

» de Schœnfeld (S)

» de Roozeboom (R)

Temp. °C.	Solubilité en volume		Solubilité en poids	
	C.	S.	S.	R.
0°	68,861	79,79	0,2283	0,236
2°	65,169	77,69	0,2197	0,218
4°	61,576	69,78	0,1998	0,201
10°	51,383	56,65	0,1621	0,154
12°	48,182	52,723	0,1511	0,154
15°	43,564	47,28	0,1354	0,125
18°	39,165	43,29	0,1214	0,125
20°	36,206	39,37	0,1129	0,104
25°	30,766	32,76	0,0941	»
30°	26,788	27,18	0,0787	»
35°	21,234	22,49	0,0646	»
40°	17,03	18,79	0,0541	»

Densité de la solution aqueuse :

Bunsen et Schœnfeld : valeurs trop faibles.

Valeurs de Roozeboom :

Temp.	SO ₂ pr. 1 gr. H ₂ O	Densité
0°	0,236	1,099
5°	0,193	1,076
10°	0,154	1,065
15°	0,125	1,057
20°	0,104	1,041
0°	0,104 (non saturée)	1,046

Chaleur de dissolution : Thomsen, Stiles, Felsing : Chaleur totale moléculaire à 25° en calories :

$$-\Delta H = 4911,6 + 1105,2 \log_{10} N$$

Solubilité dans les solutions salines ou acides : Mesurée dans des solutions salines, en particulier pour le sulfate de Na (Fox ; Hudson).

Passé par un maximum net pour une concentration d'autant plus grande du sel que la température est plus élevée. Soluble dans l'acide sulfurique. (Miles ; Fenton.)

Solubilité dans les composés organiques : Soluble dans un grand nombre de composés organiques. Le camphre se liquéfie au contact de l'anhydride et en absorbe 308 volumes ; l'acide acétique 318 volumes et le chlorure de sulfuryle 187 volumes.

Par litre, le benzène dissout 127,5 gr. à 30°, 34 gr. à 60° ; le nitrobenzène dissout 311,4 gr. à 15°, 78,6 gr. à 60° ; le toluène dissout 217,5 gr. à 20°, 54,1 gr. à 60° ; l'anhydride acétique dissout 196 gr. à 5°, 90 gr. à 30°.

Pour l'alcool, détermination de Carius et Bunsen :

Temp. °C.	Volume (SO ₂) par volume d'alcool	
	C.	B.
0°	216,4	328,6
2°	199,3	295,9
4°	183,3	265,8
10°	142,2	190,3
15°	115,8	144,5
18°	103,3	124,6
20°	96,44	114,5
25°	84,20	98,81

La solubilité de l'anhydride sulfureux est également grande dans les corps gras, les carbures non saturés ou aromatiques.

(On a remarqué que la solution dans l'acétone constitue un dissolvant comparable à l'anhydride sulfureux liquide.)

Adsorption : L'anhydride sulfureux est fortement adsorbé par un charbon plus ou moins activé : un gramme peut en retenir jusqu'à 288 cm³. Entre 80° et 100°, il y a également adsorption par la silice gélatineuse un peu humide (7% eau), elle est réversible si l'air est exclu.

Action de la lumière : Le gaz et la solution sulfureuse ont sensiblement le même spectre d'adsorption ultra-violet caractérisé par une bande vers $\lambda = 276\mu\mu$ (Stubbs).

Les solutions de sulfites ont un spectre différent ; bande vers $\lambda = 257\mu\mu$ pour les sels acides.

On admet que la bande vers $276\mu\mu$ est due à un hydrate sulfureux très absorbant comme le complexe alcoolique alors que l'acide sulfureux et ses ions absorbent peu. La bande $257\mu\mu =$ métabisulfite en vieillissant à l'air $= 276\mu\mu$: oxydation donnant naissance à SO_4H_2 en libérant SO_2 .

Sous l'influence des radiations violettes, on a la réaction suivante :



probablement avec formation préliminaire de S et d'O actif (Berthelot-Gaudechon).

La lumière la plus active $= 313\mu\mu$. (elle correspond à une bande d'absorption de l'anhydride).

L'acide oxalique en solution favorise la dissolution par la lumière. La solution aqueuse se décompose en donnant du soufre.

b) Anhydride sulfureux liquide.

Propriétés thermiques :

<i>Densité</i>	<i>Fluidité</i>	<i>Temp.</i>
1,4613	233,4	$-10,5^\circ$
1,4350	254,1	$0,1^\circ$

(Fitzgerald)

Tension de vapeur

étudiée entre -25° et 65° : 3,2 atm. à 20°
20 atm. à 65°

Il est donc facile de conserver le gaz sulfureux liquide en vase clos à la température ordinaire (d'après Regnault).

Poids spécifiques des phases vapeurs et liquides : elles ont été déterminées jusqu'au point critique.

Coefficient de dilatation cubique :

0,00170 entre —50° et 0°

0,00215 » 0° et 50°

0,00335 » 50° et 100°

(Lange-Cardoso).

Chaleur latente moléculaire de vaporisation :

5880 c. à 0° (Chappuis)

6110 c. à —11,16° (Estreicher et Schnerr).

Coefficient de compressibilité :

0,0000314 à —14° et 606 atm. (Cailletat).

Chaleur spécifique entre 20° et 155,5° :

$$m = 0,31712 + 0,0003507 t - 0,000006762 t^2 \quad (t = ^\circ\text{C})$$

(Mathias).

Pouvoir solvant du liquide : C'est un solvant d'intérêt industriel. Il dissout peu l'eau et moins à chaud qu'à froid (0,2 à 0,45%). Il est miscible avec H₂SO₄, les solvants organiques des graisses (sulfure de C, chloroforme, éther). Il dissout également les composés minéraux surtout du type halogène : ac. bromhydrique, halogènes (Br.) et les sels d'halogènes : chlorure de C, de Si, de Sb, de St, les métaux alcalino-terreux et le mercure.

Conductibilité : L'anhydride sulfureux liquide est légèrement conducteur de l'électricité : à 0° le coeff. de conduct. = 0,9.10⁻⁷. Certains sels peuvent fonctionner comme électrolytes dans ce milieu (Walden et Centnerzwer).

2. Propriétés chimiques de l'anhydride sulfureux

a) Gaz.

Le SO₂ sec ne rougit pas le tournesol. A plus haute température il se décompose en S et H₂SO₄. (Deville).

Le degré de dissociation n'est pas grand et semble inférieur à celui de l'eau et du CO₂. L'étincelle carbonique produit la même dissociation (Berthelot).

SO₂ est oxydant et sulfurant vis-à-vis des métaux alcalins, de Pb, de Cu, de Zn, de Fe (en métallurgie : naissance

de sulfures et des oxydes au contact des fumées sulfureuses des fours).

L'oxygène en présence de catalyseurs transforme réversiblement le gaz sulfureux en anhydride sulfurique.

b) **Solution sulfureuse.**

Acidité : SO_3H_2 possède deux hydrogènes acides et donne des sels acides : SO_3MH ; des sels neutres : SO_3M_2 . Les deux acidités sont différentes et leurs constantes d'équilibre K_1 et K_2 sont, d'après les équations :



$$K_1 = 0,0174 \text{ à } 25^\circ \text{ (Kerp- Baur)}$$

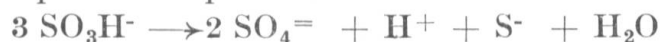
$$K_2 = 1.10^{-7} \text{ à } 15^\circ \text{ (Kolthoff).}$$

Par cryoscopie, Drucker détermine :

$$K_1 = 0,0164.$$

Dans une solution de sulfite acide de Na, la concentration des ions $\text{H}^+ = 3,3. 10^{-5}$, d'où le $\text{pH} = 5$, c'est donc un acide faible.

Stabilité : La décomposition des solutions aqueuses de SO_3H_2 et des sulfites a été étudiée par Yungfleisch et Brunel, puis plus complètement par Fœrster et ses élèves :



Bennet écrit :



L'étude cinétique montre que les ions H^+ gênent la réaction, tandis que le soufre et surtout le sélénium seraient catalyseurs ; il en résulte une décomposition plus rapide dans une solution de sulfites acides de pH plus élevé que dans une solution d'acide sulfureux.

Le mécanisme de la réaction se fait probablement par deux condensations sur les oxydrylès de l'acide sulfureux OS(OH)_2 , par l'intermédiaire du trithionate $\text{S(SO}_3\text{M)}_2$ qui se décompose dans ce milieu à pH bas (par formation parallèle de sulfates acides), en donnant :



la réaction est auto-catalytique. Le soufre et le sélénium tendent à donner avec le sulfite du thiosulfate et du séléniothiosulfate qui accélèrent la réaction. Le ion H⁺ qui provoque la décomposition du thiosulfate, la ralentit. Hagglund a remarqué que 2% de glucose (ou aldose) accélèrent la transformation à 135° d'une solution de sulfite acide.

En milieu très acide et très chaud (H₂SO₄ à 60-70%), le sulfite acide se décompose en donnant le sous-oxyde SO ou ses dérivés (Bennett).

Actions réductrices : Les solutions de l'acide et de ses sels s'oxydent directement par l'oxygène en donnant des composés sulfuriques.

Il existe des catalyseurs positifs ou négatifs pour cette réaction.

Les catalyseurs positifs sont :
 le chlore activé par la lumière visible (Weigert),
 l'hydrate ferrique,
 le carbonate, le sulfate et sulfite de Ca (Lonza),
 l'oxalate d'Al, et surtout
 les sels de Cu, de Co, de Ni et de cérium (Milbauer et Pazourek)
 La catalyse positive des ions métalliques Cu, Fe, Ni, Co a été étudiée par Reinders et Vles. Le pH dans la solution aurait beaucoup d'importance : à un pH plus petit que 3, la vitesse d'oxydation est lente. La catalyse par Cu et Fe se fait aux pH 4 et 12 avec un maximum, celle par Ni et Co en pH alcalin.

Les catalyseurs négatifs sont le chlorure stanneux (Berl), le sucre ± interverti, l'oxalate d'ammonium, la glycérine (Haller), l'acide glutamique, le lactate de K, (Saillard), les constituants des mélasses (Saillard), l'alcool, le lactose, le camphre, le menthol, les acides benzoïques, oxaliques et salicilique et leurs sels de Na (Dhar), et la plupart des révélateurs photographiques.

L'oxygène naissant peut transformer les produits sulfureux en composés sulfuriques ou en dérivés dithioniques (peu stables en milieu acide). Il faut tenir compte de ce fait lors des

procédés analytiques basés sur l'oxydation des composés sulfureux (v. dosage de l'acide sulfureux). De même les sels ferriques doivent être utilisés avec précaution ainsi que KMnO_4 , et surtout les peroxydes de Mn, de Fe, de Ni et de Co et leurs dérivés qui donnent des acides dithioniques, alors que les bioxydes de Pb et de Ba laissent uniquement des ions sulfuriques.

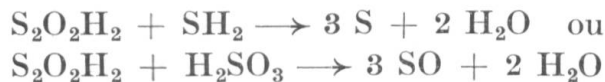
Action sur l'acide nitreux : Les trois oxhydrides de l'acide nitreux $\text{N}(\text{OH})_3$ sont condensables à la manière des oxhydrides des cétones. La réaction sur SO_3H_2 et ses sels se fait en pH moyen, tel que le fournit la solution de sulfite acide ; on obtient la formation successive de $\text{ON}(\text{SO}_3\text{M})$, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{M})_2$, $\text{N}(\text{SO}_3\text{M})_3$. Ces corps peuvent être hydrolysés en milieu acide avec formation de H_2SO_4 et de radicaux et composés : $\text{HNO} \rightarrow \text{HNO}_2$; NH_2OH ; NH_3 . Finalement, en milieu plus acide, on obtient l'oxyde nitreux et l'oxyde nitrique.

Propriétés oxydantes : Le gaz sulfureux humide amené sans air sur du noir de palladium se transforme en soufre et acide sulfurique (Wieland).

L'hydrogène naissant en milieu acide réduit la solution sulfureuse jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré (Berthelot). On obtient alors les produits d'action de ce dernier sur le gaz sulfureux, c'est-à-dire : le soufre et les acides thioniques. Les intermédiaires les plus invraisemblables résultent de cette réaction :



puis, suivant l'excès relatif des corps réagissant, on peut avoir :



(voir la remarque du Prof. E. Cherbuliez dans la thèse de E. W. Loos, p. 54).

Beaucoup de métaux : Fe, Zn, Cd, Cu, Sb, Ag (Ag en milieu HCl) attaquent et réduisent l'acide sulfureux, probablement à la suite d'une électrolyse (préparation des hydro-sulfites).

L'électrolyse fournit au pôle positif l'acide sulfurique et dithionique et au pôle négatif les dérivés du sous-oxyde : SO et surtout les produits hydrosulfureux (Gueroult).

Formule de l'acide : Les formules OS(OH)₂ et O₂S< $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ qui dérivent des deux sortes d'éthers sulfureux, devraient avoir pour conséquence l'existence de deux sels mixtes ; or il semble qu'on n'ait pu obtenir ces deux sels isomères avec certitude (Godby Abersow). Cependant l'étude cinétique de l'action des iodures alcooliques sur le sulfite de sodium semble montrer l'existence de deux formes tautomères dans le sel courant : le type dissymétrique NaSO₂ONa formerait 88% de l'ensemble et réagirait directement, tandis que la forme symétrique OS(ONa)₂ ne réagirait pas directement (transformation en son tautomère).

L'étude de l'absorption de l'ultra-violet par les solutions de l'acide et de ses sels conduit à des conclusions analogues (Wright, Garrett, Schœffer). Ce qui complique la question, c'est la possibilité de migration des groupes : on a facilement, surtout en milieu basique, R.O.SO.OH → R.SO₂OH.

Formule de l'anhydride : On lui attribue généralement la forme quinonique S<< $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ mais il semble qu'on doive envisager aussi la forme S< $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ pour expliquer des propriétés physiques. Dans les deux cas, ce serait un produit de condensation de S< $\begin{matrix} \text{O(OH)} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (Rankine, Smith).

Etude générale des sels : L'acide sulfureux donne trois types de sels :

1. Les sulfites neutres de formule générale SO₃M₂.
2. Les sulfites acides ou bisulfites : SO₃MH.
3. Les métabisulfites ou pyrosulfites : S₂O₅M₂.

1. *Les sulfites neutres* : Par leur forme cristalline, leur teneur en eau, leur solubilité, ils offrent une certaine analogie avec les carbonates.

Les sulfites neutres alcalins sont solubles dans l'eau et comme leur acide est faible, on obtient une solution notablement hydrolysée.

Les autres sulfites neutres sont peu ou pas solubles dans l'eau.

La chaleur n'a pas d'action sur les sulfites neutres : les alcalins se décomposent vers 600°, celui de Ca vers 500°.

D'après Neuberg et Färber, les sulfites neutres, contrairement aux sulfites acides ou à l'acide sulfureux libre, ne présentent pratiquement aucune toxicité vis-à-vis des levures ; ces organismes fonctionnent très bien dans un milieu renfermant un sulfite neutre.

2. *Sulfites acides* : Ils sont dissociables à l'air en dégageant du gaz sulfureux. Les sels alcalins, alcalino-terreux et magnésiens sont solubles.

3. *Métabisulfites* : Les métabisulfites alcalins sont bien cristallisés, assez stables à l'air et solubles, mais ils se dissocient plus ou moins en bisulfites (Unsprath). Leur formule développée est la suivante : $OS \begin{matrix} \text{OM} \\ \text{SO}_3(\text{M}) \end{matrix}$.

Par oxydation à l'air, les sulfites se transforment en sulfates. De même avec le soufre, ils donnent des thiosulfates et des polythionates.

L'action sur les dérivés organiques halogénés conduit à un composé d'addition transposable en acide sulfoné ; le soufre devient alors hexavalent :



3. Le rôle des composés sulfureux en chimie organique

a) *Action sur les aldéhydes et cétones* : L'acide sulfureux est susceptible de s'ajouter aux aldéhydes, aux cétones et à certains de leurs dérivés.

Les produits obtenus sont hydrolysés par les acides forts et par SO_3H_2 lui-même. En pratique, on prépare les composés d'addition au départ d'un bisulfite dont l'acidité est insuffisante pour provoquer une hydrolyse sérieuse.

La formule de ces composés sulfureux est encore douteuse et il semble que comme pour l'acide sulfureux lui-même, on puisse envisager des tautomères correspondant à des migrations de radicaux. Deux formules en particulier ont été indiquées pour le dérivé de l'aldéhyde RCHO :



La formule (1) est la plus probable, le soufre y resterait tétravalent.

La préparation des dérivés sulfitiques représente une des principales applications des composés sulfureux : ils offrent le moyen de séparer sous forme soluble les composés de nature cétonique ou aldéhydique (dans la fabrication du papier à partir de fibres de bois).

Cl. Fromageot mentionne dans son article sur la fermentation alcoolique¹ l'affinité spécifique du groupe sulfite vis-à-vis de l'aldéhyde acétique, affinité qui provoque la formation du complexe CH₃ — CHOH — O — SO₂M, que l'on peut isoler facilement. L'aldéhyde acétique étant ainsi « bloqué », l'hydrogène devant s'y fixer pour la formation de l'alcool se porte alors sur l'aldéhyde glycérique pour former de la glycérine ou glycérol. Ceci est le principe de la fermentation glycérique de Neuberg (2^{me} formule de fermentation C₆H₁₂O₆ = CH₃ — CHO + CH₂OH — CHOH — CH₂OH + CO₂). Lorsqu'on introduit un bisulfite alcalin dans le milieu, ce sel peut agir évidemment sur tous les corps à fonction aldéhydique ou cétonique, notamment sur l'acide pyruvique et sur le glucose lui-même.

Neuberg et Reinfurth ont montré que la combinaison de l'acide pyruvique est parfaitement capable de subir l'action de la carboxylase et plus tard Neuberg a montré que le glucose, en présence de bisulfite, est encore parfaitement apte à fermenter. Le bisulfite apparaît donc comme agent spécifique pour capter l'aldéhyde.

Le bisulfite qui prend naissance à partir du sulfite au sein du milieu de fermentation, s'unit d'abord au glucose

¹ Grignard, p. 801, Traité de Chimie organique.

(ou au fructose) pour former un complexe suffisamment peu stable pour que d'autres substances, comme l'aldéhyde acétique par exemple, qui possèdent pour ce même bisulfite une affinité plus grande, s'en emparent et donnent finalement un complexe stable (Cl. Fromageot).

Le bicarbonate formé par réaction de l'anhydride carbonique sur le sulfite neutre, favorise la dissociation du complexe bisulfitique du sucre, alors qu'il n'a pratiquement pas d'action sur la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde acétique.

Exemple du rendement en aldéhyde acétique et glycérol pour 100 gr. de saccharose :

Sulfite de Na	Aldéhyde acétique	Glycérol
gr.	gr.	gr.
33	11,90	23,37
50	12,52	24,86
75	13,89	27,61
150	18,65	36,90

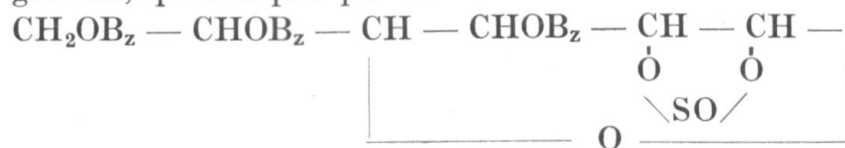
(Neuberg-Reinfurth, Ber. 1918,92.234.)

b) *Autres combinaisons organiques* : On a obtenu deux sortes d'éthers à partir de l'acide sulfureux : les sulfites symétriques qui dérivent du chlorure de thionyle et les éthers dissymétriques dérivés des sulfites et qui sont des sulfonates. On conçoit l'existence de deux acides correspondants :

OS(OH)_2 où S est tétravalent

et $\text{O}=\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}<\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ où S est hexavalent.

On a pu préparer le dérivé tribenzoylé du sulfite 1.2.d-glucose, qui n'a pas pu être isolé et dont voici la formule :



$\text{B}_z = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

Ce dérivé s'obtient en faisant agir le chlorure de thionyle sur une solution de tribenzoyl - 3 - 5 - 6-d- glucose dans le tétrachlorure de carbone. C'est un corps cristallisé (P. F. 139°, 140°).

D'autres complexes organiques ont été indiqués : Baume et Pamfil indiquent des complexes alcooliques de forme SO₂, CH₃OH et 2 SO₂, CH₃OH.

Briner et Cardoso ont signalé une combinaison avec l'oxyde de méthyle SO₂, (CH₃)₂O.

D'ailleurs Lewis, en montrant l'existence d'un maximum de viscosité des solutions sulfureuses dans l'éther, l'acétone ou l'alcool méthylique, prouve qu'il existe des combinaisons en solution.

D'autres combinaisons sont connues avec des acides aromatiques ainsi qu'avec des amines et des alcaloïdes (Polonowski).

III. — MÉTHODES ANALYTIQUES

1. Dosages d'acide sulfureux.

Nous avons utilisé la méthode officielle du Manuel Suisse des Denrées Alimentaires qui est une adaptation de la méthode de Rippert. Cette méthode est la suivante :

Pour le SO₂ libre : 10 cc. de la liqueur sont acidifiés par 1 cc. H₂SO₄ 25%. On titre par une solution d'iode N/100 à l'aide d'une burette en présence d'amidon.

Pour le SO₂ total : 10 cc. de la liqueur à titrer sont alcalinisés par 5 cc. KOH N/1 pendant 15 minutes ; on acidifie par 2 cc. H₂SO₄ 25% et on titre par iode N/100 en présence d'amidon.

Le dosage est basé sur la réaction :



La réaction doit avoir lieu en milieu acide en présence du ion I⁻, car l'oxygène naissant peut transformer les produits sulfureux en composés sulfuriques et dérivés dithioniques qui sont peu stables en milieu acide.

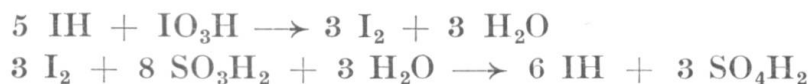
La réaction de SO₃H₂ sur l'acide iodique dite de Landolt est autocatalytique.

A côté de la transformation directe :



relativement lente, on peut envisager avec l'acide iodhy-

drique qui se forme, deux réactions dont la dernière est très rapide :



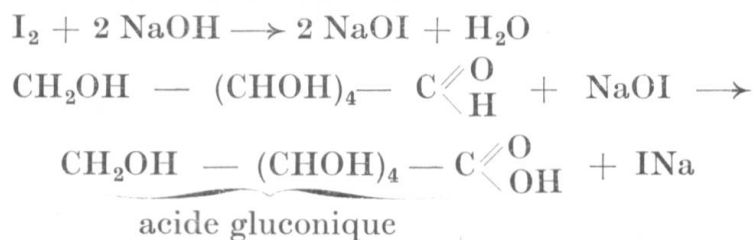
2. Dosages du glucose.

Nous avons employé la technique par iodométrie de Kolthoff (Die Massanalyse II, 485 — 1931) :

On ajoute à 10 cc. de solution ne contenant pas plus de 11 mg. de glucose, 25 cc. de solution d'iode N/100 fraîchement diluée et 5 cc. de solution NaOH N/10. On laisse à l'obscurité pendant 10 minutes à la température du laboratoire (décoloration).

On ajoute 10 cc. HCl N/10 (libération de I) et on titre par une solution fraîchement diluée de thiosulfate N/100 en présence d'amidon.

La réaction est la suivante :



2 I = 1 glucose.

Pour notre pratique, nous avons pris 1 cc. du milieu étudié (S.P.U. 10% glucose) que nous avons dilué à 100 cc. Nous avons fait le dosage sur 10 cc. de cette solution.

Pour les dosages en milieu bisulfité, nous avons pris la précaution de porter à l'ébullition la prise de 1 cc. diluée avant la jauge, afin d'éliminer l'acide sulfureux qui pourrait gêner le dosage iodométrique.

3. Dosages d'acétaldéhyde.

Nous avons utilisé la méthode de Crift et Crook (Biochemical Journal 1932, t. 26, p. 1788-99).

En présence de bisulfite de soude, les aldéhydes réagissent à la même température pour former des composés bisulfités.

Le principe de la méthode consiste à déplacer l'excès de bisulfite de la solution par addition de la quantité requise d'iode. Les composés bisulfités sont ensuite hydrolysés par saturation de la solution avec le bicarbonate de Na et le bisulfite libéré est titré par une solution standard diluée d'iode.

1 cc. d'iode N/1 est équivalent à la moitié du poids moléculaire de l'aldéhyde exprimé en mg.

A cause de la pénurie actuelle d'iode, nous avons dû modifier cette méthode en saturant l'excès de bisulfite par le mélange bromate-bromure en prenant soin d'acidifier la liqueur (HCl) et d'attendre que le brome se libère.

Nous avons procédé comme suit :

Pour chaque essai nous avons fait deux prises de la liqueur à étudier : 10 cc. et 20 cc.

On ajoute à la prise 1 cc. de solution approximativement moléculaire de bisulfite de Na.

On laisse reposer 15 minutes.

On ajoute quelques gouttes de HCl dilué.

L'excès de bisulfite est ensuite déplacé par l'écoulement d'une solution de bromate-bromure ($\text{BrO}_3\text{K} + 5\text{KBr}$) N/10 en présence de solution iodo-amidonée jusqu'à ce que la couleur bleue indique un léger excès.

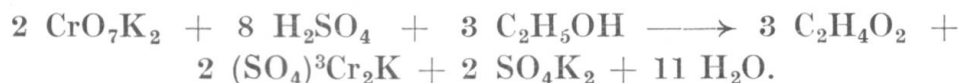
On fait disparaître la couleur bleue par quelques gouttes de solution thiosulfate fraîchement diluée N/100. Le point final (léger bleu) est ensuite atteint par une solution d'iode N/100 fraîchement diluée par eau désoxygénée.

On ajoute ensuite 5 cc. d'une suspension aqueuse de bicarbonate dans laquelle on a pris soin de faire passer un courant de CO₂ immédiatement avant l'emploi. On titre par la solution iode N/100.

4. Dosages d'alcool.

Nous avons utilisé la méthode Martin — Technique de M. A. Boidin : « Dosage de petites quantités d'alcool par voie chimique ».

La méthode repose sur la transformation intégrale de l'alcool en acide acétique par oxydation, en milieu sulfurique, à l'aide du bichromate de K :



L'excès de bichromate peut être titré par le sel de Mohr (sulfate double de fer et d'ammoniaque) ou par le thiosulfate. Nous avons préféré la deuxième technique.

Nous avons procédé comme suit :

10 cc. de la liqueur dilués de manière à ramener la teneur en alcool aux environs de 0,1-0,2%, sont soumis à la distillation.

On distille directement en réfrigérant dans un petit ballon à fond rond muni d'un tube de dégagement coudé dont la branche libre, d'une longueur de 30 cm. environ, plonge dans un tube à essai dans lequel on a soufflé plusieurs renflements successifs.

Dans ce tube on a introduit 20 cc. de la solution de bichromate N/10 et 10 cc. d'acide sulfurique concentré. Le mélange qui s'échauffe est fait directement avant l'emploi.

Après la distillation on recueille quantitativement dans un grand verre à pied (eaux de rinçage : 300-400 cc.). On ajoute 10 cc. de KI à 5% ou un cristal de KI. L'iode mis en liberté est dosé par une solution thiosulfate N/10 en présence d'amidon.

Si on a finalement pour les 10 cc. de la prise n cc. de thiosulfate, la quantité R d'alcool sera :

$$(20 - n \frac{t_{th}}{t_B}) t_B. 11,51 \text{ mg.} = R ; t = \text{titre}$$

$$R. 0,0126 \text{ cc.} = \text{alcool en volume dans les 10 cc. employés.}$$

5. Dosages des sulfates.

Nous avons opéré comme suit :

La prise (10 cc.) est portée à l'ébullition et précipitée par excès de BaCl₂ titré en solution neutre. L'excès de

BaCl₂ est à son tour précipité par une solution de chromate de K correspondante (couleur jaune).

$$\frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{\text{BaCl}_2} = \frac{x}{nt} \quad \begin{array}{l} t = \text{titre BaCl}_2 \\ n = \text{cc. K}_2\text{CrO}_4 \\ x = \text{p. K}_2\text{SO}_4 \text{ dans la prise.} \end{array}$$

IV. — TERMINOLOGIE EMPLOYÉE

Disparition : diminution du SO₂ libre initial. (Ce terme peut englober les deux suivants.)

Fixation : Portion disparue du SO₂ mais *recupérable* par l'alcalinisation (SO₂ combiné).

Destruction : Portion disparue du SO₂ *non recupérable* par alcalinisation et pouvant être retrouvée sous forme de sulfates.

« Cette convention terminologique n'est pas seulement destinée à la clarté du texte mais doit encore servir de critique appliquée aux travaux antérieurs.

LE SORT DU SO₂ DANS LES LIQUIDES FERMENTESCIBLES

A. — CAUSES ABILOGIQUES DES TRANSFORMATIONS DU SO₂

1. Partie bibliographique

Introduction : Il nous a été assez difficile de rassembler les données concernant le sort de l'acide sulfureux dans les milieux de culture, éparses dans diverses revues locales. Il n'existe pas de vue d'ensemble suffisante sur les quarante dernières années et chaque auteur a plus ou moins cherché à donner une explication générale, sans toujours ajouter un fait précis. La difficulté première de cette bibliographie vient du fait qu'elle est adressée généralement au praticien, c'est-à-dire au viticulteur. En effet, pour ne pas perdre de vue ce but, les auteurs ont presque toujours travaillé dans des conditions analogues à celles de la pratique mais qui deviennent