

Quelques résultats de l'analyse physico-chimique des vins

Autor(en): **Dutoit, Paul / Duboux, Marcel**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **45 (1909)**

Heft 167

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-268648>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

QUELQUES RÉSULTATS
DE
L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DES VINS

PAR

MM. Paul DUTOIT et Marcel DUBOUX

Communication faite à l'assemblée générale du 19 juin 1909 de la Société vaudoise des Sciences naturelles, à Lutry.

Dans une série de notes précédentes¹, nous avons montré que les dosages de plusieurs éléments du vin peuvent s'effectuer par des méthodes physico-chimiques très différentes des méthodes classiques.

L'alcool se laisse apprécier à 0.05 % près par les températures critiques de dissolution. L'acidité volatile totale et la proportion des acides acétique et sulfureux contenus dans le distillatum du vin, sont obtenues, en une seule opération, par la méthode des conductivités électriques. La quantité des bases volatiles contenues dans le distillatum du vin additionné d'alcali est déterminée avec précision par la même méthode, ce qui n'était pas le cas jusqu'ici. Enfin les sulfates, l'acidité totale, les cendres et les matières tannantes du vin sont dosés simultanément en neutralisant progressivement le vin par la baryte et en notant la conductivité électrique après chaque addition de ce réactif.

¹ Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, Paris, t. 147, p. 134 et p. 351. *Journal suisse de Chimie et Pharmacie*, 1907, p. 753; 1908, p. 675, 690, 703; 1909, p. 402. Voir aussi *Journal de Chimie analytique*.

Cette dernière opération a été effectuée sur 250 vins environ, de provenances très différentes. Un petit nombre étaient authentiques¹ ; beaucoup présentaient des garanties suffisantes quant à l'origine et à l'authenticité, sans avoir été suivis depuis le pressurage. Un certain nombre, enfin, étaient douteux². Une vingtaine de vins de marc (piquettes) et de vins de raisins secs ont également été étudiés.

Dans presque tous les cas, nous avons complété les résultats de l'analyse physico-chimique par ceux que fournit l'analyse chimique, en nous bornant aux dosages principaux, soit glycérine, glucose, extrait sec, tannin.

Les nombreuses analyses dont nous disposons permettent maintenant de porter un jugement fondé sur la valeur de la méthode et le développement dont elle est susceptible.

Remarquons d'abord que la technique de l'opération qui consiste à déterminer la conductivité du vin, après chaque addition de baryte, et à construire la courbe représentative, s'est montrée très simple. Avec un peu d'habitude, l'analyse est terminée en 20 à 30 minutes ; elle est toujours exacte, car il est presque impossible de commettre des erreurs de notation ou d'observation sans s'en apercevoir de suite, par le fait que les valeurs entachées d'erreur ont des points représentatifs en dehors de la courbe.

Cependant, les chimistes qui ont utilisé notre méthode ont eu quelquefois des insuccès dûs à un matériel imparfait ou à l'inobservation de certaines précautions. Celles-ci seront minutieusement décrites dans un « Guide pratique pour l'analyse physico-chimique des vins », ce qui nous dispense d'y revenir ici.

¹ Ce sont surtout des vins vaudois et français. Nous tenons à remercier ici M. Bruno, chimiste-chef du Laboratoire de la répression des fraudes, à Paris, à l'obligeance duquel nous devons une douzaine d'échantillons de vins français, pris sous le pressoir, et vinifiés sous sa surveillance.

² C'est le cas de quelques vins grecs et italiens.

Courbe de neutralisation.

La courbe de neutralisation, par la baryte $\frac{N}{4}$, a l'allure générale de la fig. 1. Rappelons que l'abscisse Ob représente le nombre de cm^3 de baryte nécessaires pour précipiter les sulfates, soit :

$$\text{Ob} \times K_1 = \text{sulfates, en gr. de } \text{K}^2\text{SO}_4 \text{ par litre.}$$

Le facteur K_1 dépend du nombre de cm^3 de vin soumis à l'analyse ; il est de 0.435 pour 50 cm^3 .

L'abscisse Oc représente le nombre de cm^3 de baryte nécessaires pour neutraliser le vin, c'est-à-dire pour y amener la concentration des ions H à 10^{-7} , soit :

$$\text{Oc} \times K_2 = \text{acidité totale, en gr. par litre.}$$

Le facteur K_2 dépend du nombre de cm^3 de vin soumis à l'analyse et de la manière d'exprimer l'acidité. Pour 50 cm^3 de vin, K_2 est de 0.375, lorsque l'acidité est exprimée en acide tartrique et de 0.245, lorsqu'elle est exprimée en acide sulfurique.

La longueur CH n'a pas une signification aussi nette ; c'est, à peu de chose près, le nombre de cm^3 de baryte qu'il faut ajouter, après le point neutre, pour que les matières tannantes soient entièrement flocculées et n'absor-

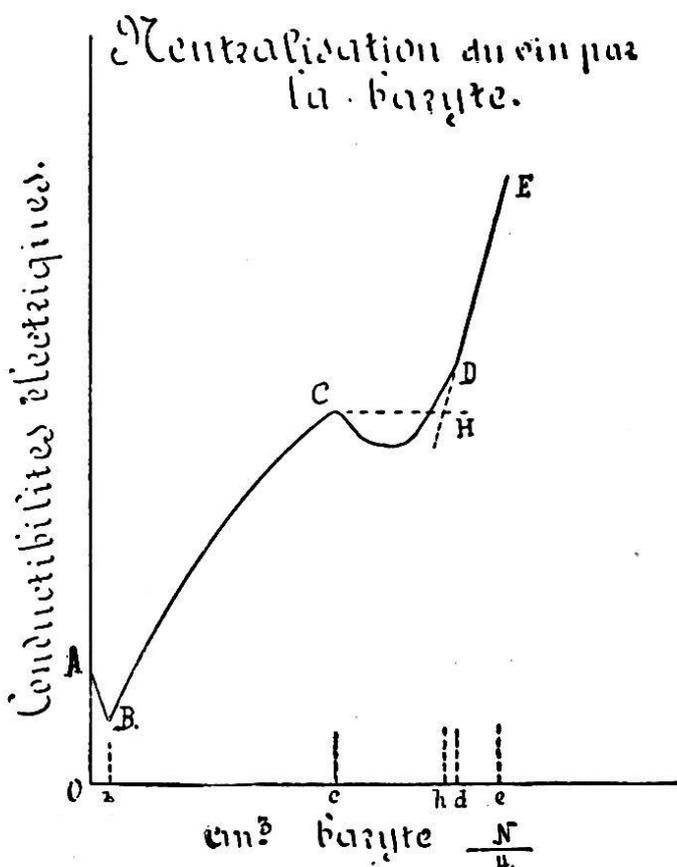


Fig. 1.

bent plus les électrolytes du vin. L'expérience montre que :

$CH \times K_3 =$ matières tannantes, en gr. par litre,

le facteur K_3 étant de 0.64 lorsqu'on soumet 50 cm³ de vin à l'analyse.

L'ordonnée OA représente la conductivité électrique du vin en ohms/cm. réciproques $\times 10^5$. L'expérience montre qu'à partir de la conductivité du vin et de sa teneur en alcool S, on peut calculer les cendres par la formule :

$$\frac{(OA + \beta^1) (S + 20)}{330} = \text{cendres en gr. par litre.}$$

PRÉCISION DES DOSAGES

Des quatre dosages que fournit la courbe de neutralisation, deux sont rigoureux : sulfates et acidité, et deux sont approchés : cendres et matières tannantes. Ce dernier dosage ne peut être obtenu exactement par aucune des méthodes actuelles ; c'est un nouvel élément du vin qui est fixé par l'analyse. Les trois premiers dosages, par contre, peuvent être obtenus par les méthodes gravimétriques ou volumétriques ordinaires et ont pu être soumis à ce contrôle.

La courbe de neutralisation fournit encore un cinquième élément d'appréciation, qui ne peut pas être exprimé en formules comme les précédents, mais a, cependant, une importance capitale, c'est la forme de la courbe, soit dans sa partie BC, soit dans sa partie CD et DE.

Les renseignements déduits des matières tannantes et de l'allure de la courbe de neutralisation étant les éléments nouveaux d'appréciation, caractéristiques de la méthode physico-chimique d'analyse, nous y consacrons la plus

¹ Pour les valeurs de β , voir *Journal suisse de Chimie*, 1909, p. 402.

grande partie de ce mémoire. Il n'est pourtant pas inutile d'examiner d'abord les dosages qui peuvent être contrôlés par les méthodes usuelles, ne fût-ce que pour combattre cette idée fausse que nous avons entendue soutenir par quelques chimistes-analystes : « la détermination des sulfates et de l'acidité n'étant pas une opération *directe* ne peut pas présenter les mêmes garanties d'exactitude que le dosage direct, par pesée du sulfate de baryum ou par appréciation du virage d'un indicateur. » C'est le contraire qui est exact.

SULFATES

La pesée du sulfate de baryum comporte des erreurs systématiques d'autant plus considérables que la quantité de sulfate mise en œuvre est faible. Le précipité de BaSO_4 est toujours plus ou moins absorbant, même en milieu acide ; il entraîne des matières tannantes qui sont calcinées avec le précipité et lui donnent souvent une couleur grise ; il entraîne aussi des sels qui ne sont éliminés que par un lavage prolongé dissolvant un peu du précipité. De fait, il est rare que plusieurs analyses de contrôle effectuées par pesée du BaSO_4 soient absolument concordantes, tandis que les analyses de contrôle par la courbe de neutralisation fournissent toujours des valeurs identiques¹. Il ne saurait en être autrement, car la fin de la précipitation doit, théoriquement, correspondre au point de rebroussement B. Même lorsque BaSO_4 adsorbe une quantité appréciable des électrolytes contenus dans le vin, les points représentatifs de la conductivité permettent de fixer exactement la position du point B. Il suffit, comme cela ressort de la fig. 2, de prolonger

¹ La même remarque s'applique au dosage des chlorures dans le vin. Par pesée directe du chlorure d'argent l'opération est infiniment plus longue et moins exacte que par la courbe de précipitation.

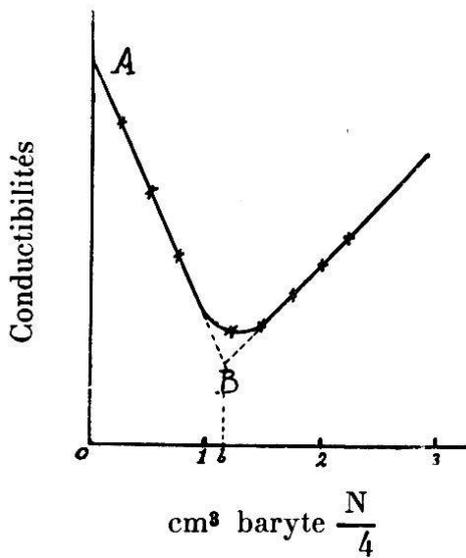


Fig. 2.

les parties droites de la courbe, c'est-à-dire de négliger les points dans le voisinage immédiat de l'inflexion ¹.

ACIDITÉ TOTALE ET CENDRES

Quant au dosage de l'acidité totale, il faut remarquer que, par le procédé volumétrique ordinaire, celui-ci dépend : 1° de la nature de l'indicateur coloré ; 2° d'une équation per-

sonnelle qui n'est pas négligeable.

Avec la phénolphthaléine, qui vire pour une concentration d'ions H de 10^{-7} à 10^{-9} , il faut trop d'alcali pour amener le changement de teinte. Avec le tournesol, qui vire théoriquement à 10^{-7} , il en faut également trop, car la teinte bleue n'est sensible, dans le vin, que pour un excès d'alcali. Les essais à la touche avec le papier de tournesol sont plus exacts, mais aussi plus délicats. Pour apprécier mieux le changement de teinte, on décolore quelquefois le vin par le charbon animal ; une petite partie des acides libres sont alors adsorbés par le charbon. Lorsqu'on choisit la matière colorante du vin comme indicateur, on ne sait pas — l'étude n'en ayant pas encore été faite — à quelle concentration d'ions H le virage a lieu, ni si la matière colorante est identique chez les différents vins.

Il résulte de cela que rien n'est moins rigoureux que le dosage de l'acidité d'un vin avec un indicateur coloré. Nous avons eu l'occasion de comparer les résultats d'analyse d'un même vin par différents chimistes ; l'acidité était toujours l'élément le moins constant.

Par la courbe de neutralisation, au contraire, on obtient

¹ Voir Mojoïu, Thèse, Lausanne 1909, p. 42.

des résultats qui, n'étant pas influencés par une équation personnelle, sont indépendants de l'observateur et toujours identiques. Ces résultats ont aussi une signification précise, le point neutre (point C) étant celui où la concentration des ions H est égale à celle de ces ions dans l'eau, soit 10^{-7} .

Le dosage des cendres par les conductivités est moins exact que le dosage direct par calcination de l'extrait sec ; les erreurs atteignent couramment 0.1 gr. par litre et, quelquefois, 0.2 à 0.3 gr. Cette précision est généralement suffisante ; ce n'est que dans les cas où les cendres sont à la limite de ce qui est admis dans les rapports analytiques qu'il convient de compléter le dosage physico-chimique par la détermination directe.

Le tableau suivant contient les résultats de l'analyse chimique et physico-chimique de 12 vins français :

Tableau I

N° D'ANALYSE. VIN	CENDRES		SULFATES		ACIDITÉ	
	Gravim.	Conduct.	Gravim.	Conduct.	Volum.	Conduct.
N° 125. Minervais r. .	2.05	2.11	0.67	0.52	6.67	7.35
» 126. Aude r. . . .	2.15	2.17	0.49	0.48	8.69	7.50
» 127. Algér.-Oran r.	2.90	2.54	0.45	0.44	4.37	4.12
» 128. » Const.r.	1.65	1.84	0.66	0.62	5.40	5.62
» 129. Tunisie r. . .	2.50	2.55	0.48	0.50	6.36	5.62
» 130. » bl. . . .	1.80	1.85	0.59	0.60	6.52	6.75
» 131. Bordelais r. .	2.35	2.12	0.45	0.45	7.12	6.37
» 132. Gironde r. . .	2.30	2.08	0.39	0.45	6.36	6.30
» 133. Seine et Oise r.	2.35	2.34	0.25	0.22	8.17	7.42
134. Côt. de la Loirer.	2.75	2.62	0.15	0.12	7.00	6.00
135. Hérault r. . . .	1.90	2.07	0.63	0.63	7.42	6.75
136. » rosé	1.55	1.64	0.28	0.35	5.85	6.00

Les analyses chimiques proviennent du laboratoire du service de la répression des fraudes ; les analyses physico-chimiques du laboratoire de Lausanne.

Les cendres déterminées par les deux méthodes sont assez concordantes, sauf pour un vin (n° 127), où l'écart est de 0.36 gr. par litre ; c'est la méthode des conduc-

tibilités qui, probablement, est ici en défaut. Les sulfates déterminés par les deux méthodes sont presque identiques, sauf pour un vin (n° 125), où l'écart est de 0.15 gr. par litre ; la méthode gravimétrique est en défaut dans ce cas.

L'acidité est très différente; l'écart entre les deux valeurs atteint 1.2 gr. par litre dans un cas, il est, en moyenne, de 0.65 gr., ce qui représente le 10 % de la quantité d'acide. En général, les valeurs volumétriques (phénolphtaléine comme indicateur dans le cas particulier), sont plus fortes que les valeurs déduites de la courbe de neutralisation.

Le tableau suivant donne l'acidité d'un même vin, déterminée par des chimistes n'utilisant pas la même méthode :

	Acidité totale.
I.	7.65
II.	6.6
III.	7.35
IV.	7.2
V.	7.06

I et II proviennent de laboratoires italiens, III et IV de laboratoires officiels d'analyse suisses ; V est déterminé par la courbe de neutralisation.

Nous donnons enfin, dans un dernier tableau, l'acidité de quelques vins vaudois déterminée par les deux méthodes. Les dosages volumétriques étaient faits avec le tournesol comme indicateur ; ils proviennent du laboratoire de la station viticole, à Lausanne. (Tableau II.)

Si la courbe de neutralisation fournit presque toujours des valeurs de l'acidité inférieures à celles des dosages volumétriques ordinaires, cela tient à des causes que la théorie permet de prévoir. Les principaux acides du vin (tartrique, succinique, malique, acétique, etc.), sans être des acides très forts, se laissent cependant titrer exactement avec le tournesol ou la phénolphtaléine comme indicateurs. Mais le vin contient encore d'autres acides (ac. tannique, par ex.) beaucoup plus faibles, qui ne se

laissent pas titrer exactement ; il contient aussi des matières en solution colloïdale dont nous avons établi le rôle pendant la neutralisation.

TABLEAU II

Nos des vins	Acidité totale en gr. par litre d'acide tartrique		Nos des vins	Acidité totale en gr. par litre d'acidité tartrique.	
	Chimique	Conductibilité		Chimique	Conductibilité
66 ^a	5.2	4.12	186	5.9	5.44
6 ^a	5.3	4.24	149	6.4	5.55
4	5.4	4.50	52	6.1	5.58
1	5.5	4.80	24	6.7	5.62
23 ^a	6.3	4.87	129	6.6	5.70
94 ^c	5.8	4.91	157	6.4	5.85
71	5.6	4.95	100 ^b	6.6	6.15
41	5.7	4.98	100 ^a	7.4	6.34
121	6.3	4.98	15	7.3	6.56
53	5.6	5.06	206	6.9	6.56
18	5.9	5.17	219	6.9	6.67
32	6.2	5.17	169	7.6	6.71
168	6.2	5.17	208	7.2	7.12
36	6.1	5.21	116	8.0	7.27
135	6.1	5.25	8	8.6	7.42
95	7.1	5.29	174 ^b	8.7	7.87
136	5.8	5.32	168 ^b	8.9	8.25
228 ^a	6.1	5.36			

Aucun des indicateurs colorés ne vire lorsque *tous* les acides libres du vin sont saturés par une quantité équivalente d'alcali ; ils virent après que les acides les plus forts sont entièrement neutralisés et alors que les plus faibles ne le sont qu'en partie. Plus l'indicateur sera sensible, c'est-à-dire permettra de titrer des acides faibles, plus la valeur expérimentale de l'acidité d'un vin sera grande.

Le seul moyen d'obtenir la quantité d'alcali équivalant à la totalité des acides libres, est de neutraliser le vin par la soude, avec les résistances électriques comme indicateur de fin de réaction. On obtient alors des valeurs de 20 à 40 % supérieures à celles qui sont données par les indicateurs colorés ! Ce sont, cependant, les seules qui aient

une signification *chimique* absolument précise. Les introduire dans la chimie des vins bouleverserait tant de notions courantes et de rapports établis que nous ne le proposons même pas, d'autant plus que les chimistes cherchent, en somme, à déterminer les acides forts et n'ont pas un intérêt direct à doser les acides très faibles, à gros poids moléculaire, qui se retrouvent dans le « reste d'extrait » et forment la plus grande partie des « matières tannantes ». Mais alors, si le but du dosage de l'acidité est de fixer la quantité des acides « forts » du vin, ne convient-il pas d'arrêter l'addition d'alcali au moment où le liquide est rigoureusement neutre, c'est-à-dire contient une quantité égale d'ions H et d'ions OH ?

Nous avons établi, par des déterminations directes de la concentration des ions H, que le point C de la courbe correspond à ce point neutre. Il est établi aussi que le virage de la phénolphthaléine ne s'effectue pas en solution neutre, mais faiblement alcaline. C'est dire qu'avec cet indicateur on détermine, en plus des acides forts, une petite partie des acides très faibles. Le résultat de la titration n'a plus de signification précise. Il en est de même — bien qu'à un moindre degré — des résultats obtenus avec le tournesol ajouté au vin ; c'est pourquoi il semblerait logique d'admettre partout, comme seule méthode officielle, les essais à la touche sur papier de tournesol, puisque ceux-ci fournissent les mêmes résultats que fournit la courbe de neutralisation ¹.

MATIÈRES TANNANTES

Le quatrième élément du vin qui est donné par la courbe de neutralisation, soit $CH \times K_3$, a été désigné dans nos publications sous le nom de *matières tannantes*. Les substances très différentes, qui sont dosées ensemble sous ce

¹ Voir, à ce sujet, *Journal suisse de Chimie*, 1908, p. 675 et 690.

terme général, ont, en effet, une propriété commune : celle de passer à l'état de gels colloïdaux en solution alcaline de baryte — comme le tannin — et d'être adsorbées facilement, c'est-à-dire de tanner la peau de gant, par exemple, ou tout autre solide adsorbant.

Les matières tannantes sont exprimées en gr. par litre, en donnant au facteur K_3 la valeur de 0.64. Il est bien évident que leur poids déterminé ainsi ne peut être rigoureux, pas plus que l'acidité exprimée en gr. d'acide tartrique ou sulfurique ne correspond au poids réel des acides libres dans le vin, ce sont, dans les deux cas, des chiffres conventionnels qui ne tiennent pas compte de la proportion des différentes matières tannantes ou des différents acides.

Il convient cependant d'établir que le poids des matières tannantes contenues dans un vin est bien du même ordre de grandeur que $CH \times K_3$. Cela peut se faire directement par des analyses très délicates, ou indirectement par l'un des procédés suivants :

a) On ajoute au vin des quantités croissantes de chacun des éléments bien définis (sels, acides, glycérine, glucose, etc.) qui le composent ; on détermine chaque fois la courbe de neutralisation. Si CH reste constant, c'est qu'on ne dose, comme matières tannantes, aucun de ces éléments. L'expérience montre que c'est bien le cas. L'addition au vin d'alcool, d'acides tartrique, malique, succinique, lactique, acétique, de sels, de glucose, de glycérine ne modifient pas CH. L'allure de la courbe, dans la partie BC ou DE, est bien modifiée — et cela nous fournira des renseignements qui seront discutés plus loin — mais la longueur CH reste invariable.

Nous reproduisons, dans le tableau suivant, les résultats obtenus par addition d'acide tartrique à un vin ; ils sont particulièrement intéressants, car le tartrate de baryum colloïdal floccule avec les matières tannantes, et l'on aurait

pu supposer qu'il influence la longueur CH. Remarquons, en passant, que l'addition d'acide tartrique, même en grand excès, ne nuit pas à la précision des dosages des sulfates :

	Matières tannantes en gr. par litre.	Sulfates en gr. par litre.
Vin	7.15	0.32
Vin + 1.5 gr. ac. tartrique	7.20	0.32
Vin + 3.5 gr. »	7.25	0.32

b) On ajoute au vin des quantités croissantes d'une matière tannante typique (tannin ou colorant végétal). La longueur CH croit alors proportionnellement à la quantité de tannin.

Vin + 0 gr. tannin.	Matières tannantes.	
	Obs.	Calc.
	3.84	—
1 »	5.12	4.84
2 »	5.82	5.84
3 »	6.40	6.84
4 »	7.68	7.84

c) On fait la somme des éléments bien définis du vin qui y existent en quantité notable : sels, acides fixes, glycérine, glucose, matières tannantes et on la retranche de l'extrait à 100° qui contient tous ces éléments. La différence ne devra pas être négative si la quantité des matières tannantes déterminée par la courbe de neutralisation est exacte ; elle pourra être positive si le vin contient des substances fixes, non tannantes, autres que celles qui y ont été dosées (sucres non réducteurs par exemple).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
N° d'analyse	Acidité fixe	Glycérine	Cendres	Glucose	Matières tann.	Extrait à 100°	Somme II III IV V VI	Différence VII-VIII
56.9c	7.3	3.7	2.1	1.8	9.3	26.5	24.2	+ 2.3
57.10c	5.4	6.5	2.7	1.2	8.2	23.8	24.0	— 0.2
65.5d	7.3	4.0	2.4	1.8	6.8	26.9	22.3	+ 4.6
81.7b	7.0	8.6	2.9	3.0	11.8	37.3	33.3	+ 4.0
35.2	6.2	4.2	2.6	4.8	10.0	30.8	27.8	+ 3.0
75.1f	5.8	8.4	1.6	2.1	4.5	22.1	22.4	— 0.3
52.5c	6.5	2.7	2.3	2.2	7.3	25.4	21.0	+ 4.4

I. N° d'ana- lyse	II. Acidité fixe	III. Glycé- rine	IV. Cendres	V. Glucose	VI. Matières tann.	VII. Extrait à 100°	VIII. Somme				IX. Différence VII-VIII
							II	III	IV	V	
79.5f	5.3	8.0	2.2	5.8	6.4	32.9	27.7				+ 5.2
51.4c	5.3	4.1	2.7	3.0	11.9	28.2	27.0				+ 1.2
39.6	9.5	3.0	2.0	3.0	11.5	31.5	29.0				+ 2.5
82.1g	4.8	9.2	2.1	7.0	7.0	33.0	30.1				+ 2.9
80.6f	4.4	8.6	2.0	2.5	5.4	22.8	22.9				- 0.1
40.7	5.5	4.4	1.9	5.0	8.2	24.4	25.0				- 0.6
55.8c	4.8	17.3	3.8	9.0	12.8	48.1	47.7				+ 0.4
36.3	5.3	2.9	2.0	5.0	8.0	27.2	23.2				+ 4.0
38.5	5.5	2.3	2.1	8.0	8.5	31.4	26.4				+ 5.0
64.4d	6.4	9.9	2.3	6.0	7.8	33.9	32.4				+ 1.5
74.8c	4.8	8.0	2.0	2.0	3.5	22.2	20.3				+ 1.9
77.3f	4.8	10.4	2.7	5.8	10.4	35.4	34.1				+ 1.3
24.9	6.0	7.4	2.4	3.0	6.4	31.0	25.2				+ 4.8
22.10	5.6	7.2	2.4	4.5	7.0	29.1	26.7				+ 2.4
23.11	7.3	10.2	2.1	4.6	4.2	28.3	28.4				- 0.1
14.29	4.6	6.0	1.8	2.0	6.4	25.5	20.8				+ 4.7
15.25	4.7	8.5	3.9	4.8	13.8	41.4	35.7				+ 5.7
18.28	6.2	7.3	2.8	4.5	9.0	30.0	29.8				+ 0.2
17.27	6.1	6.2	3.4	3.5	7.1	31.8	26.3				+ 5.5
11	5.9	8.8	4.1	1.8	8.8	29.6	29.4				+ 0.2
20.14	6.2	10.7	4.0	6.0	6.7	38.3	33.6				+ 4.7
26.19	4.8	7.9	3.1	4.0	(16.3)	41.4	36.1				+ 5.3
28.35	3.5	4.8	3.7	1.5	7.7	26.1	21.2				+ 4.9
31.41	5.7	6.0	3.6	3.5	12.1	30.3	30.9				- 0.6
32.45	4.5	6.0	2.9	9.0	9.6	35.8	32.0				+ 3.8
95.61	5.3	5.6	3.4	3.0	11.2	31.8	28.5				+ 3.3
45.6b	4.8	4.3	1.6	3.2	3.4	19.1	17.3				+ 1.8
63.1d	5.5	7.3	1.5	2.0	3.8	19.4	20.1				- 0.7
70.4e	5.5	4.0	1.5	2.0	2.6	17.1	15.6				+ 1.5
87.61	5.7	6.3	1.7	(13.0)	3.8	36.6	30.5				+ 6.1
71.5e	6.4	6.6	2.2	2.0	7.3	24.7	24.5				+ 0.2
53.6c	9.5	2.0	2.0	7.0	9.6	30.1	30.1				0.0
68.1c	7.0	3.0	1.7	2.5	6.4	24.4	20.6				+ 3.8
66.6d	5.8	8.1	2.1	7.0	6.5	33.9	29.5				+ 4.4
67.7d	5.3	4.9	2.1	1.8	4.5	21.8	18.6				+ 3.2
54.7c	5.3	4.4	1.7	1.2	7.4	20.0	20.0				0.0
83.2g	6.1	4.4	1.7	1.8	6.3	21.5	20.3				+ 0.2
12	6.0	7.9	2.3	2.5	7.2	25.1	25.9				- 0.8
4	5.1	10.0	2.6	1.8	12.0	32.3	31.5				+ 0.8
1	4.4	9.3	2.3	1.9	3.4	24.8	21.3				+ 3.5

Moyenne algébrique + 2.35

Les analyses du tableau précédent concernent 47 vins, rouges et blancs, de caractère et d'origine bien différents. L'écart entre l'extrait sec et la somme des éléments fixes à 100° est de 2.35 gr. par litre en moyenne, il s'explique par le fait qu'on a négligé de retrancher de l'extrait sec les éthers fixes, les sucres non réducteurs, la dextrine, etc. et surtout les acides organiques combinés aux alcalis des cendres et décomposés au-dessus de 100°. Le tartrate neutre de potasse, par exemple, qui existe dans l'extrait sec est transformé dans les cendres en carbonate ; or un gramme de $K^2C^4O^6H^4$ pesé à l'état de cendres ne donne que 0.61 gr. de K^2CO^3 . Il est donc logique que la somme acides fixes + glycérine + cendres + glucose + matières tannantes soit de quelques grammes inférieure à l'extrait sec.

Tandis que les matières tannantes varient de 2.6 à 16.3 grammes par litre, les écarts sur la moyenne des chiffres de la colonne IX sont plus faibles et ne doivent pas dépasser beaucoup la somme des erreurs systématiques affectant les différents dosages. En effet, 1° le poids des acides fixes est calculé en acide tartrique, sans tenir compte que la proportion des divers acides varie d'un vin à l'autre ; 2° la glycérine est déterminée par extraction avec le mélange alcool-éther, méthode peu précise, comme d'ailleurs toutes les méthodes de dosage de cette substance ; 3° l'alcalinité des cendres aurait dû être déterminée, elle aurait permis de fixer la quantité d'acide combinée dans l'extrait sec, qui varie beaucoup d'un vin à l'autre ; 4° le poids de glucose est calculé en glucose pur, sans tenir compte des autres réducteurs ; il ne correspond pas exactement au poids des sucres réducteurs dans le vin ; 5° l'extrait sec à 100° n'est pas parfaitement défini. Une partie plus ou moins considérable de la glycérine est évaporée, ce qui provoque des erreurs pouvant atteindre 0.4 gr.

Ces différentes causes d'erreur font qu'on ne peut songer à vérifier quantitativement l'exactitude de notre méthode

de dosage des matières tannantes par des comparaisons du genre de celles qui se trouvent dans le tableau précédent. Ces comparaisons montrent cependant que le poids des matières tannantes contenues dans le vin est de l'ordre de grandeur de $CH \times 0.64$.

Chez quelques vins (7 exactement), la différence VII-VIII était très considérable et variait de 9 à 22 grammes! Nous reproduisons les analyses des 3 vins pour lesquels cette différence était la plus grande.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
N° d'analyse.	Acidité fixe.	Glycérine.	Cendres.	Glu-cose.	Matières tannantes.	Extrait à 100°.	Somme II, III, IV, VII-VIII V, VI.	Différence
37.4	5.5	6.2	2.5	3.0	8.6	47.9	25.8	22.1
50.3 ^e	9.2	8.4	2.4	8.5	10.9	51.1	39.4	11.7
69.2 ^e	5.8	9.8	2.2	6.0	6.4	42.3	30.2	12.1

Aucun de ces vins n'était authentiqué; ils avaient été prélevés dans le commerce et il faut admettre qu'ils contenaient une forte proportion de substances étrangères (saccharose probablement). L'analyse complète, avec dosage du sucre de canne et de la dextrine, n'en a malheureusement pas été faite. Nous comblerons cette lacune la prochaine fois que nous rencontrerons des vins donnant lieu aux mêmes observations.

La détermination directe des matières tannantes, par analyse chimique, est une opération délicate. Après l'addition au vin d'un excès de baryte, le flocculat qui se rassemble au fond du vase contient : 1° les matières tannantes; 2° un fort excès de baryte adsorbée par le flocculat et partiellement combinée aux tannins; 3° une grande partie du tartrate de baryum; 4° une petite partie des sels organiques de baryum (succinate, malate, etc.) formés lors de la neutralisation des acides du vin et absorbés par le flocculat; 5° une partie des sels de potassium et des cendres insolubles du vin.

Ce précipité, gélatineux et spongieux, retient une quantité énorme du liquide qui le baigne. On ne peut pas l'en débarrasser par filtration.

En séchant le gel humide on y introduit toutes les substances fixes contenues dans le liquide d'imbibition. En lavant le gel humide à l'eau distillée, pour éliminer les « eaux-mères », on modifie sa composition : la baryte et les matières tannantes passent de nouveau en dissolution.

Nous avons tourné la difficulté en admettant que l'alcool du vin n'est pas absorbé par le flocculat. Cette hypothèse est vraisemblable : une solution à 10 % d'alcool n'étant pas sensiblement appauvrie quand on y plonge un gel de tannin. Ceci posé, l'analyse s'effectue de la manière suivante :

Le gel est filtré rapidement et pesé humide, puis on le dissout dans de l'eau acidulée et l'on y dose l'alcool, le baryum, les cendres solubles et insolubles, l'alcalinité. Le filtratum de son côté est pesé et analysé séparément. Admettant que l'alcool contenu dans le gel humide provient uniquement du liquide d'imbibition et connaissant la concentration de l'alcool dans ce liquide, on calcule le poids de solution retenue par le gel. Par différence on a le poids du gel sec. De la même manière on retranche de l'alcalinité du gel humide la fraction qui est due au liquide d'imbibition et l'on répète l'opération pour tous les dosages. On arrive ainsi à connaître la composition que posséderait le gel sec.

Pour ne pas accumuler les erreurs, d'autant plus sensibles que le résultat final est toujours donné par des différences, il faut que les divers dosages et tout particulièrement celui de l'alcool soient faits avec une grande précision (à 0.05 % près, au moins).

Voici le détail d'une de ces analyses :

Dosage direct des matières tannantes,
(vin blanc vaudois).

1) Analyse physico-chimique du vin, sur 50 cm³.

Alcool	10.00			
Acidité	6.04	soit	16.2	cm ³ de baryte N/4
Sulfates	0.587	»	1.35	cm ³ » » »
Matières tannantes	4.8	»	7.5	cm ³ » » »
Cendres	1.74			

2) Analyse chimique du flocculat :

500 cm³ de vin sont additionnés de 20 cm³ de baryte N/4 ; on filtre pour éliminer le sulfate de baryum formé et on ajoute encore 210 cm³ de baryte. Il se forme un gel qui est filtré et pesé humide dans un flacon fermé ; le filtratum est pesé de son côté.

Poids du flocculat humide	110.0	gr.
» du filtratum	609.7
Total	719.7

Le poids total représente le poids de 500 cm³ de vin + 230 cm³ de baryte N/4, diminué de la petite quantité de liquide perdue sur le filtre en éliminant de BaSO₄ (1 gr. environ).

Le flocculat humide est dissous dans 50 cm³ d'HCl 0.958N, le filtre est ensuite lavé à l'eau distillée, ce qui porte le volume total de la solution du flocculat à 109.5 cm³.

Dans cette solution on dose l'alcool, le baryum, l'alcalinité¹, les cendres solubles et insolubles, puis, par une simple réduction, on calcule le poids de ces éléments dans les 110.0 gr. de flocculat humide.

On dose ensuite les mêmes éléments dans le filtratum et on en calcule le poids dans 609.7 gr. Voici les résultats :

¹ En retranchant de l'acidité de la solution du flocculat la quantité d'acide qui y avait été introduite (50 cm³ HCl 0.958 N), on obtient l'alcalinité du flocculat avant l'addition d'acide.

	Filtratum.	Floculat humide.	Somme.
Alcool	42.4 cm ³	7.35 cm ³	49.75
Cendres { solubles	0.188 gr.	0.234 gr.	} 0.57
insolubles	0.092 »	0.052 »	
Alcalinité, en gr. de OH	0.077 »	0.201 »	0.278
Baryum	2.26 »	1.42 »	3.68

On peut contrôler l'exactitude des analyses, 500 cm³ de vin contiennent 50.0 cm³ d'alcool, on en retrouve 49.75. Sur les 230 cm³ de baryte N/4, 162 cm³ sont utilisés pour neutraliser les acides; la différence, soit 68 cm³ de Ba(OH)² ou 0.289 gr. de OH est très voisine de 0,278. Enfin sur les 230 cm.³ de baryte, 13.5 ont été éliminés à l'état de Ba So⁴; les 216.5 cm.³ restant contenaient 3.71 gr. de baryum, chiffre très voisin aussi de 3.68.

Admettant que l'alcool contenu dans le floculat humide provient uniquement du liquide d'imbibition, on calcule que le poids de ce liquide est de $\frac{7.35 \times 609.7}{42.4} = 105.7$ gr.

Floculat humide	110.0 gr.
Liquide d'imbibition	105.7
Floculat sec	<u>4.3 gr.</u>

On rapporte ensuite l'analyse au floculat sec.

	Dans le floculat humide.	Dans les 105.7 cm. ³ de liquide d'imbibition.	Dans le floculat sec.
Alcool	7.35	7.35	0.00
Cendres { solubles	0.234	0.040	0.194 gr.
insolubles	0.052	0.009	0.043 »
Alcalinité, en gr. OH	0.201	0.013	0.188 »
Baryum	1.42	0.39	1.03 »

Pour déduire de cette analyse la composition du floculat sec, on remarquera que 0.188 gr. de OH doivent être combinés à 0.758 gr. de baryum. Il reste donc 1.03 — 0.76 = 0.27 gr. de baryum combiné aux acides, soit à 0.29 gr. d'acide tartrique. Les cendres solubles sont du K²CO³ pro-

venant de la calcination des sels organiques. Calculées en tartrate neutre de potasse ces 0.194 gr. de cendres proviendraient de 0.32 gr. de sel.

La composition du flocculat serait donc la suivante :

Composition du flocculat sec, de 500 cm ³ de vin.	
Baryte 0.188 + 0.758	0.95
Sels organiques de Ba 0.27 + 0.29	0.56
Sels de K	0.32
Cendres insolubles	0.04
Matière organique, dosée par différence	2.43
	4.30

Les matières organiques dosées par différence sont, par définition, les matières tannantes. Le vin contiendrait donc 2.43 gr. de matières tannantes dans 500 cm³, soit 4.86 gr. par litre, alors que la courbe de neutralisation indique 4.8 gr. Une concordance aussi parfaite ne peut être que fortuite, car dans une autre analyse nous avons trouvé :

	Analyse du flocculat.	Courbe de neutralisation.
Matières tannantes	12.0 gr.	8.9 gr.

Nous reviendrons, dans une autre publication, sur l'analyse chimique des flocculats du vin par la baryte. On se rend déjà compte par l'exemple précédent que la difficulté expérimentale consiste à fixer très exactement la quantité d'alcool contenue dans le filtratum et dans le flocculat humide. Une erreur de 0.1 % sur le titre d'alcool entraîne une erreur finale de plus d'un gramme sur le poids des matières tannantes. Par contre, les erreurs que l'on commet en exprimant l'alcalinité du flocculat en baryte libre — alors qu'il est certain qu'une partie de la baryte est combinée au tannin (avec élimination d'eau) — ou bien encore en calculant les acides combinés à la baryte et à la potasse comme acide tartrique, alors qu'il y a également de petites quantités d'autres acides, sont faibles. Elles influencent les décigrammes de matières tannantes.

En résumé, il ressort des méthodes indirectes et directes de contrôle que le dosage des matières tannantes par la courbe de neutralisation fournit des résultats en tous cas exacts comme ordre de grandeur.

Résultats expérimentaux.

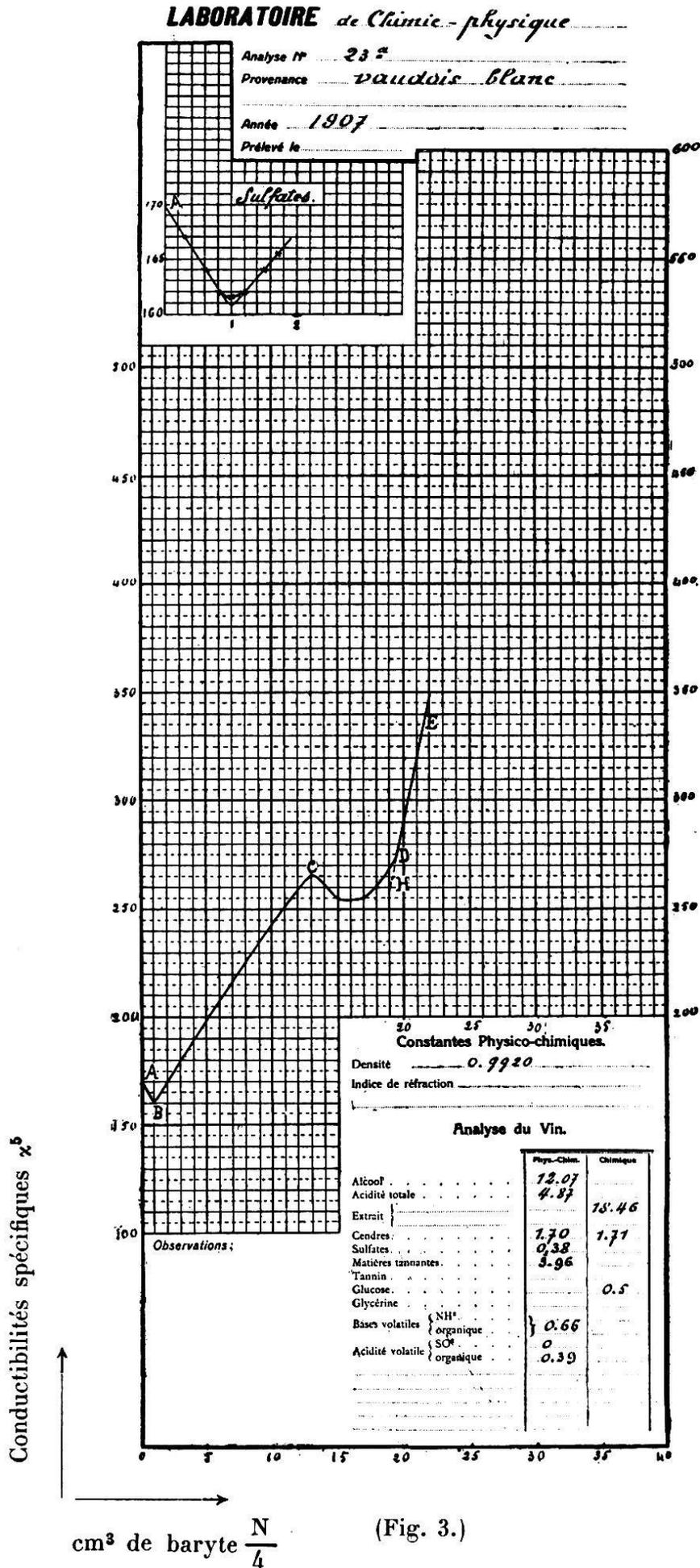
Avant de passer à la discussion du rôle que peuvent jouer le dosage des matières tannantes et l'allure de la courbe de neutralisation dans la spécification des vins, nous reproduisons quelques-unes de ces courbes. Le graphique 1 (fig. 3) est une réduction au 35 % du graphique original d'analyse ¹.

Les dimensions que nous avons adoptées nous ont paru les plus convenables, car on peut y faire figurer tous les vins. La partie supérieure, réservée aux sulfates, permet, lorsque cela est nécessaire, de les déterminer avec précision, en portant la première partie A B de la courbe à une plus grande échelle.

Dans les figures suivantes, les courbes de neutralisation sont reproduites avec une réduction de moitié sur le graphique original. Nous n'avons pas jugé utile de faire figurer le graphique en entier, les courbes étant suffisamment repérées, par la valeur initiale de la conductibilité, pour permettre de les placer à leurs positions respectives dans le graphique complet.

Les tableaux qui accompagnent les courbes renferment les analyses chimique et physico-chimique des vins correspondants, afin de faciliter aux lecteurs les comparaisons.

¹ Pour faciliter les comparaisons, il serait à désirer que les chimistes travaillant avec notre méthode, utilisent des graphiques de mêmes dimensions. On peut s'en procurer chez M. Petter, imprimeur, à Lausanne.



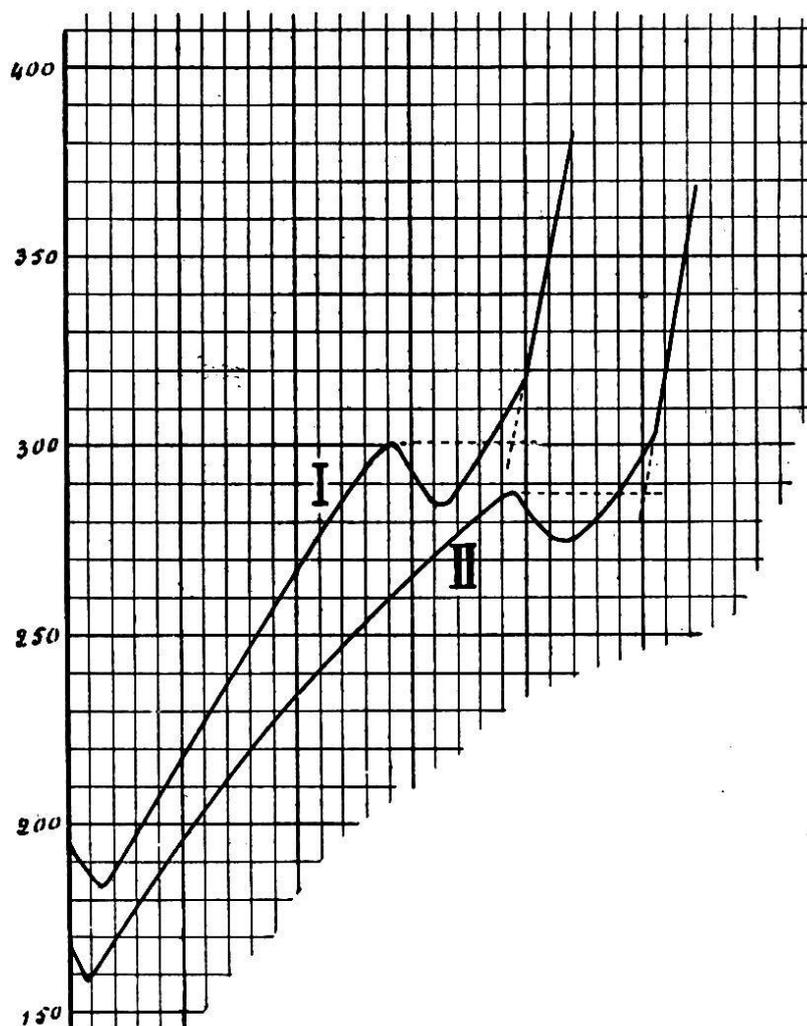
(Fig. 3.)

Les dosages ont été effectués de la façon suivante : l'extrait à 100°, le glucose et la glycérine par les méthodes officielles ; l'alcool, l'acidité totale, les cendres, les sulfates, les matières tannantes et les bases volatiles par les méthodes physico-chimiques. Dans chaque cas, nous avons contrôlé le calcul des cendres par un dosage gravimétrique.

En ce qui concerne le tannin, il est bien connu que les différentes méthodes que l'on a proposées jusqu'ici, pour doser cet élément, ne conduisent pas à des résultats identiques. Etant donné le rôle prépondérant que joue le tannin dans la conservation du vin, il y a cependant intérêt à doser cet élément avec suffisamment de précision et de rapidité. La méthode que nous proposons vient combler cette lacune, et nous la recommandons à l'attention des chimistes qui utilisent déjà la méthode des conductivités électriques.

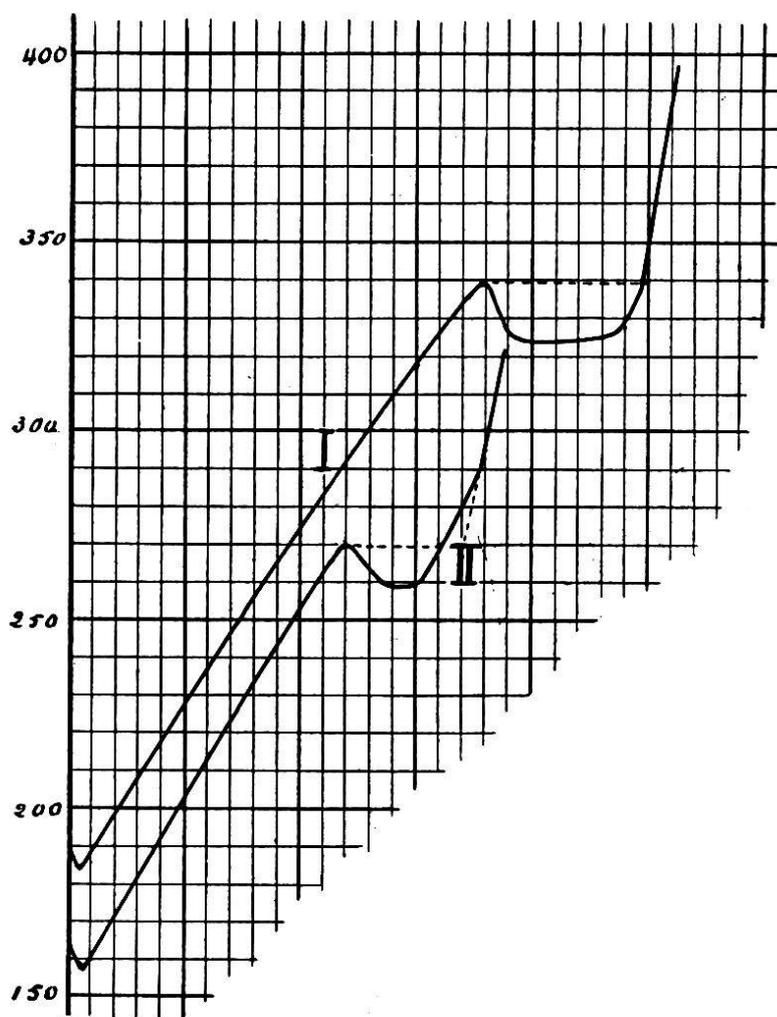
Lorsque la détermination des conductivités qui serviront à construire la courbe de neutralisation est terminée, on filtre le flocculat qui s'est rassemblé au fond de la cuve. On lave rapidement le précipité, qui est ensuite dissout sur le filtre dans de l'acide sulfurique dilué. Les eaux de lavage sont ajoutées à la solution, et l'on en porte le volume à $\frac{1}{2}$ litre environ. On détermine ensuite le tannin qui s'y trouve par la méthode de Loëwenthal et Neubauer, au moyen du permanganate de potasse et du carmin d'indigo comme indicateur.

Quant aux bases volatiles, elles sont exprimées en équivalent — mgr. par litre, notation que nous avons déjà proposée dans nos publications antérieures.



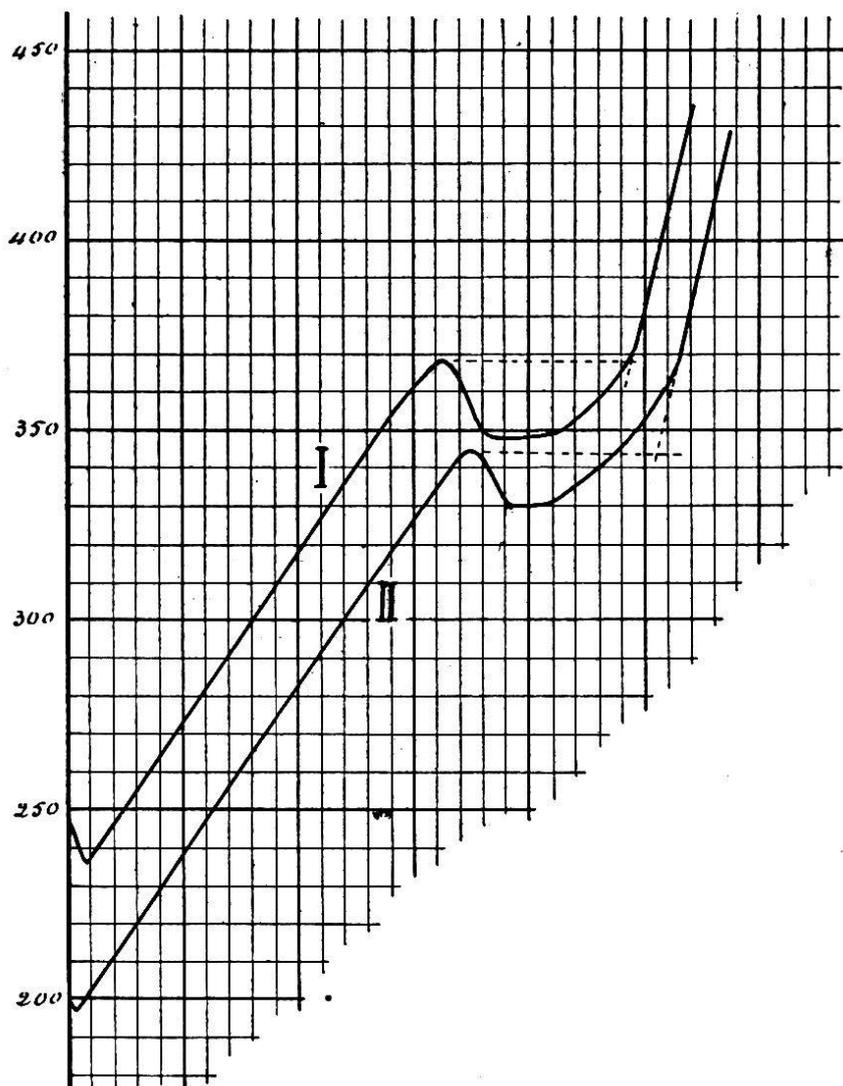
Vins blancs Vaudois 1907 (fig. 4).

	I. LAVAUX		II. MORGES	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9938	—	0.9936	—
Alcool.	11.02	—	10.98	—
Acidité totale	5.29	—	7.27	—
Extrait à 100°	—	20.22	—	19.74
Cendres	1.98	2.09	1.62	1.55
Sulfates	0.61	—	0.33	—
Matières tannantes	3.64	—	3.61	—
Glucose	—	0.7	—	1.2
Bases volatiles	0.71	—	0.5	—



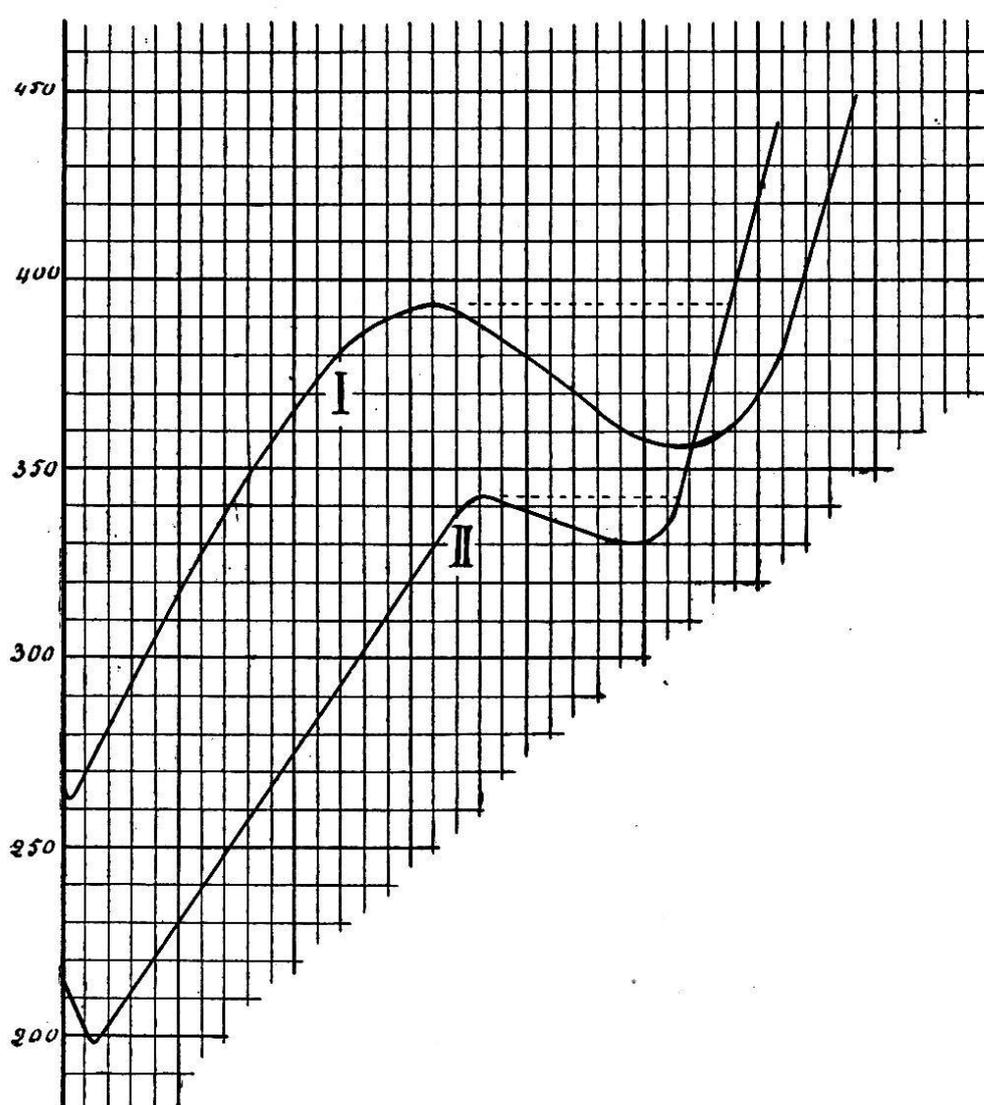
Vins blancs Vaudois 1907 (fig. 5).

	I. VULLY		II. AIGLE	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	9.9950	—	0.9916	—
Alcool.	9.17	—	12.03	—
Acidité totale	6.67	—	4.50	—
Extrait à 100°	—	17.20	—	17.94
Cendres	1.77	1.84	1.65	1.65
Sulfates	0.20	—	0.26	—
Matières tannantes	4.41	—	3.32	—
Glucose	—	1.2	—	1.2
Bases volatiles	1.19	—	0.59	—



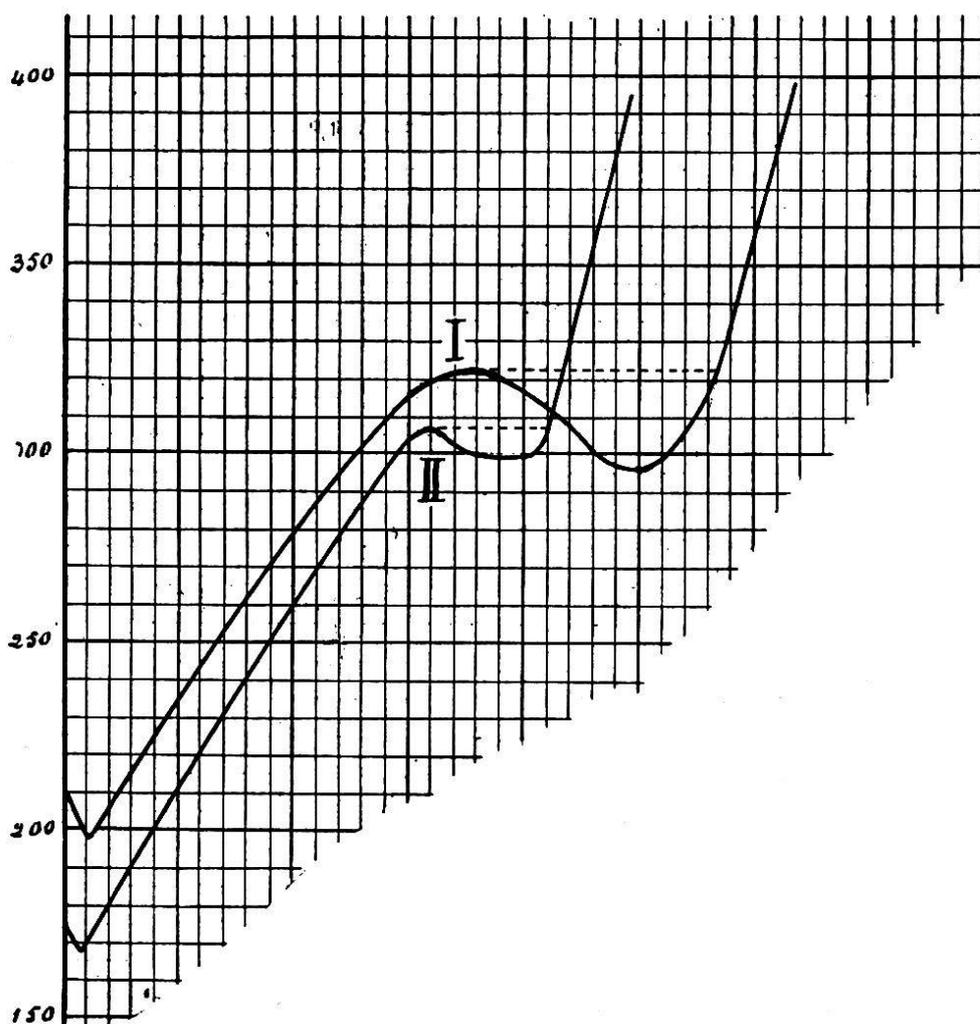
Vins rouges Vaudois 1907 (fig. 6).

	I. LAVAUX		II. ORBE	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9970	—	0.9958	—
Alcool.	10.13	—	9.82	—
Acidité totale	6.15	—	6.56	—
Extrait à 100'	—	24.98	—	21.06
Cendres	2.41	2.44	1.94	1.91
Sulfates	0.39	—	0.13	—
Matières tannantes.	5.12	—	5.12	—
Glucose	—	1.7	—	0.7
Bases volatiles	0.86	—	1.36	—



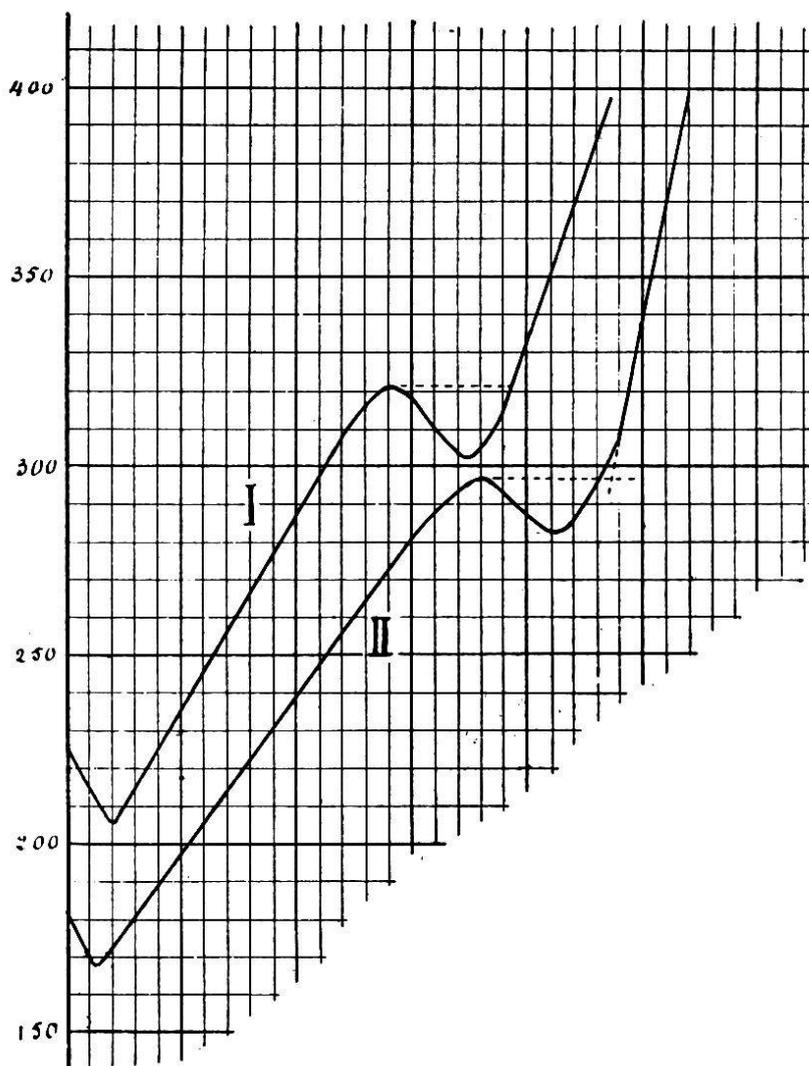
Vins rouges français 1908 (fig. 7).

	I. COTES DE LA LOIRE		II. HÉRAULT	
	Phys.-Chim	Chimique	Phys.-Chim.	Chimique
Densité	0.9964	—	0.9953	—
Alcool	9.97	—	9.80	—
Acidité totale	6.0	—	6.75	—
Extrait à 100°	—	20.7	—	18.7
Cendres	2.65	2.75	2.06	1.90
Sulfates	0.12	0.15	0.63	0.63
Matières tannantes	10.0	—	5.4	—
Tannin	—	1.71	—	0.92
Glucose	—	1.95	—	1.28
Bases volatiles	2.2	—	1.4	—



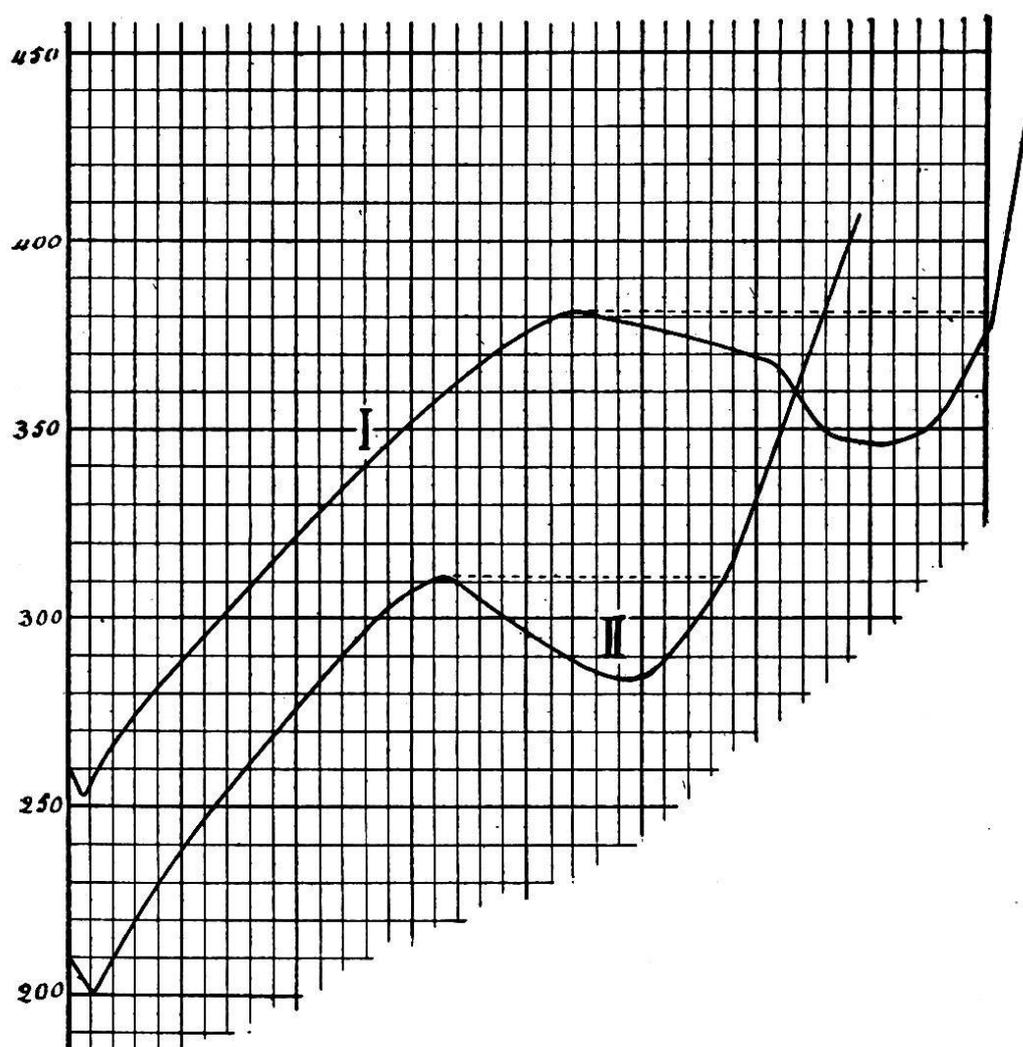
Vins rouges français 1908 (fig. 8).

	I. MINERVAIS (Aude)		II. HÉRAULT, rosé	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9954	—	0.9934	—
Alcool.	11.70	—	10.25	—
Acidité totale	6.67	—	6.00	—
Extrait à 100°	—	20.85	13.45	—
Cendres	2.11	2.05	1.64	1.55
Sulfates	0.52	0.67	0.35	0.28
Matières tannantes	6.7	—	3.4	—
Tannin	—	1.51	—	0.32
Glucose	—	1.69	—	0.85
Bases volatiles.	1.22	—	0.45	—



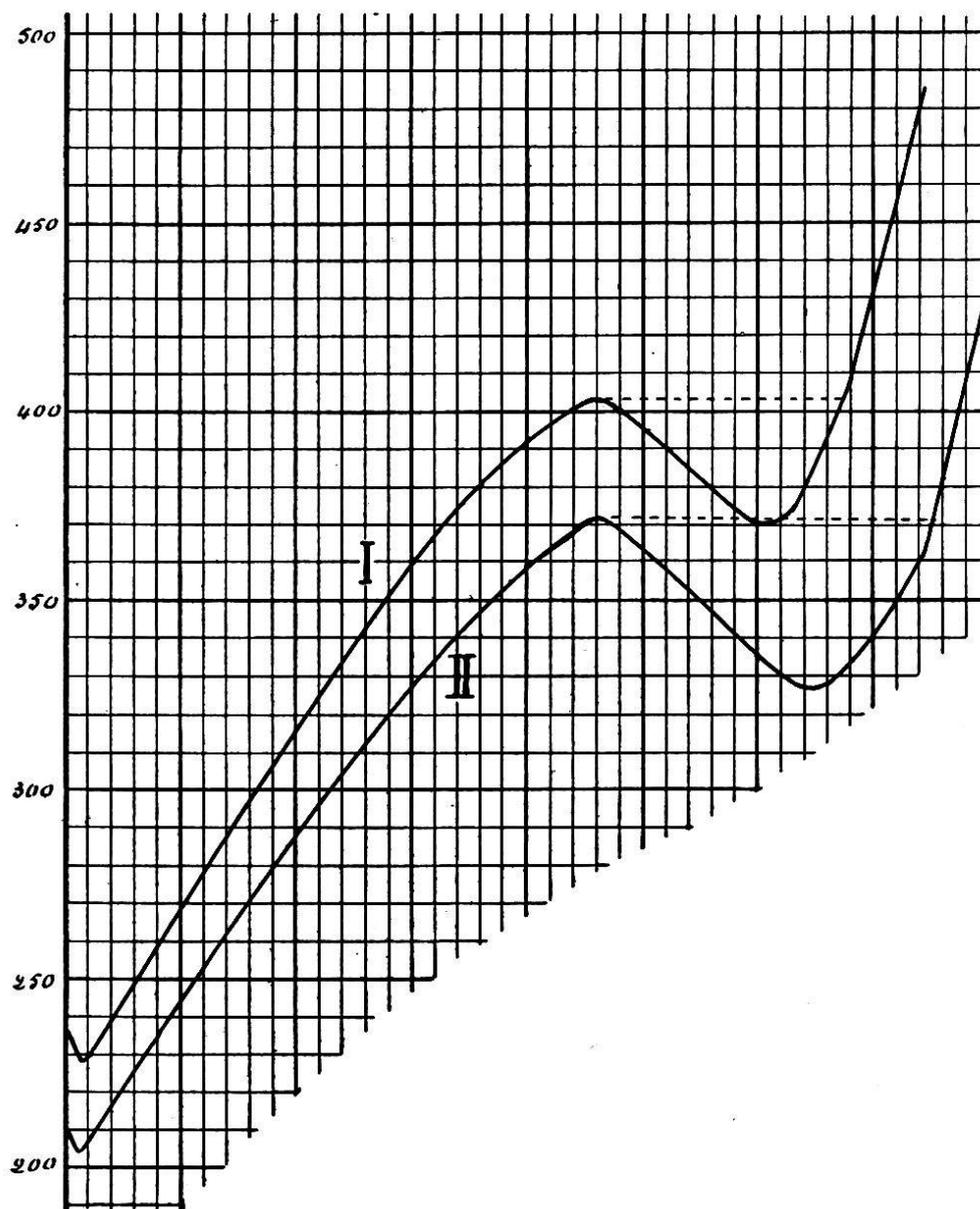
Vins blancs français (fig. 9).

	I. ALGÉRIE 1906		II. TUNISIE 1908	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	—	—	0.9924	—
Alcool.	13.25	—	12.00	—
Acidité totale	5.25	—	6.70	—
Extrait à 100°	—	24.78	—	17.75
Cendres	2.42	2.29	1.85	1.80
Sulfates	0.87	—	0.55	—
Matières tannantes	3.4	—	3.55	—
Tannin	—	—	—	0.1
Glucose	—	1.9	—	1.3
Glycérine	—	9.33	—	—
Bases volatiles	1.85	—	0.56	—



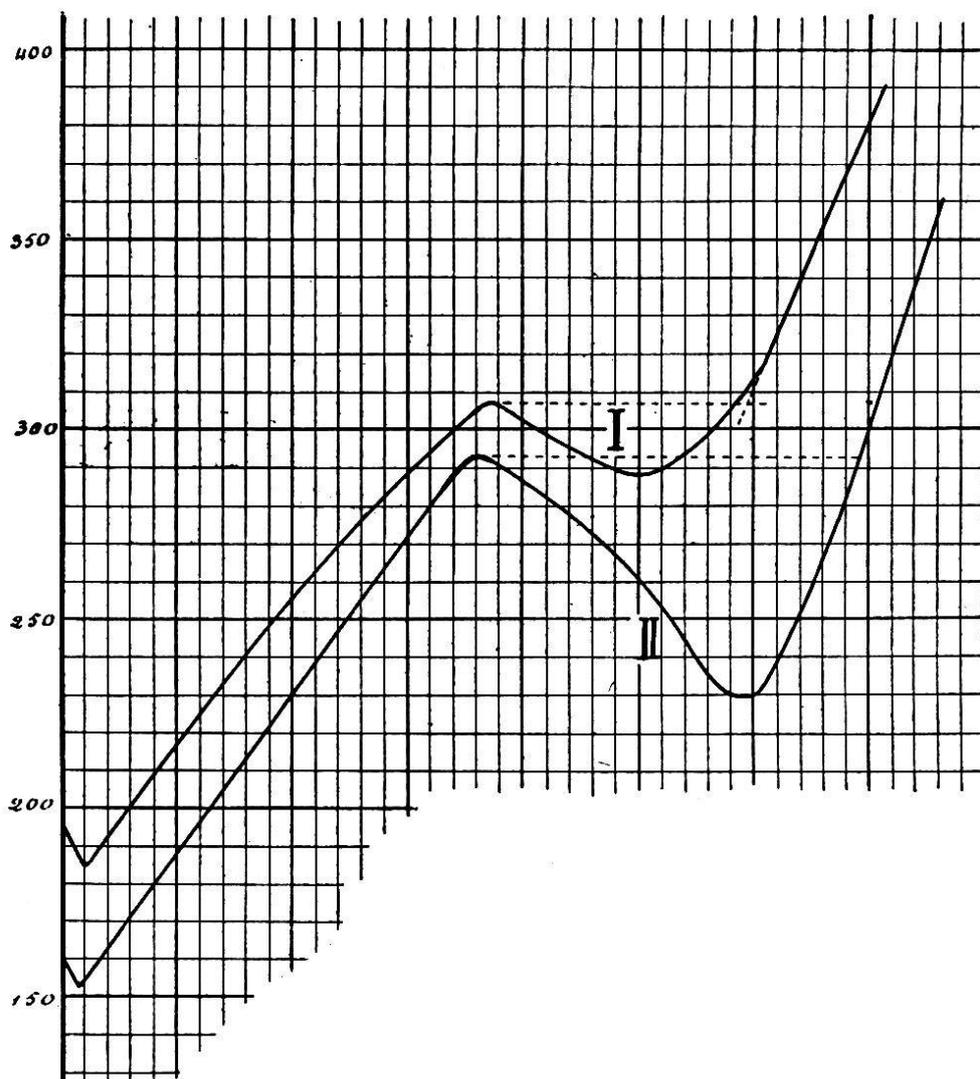
Vins rouges italiens 1908 (fig. 10).

	I. MONFERRATO (Piémont)		II. BARLETTA	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9979	—	0.9950	—
Alcool.	13.32	—	12.51	—
Acidité totale	8.25	—	6.19	—
Extrait à 100°	—	37.36	—	27.18
Cendres	2.85	2.88	2.21	2.—
Sulfates	0.3	—	0.52	—
Matières tannantes	11.8	—	8.0	—
Tannin.	—	2.0	—	1.89
Glucose	—	3.0	—	5.—
Glycérine	—	8.6	—	2.90
Bases volatiles.	0.44	—	0.92	—



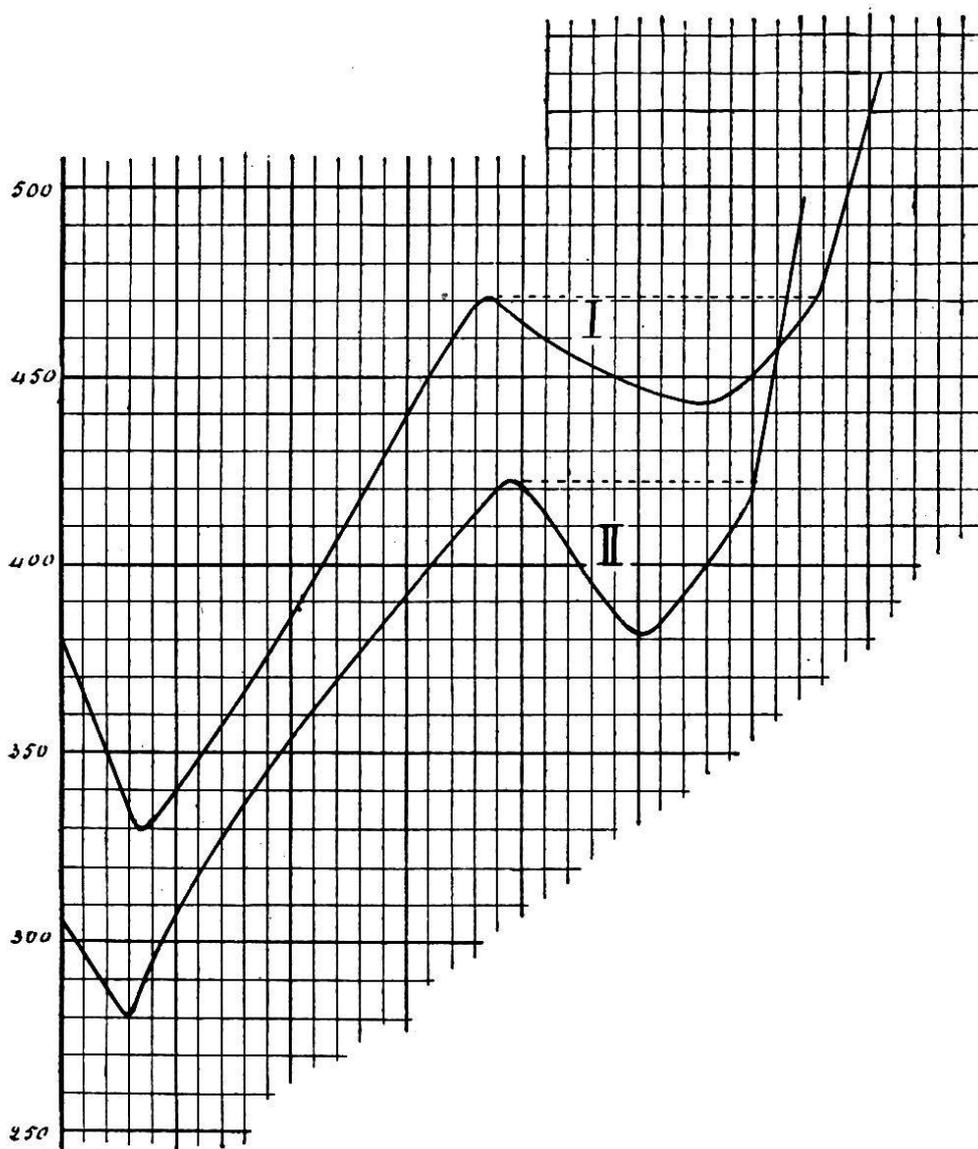
Vins rouges italiens 1908 (fig. 11).

	I. CASTELFARO (Piémont)		II. VALTELINE	
	Phys. Chim.	Chimique	Phys. - Chim	Chimique
Densité	0.9981	—	0.9952	—
Alcool	9.95	—	12.11	—
Acidité totale	8.65	—	8.62	—
Extrait à 100°	—	26.86	—	26.52
Cendres	2.28	2.42	2.19	2.08
Sulfates	0.35	—	0.31	—
Matières tannantes	6.84	—	9.3	—
Tannin	—	1.4	—	1.4
Glucose	—	1.8	—	1.8
Glycérine	—	4.0	—	3.74
Bases volatiles	0.61	—	0.43	—



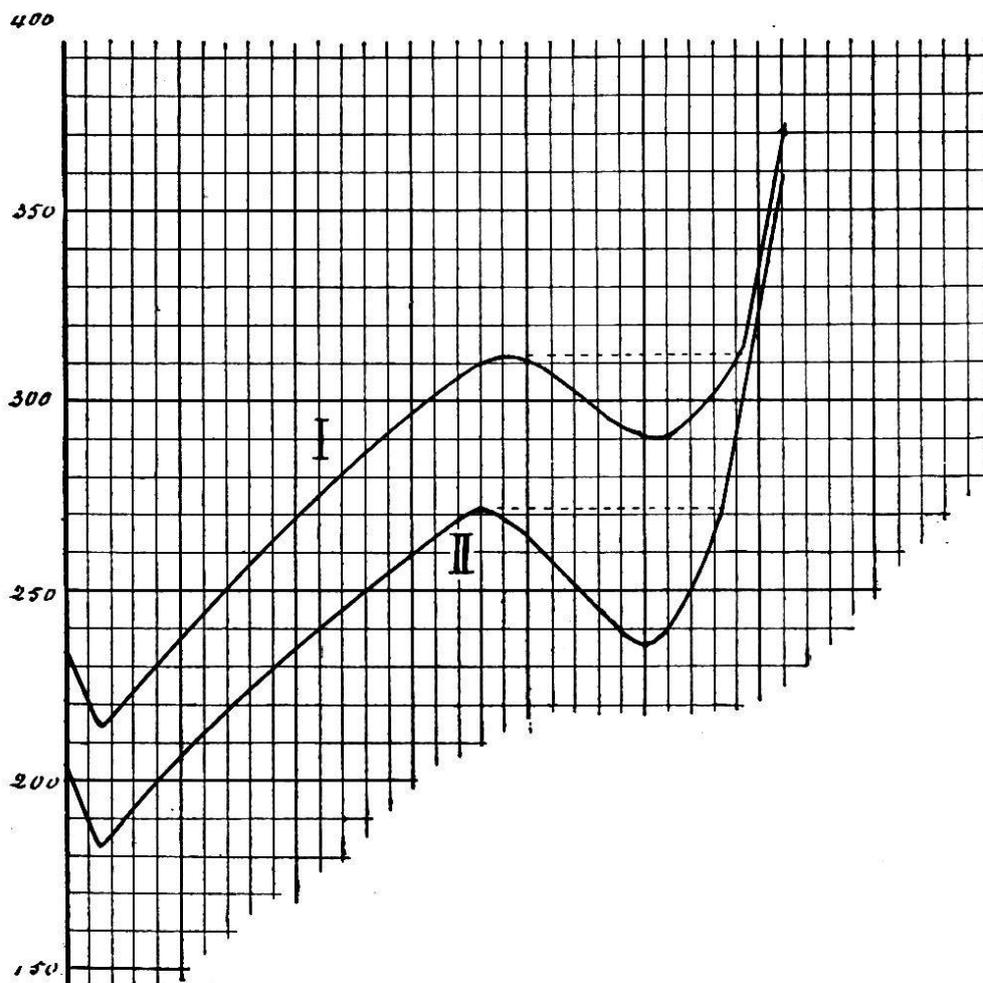
Vins rouges italiens 1908 (fig. 12).

	I. GALLIPOLI		II. SIENNE	
	Phys. - Chim	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9981	—	0.9951	—
Alcool.	14.35	—	11.20	—
Acidité totale	6.95	—	6.70	—
Extrait à 100°	—	41.02	—	23.10
Cendres	2.13	2.30	1.56	1.62
Sulfates	0.43	—	0.30	—
Matières tannantes	7.3	—	10.9	—
Tannin	—	1.25	—	1.5
Glucose	—	11.0	—	2.0
Bases volatiles.	—	—	1.25	—



Vins rouges grecs 1907 (fig. 13).

	I. Ste-MAURE		II. COUMI	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9965	—	0.9998	—
Alcool	12.16	—	12.00	—
Acidité totale	6.94	—	7.31	—
Extrait à 100°	—	29.60	—	38.34
Cendres	4.05	4.10	3.27	3.50
Sulfates	1.48	1.50	1.30	—
Matières tannantes	8.8	—	6.72	—
Tannin	—	1.5	—	4.73
Glucose	—	1.8	—	6.0
Glycérine	—	8.8	—	10.70
Bases volatiles	—	—	0.72	—

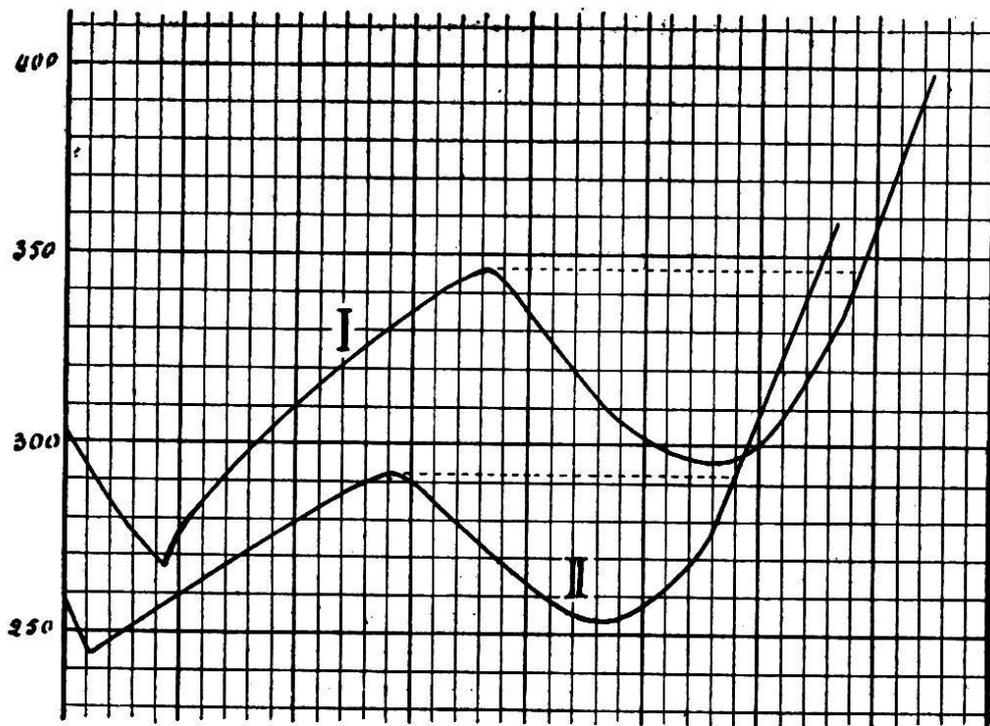


Vins blancs grecs (fig. 14).

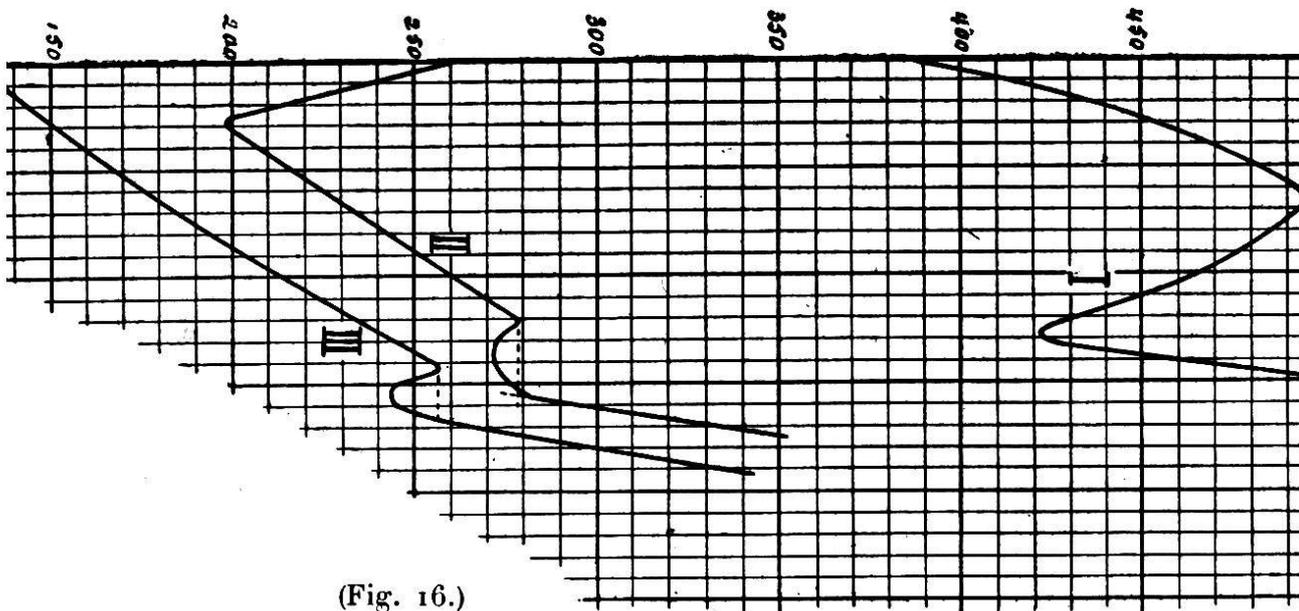
	I. MARATHON 1903		II. MARATHON 1904	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	0.9936	—	0.9910	—
Alcool.	14.7	—	15.8	—
Acidité totale	7.12	—	6.60	—
Extrait à 100°	—	31.02	—	29.16
Cendres	2.61	2.44	2.39	2.44
Sulfates	0.65	—	0.65	—
Matières tannantes	6.4	—	7.04	—
Tannin	—	0.24	—	0.22
Glucose	—	3.0	—	4.5
Glycérine	—	7.38	—	7.20
Bases volatiles.	1.10	—	1.41	—

Les courbes de neutralisation reproduites jusqu'ici concernent quelques vins naturels choisis parmi les plus caractéristiques pour chaque pays.

Les figures 15 et 16 contiennent les courbes de neutralisation de quelques vins de raisins secs et de marc de fabrication et provenance diverses. Les courbes I et II du graphique 15 se rapportent à deux vins de raisins secs grecs, les courbes I et II de la figure 16, à deux piquettes de fabrication vaudoise, tandis que la courbe III représente un vin artificiel de Morat. Ces produits sont tous caractérisés, soit par une courbe anormale, soit par un déficit de matières tannantes ou de bases volatiles.



(Fig. 15.)



(Fig. 16.)

Vins de raisins secs (fig. 15).

	I. Vin rouge fortement suspect.		II. SANTORIN (Grèce) blanc	
	Phys. - Chim.	Chimique	Phys. - Chim.	Chimique
Densité	—	—	0.9947	—
Alcool.	12.95	—	15.7	—
Acidité totale	6.82	—	5.25	—
Extrait à 100°	—	32.78	—	35.80
Cendres	3.31	3.45	3.05	2.90
Sulfates	2.00	—	0.52	—
Matières tannantes	10.2	—	9.6	—
Tannin	—	2.5	—	0.76
Glucose	—	5.0	—	9.0
Glycérine	—	—	—	6.0
Bases volatiles.	0.11	—	0.4	—

Observations. — I. Fortement suspect à la dégustation. Courbe anormale, déficit de bases volatiles, teint les électrodes. Normal à l'analyse chimique.

II. Vin pur de raisins secs, alcoolisé, courbe anormale, déficit de bases volatiles, rapport de matières tannantes à extrait réduit trop fort. — Normal à l'analyse chimique.

Vins artificiels (fig. 16).

	I. Piquette	II. Piquette plâtrée	III, Vin de raisins secs (Morat)
Acidité totale	2.44	4.50	5.30
Cendres	3.41	2.28	1.15
Sulfates	0.00	1.26	0.12
Matières tannantes	5.2	2.3	1.60
Bases volatiles	3.16	0.43	0.20

Observations : I. Trop de cendres, pas de sulfates, acidité trop faible, courbe anormale.

II. Déficit de matières tannantes et de bases volatiles.

III. Déficit de cendres, matières tannantes et de bases volatiles, courbe anormale.

Le cadre de ce journal ne permet pas la reproduction d'un plus grand nombre d'analyses, mais la discussion des

résultats se rapporte à l'ensemble des courbes et analyses que nous possédons.

On verra qu'il nous a été possible d'établir quelques conclusions fermes, tandis que d'autres généralités sont esquissées seulement.

Variation des matières tannantes.

Les limites extrêmes sont chez les vins blancs 2.6 à 7 gr. par litre et chez les rouges de 3.5 à 13 gr. Ces chiffres se rapportent à des vins de toutes provenances. On pourrait resserrer les limites en considérant les vins d'une région particulière. Ainsi chez les vins blancs vaudois la quantité de matières tannantes varie de 2.8 gr. à 5.6 gr. Pour les vins rouges italiens la limite inférieure est de 5.5 gr. Les matières tannantes sont donc un des éléments les plus variables du vin.

Il semble exister, chez les vins blancs, non cuvés, un rapport assez constant entre les matières tannantes et l'extrait réduit. Grâce à l'amabilité de M. le Dr Porchet, chimiste à la station viticole de Lausanne, nous avons pu déterminer les matières tannantes d'une quarantaine de vins vaudois 1907, dont l'analyse chimique avait été faite à la station viticole. On trouvera dans le tableau suivant le rapport $100 \times$ matières tannantes : extrait sec, c'est-à-dire le pour cent de matières tannantes contenues dans l'extrait sec réduit à 100°.

N° d'analyse (de la station viticole).	Extrait réduit à 100°, en gr.	Matières tannantes en gr.	% de matières tannantes dans l'extrait MT : E.
1	19.26	4.00	20.8
4	17.94	3.32	18.5
6 ^a	17.26	3.32	19.2
23 ^a	18.46	3.96	21.5
24	16.06	3.00	18.6
32	16.40	3.07	18.7
36	16.50	3.80	23.2
41	16.94	3.26	19.2
53	16.46	2.88	17.5
66 ^a	16.26	3.13	19.2
95	20.22	3.64	18.0
100 ^a	20.28	3.84	18.9
116	19.74	3.61	18.3
71	18.06	3.32	18.4
121	17.80	3.45	19.4
129	16.44	3.20	19.5
135	15.10	3.07	20.3
136	15.22	2.94	19.3
149	13.86	2.88	20.8
168	18.08	3.41	18.9
169	18.98	3.90	20.5
174 ^b	22.54	5.00	22.2
186	18.26	3.84	21.0
208	17.48	4.10	23.4
		Moyenne . .	19.8

Dans tous ces vins le % de matières tannantes dans l'extrait est très constant. Nous n'avons pas fait figurer dans le calcul de la moyenne six vins pour lesquels le rapport était trop éloigné de 19.8; ce sont les suivants :

N° d'analyse.	Extrait réduit à 100°.	Matières tannantes.	MT : E
15	18.54	4.80	25.9
18	18.36	5.63	30.7
52	17.48	(2.56)	14.6
94 ^c	15.62	4.16	26.6
157	18.50	5.00	27.0
219	17.20	4.41	25.7

Les renseignements que le rapport MT : E peut fournir sont les suivants :

MT : E trop faible *a)* le vin n'est pas un mélange des différentes pressées, il contient trop des premières pressées (écoulures) d'où déficit de matières tannantes, celles-ci étant toujours en excès dans les dernières pressées (troillus); *b)* le poids de l'extrait a été augmenté par addition de substances étrangères (vins sucrés par exemple).

MT : E trop fort *a)* le vin a cuvé un certain temps ou contient un excès des dernières pressées; *b)* le vin a été additionné de tannin.

Nos analyses ne sont pas assez nombreuses pour établir comment le rapport MT : E varie avec l'âge du vin; il semble augmenter. La moyenne 19.8 concerne des vins de 1907 qui ont été analysés en mai et juin 1908.

Chez les vins blancs étrangers le rapport est moins constant, bien qu'oscillant autour de la même moyenne, nos analyses sont du reste peu nombreuses.

No d'analyse.	Extrait réduit ¹		MT : E
	à 100°.	Matières tannantes.	
	1) Vins blancs français.		
128.77	15.7	4.00	25.5
1	23.88	3.44	14.2
130.186	17.45	3.55	20.4
	2) Vins blancs italiens.		
45.6b	17.00	3.39	20.0
63.1d	18.38	3.84	20.7
70.4e	16.10	2.6	16.2
87.61	24.58	3.8	15.5
88.61	20.25	4.5	22.2
	3) Vins blancs grecs.		
24.9	29.0	6.4	22.1
22.10	25.66	7.0	27.4
23.11	24.67	4.16	16.9
25.12	30.51	3.97	13.0

¹ On a retranché le glucose et les sulfates jusqu'à concurrence de 1 gr. par litre.

La comparaison du rapport $MT : E$ et de la différence extrait sec — somme des éléments fixes (voir p. 428) fournit un nouveau renseignement analytique. Un rapport trop faible et une différence trop grande ne peuvent exister simultanément que si le poids de l'extrait sec a été augmenté artificiellement.

Chez les vins rouges le rapport $MT : E$ est extrêmement variable; il dépend des mêmes causes qui influencent ce rapport chez les vins blancs et en plus de la durée du cuvage. Nous n'avons en général pas de renseignements sur la vinification des vins qui nous ont été remis, aussi ne pouvons-nous pas exprimer par des chiffres l'influence de la durée de cuvage sur la teneur en matières tannantes. Elle est cependant certaine. Ce sont des vins ayant longtemps cuvé ou de deuxième et troisième pressée qui nous ont donné les rapports $MT : E$ les plus forts, atteignant 40 et même 50 %.

Variation de la courbe de neutralisation.

a) Partie BC de la courbe. Les variations qu'on observe d'un vin à l'autre consistent surtout dans l'inclinaison moyenne et, à un moindre degré, dans les courbures plus ou moins accentuées qu'un examen attentif décèle. Certaines parties sont légèrement concaves ou convexes par rapport à l'axe des cm^3 de baryte; la dernière partie, soit celle qui aboutit à C, est toujours concave par rapport à cet axe.

L'échelle des graphiques d'analyse reproduite dans ce mémoire est un peu petite pour qu'on voie nettement les inflexions de la courbe dans le voisinage de B (voir cependant fig. 10, 13); elles se remarquent mieux sur les graphiques originaux.

La théorie permet d'expliquer les petites inflexions dans le voisinage de B; elles sont dues à l'acidité réelle du vin

(concentration des ions H) et à la nature des sels qu'il contient. Nous ne donnons pas ici ces démonstrations, d'un intérêt plus théorique que pratique, car il faut déjà une grande habitude de la méthode pour constater seulement l'existence de ces inflexions. On ne peut songer dans ces conditions à en faire un élément d'appréciation.

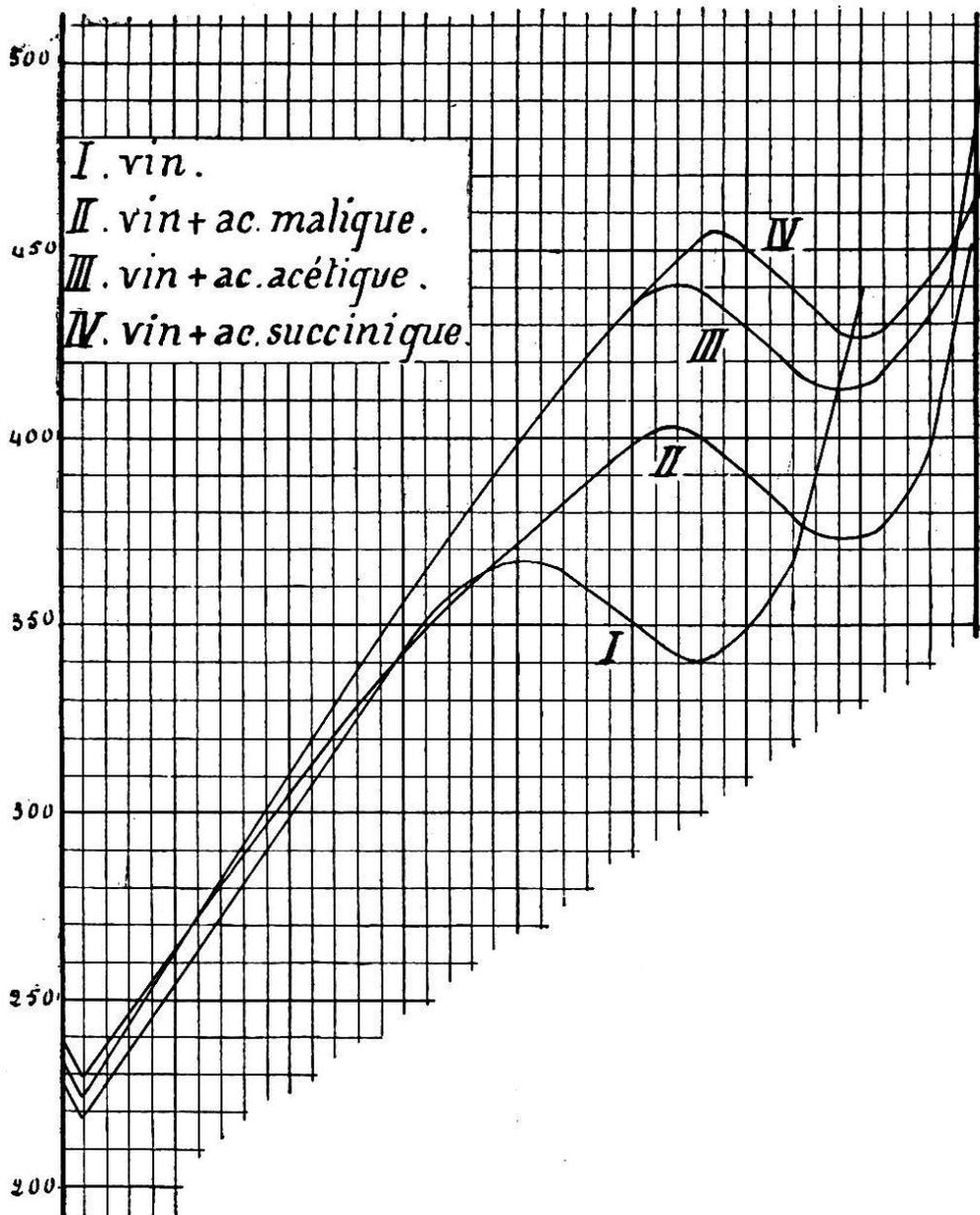
Faisons donc abstraction des petites inflexions au début de la courbe BC pour considérer son inclinaison moyenne. Cela est d'autant plus facile qu'en réalité BC s'écarte très peu d'une droite, sauf dans le voisinage du point C. Comme on le remarque d'emblée à l'examen des graphiques d'analyse, l'angle que fait BC avec une parallèle à l'axe des cm^3 de baryte est assez variable. Il oscille, chez les vins naturels, de 40° à 64° . Le coefficient angulaire de BC, dx/dc , soit l'augmentation de conductibilité due à l'addition d'un cm^3 de baryte, varie donc de 5 à 13.

La théorie fait prévoir que l'inclinaison moyenne doit dépendre de la viscosité du vin. Nous avons établi ailleurs¹ qu'en faisant varier artificiellement la viscosité η d'un vin sans modifier les électrolytes qui y sont contenus, la conductivité κ varie en proportion inverse, soit $\kappa\eta = \text{constante}$.

Le coefficient angulaire dx/dc variera donc, lui aussi, en proportion inverse de la viscosité. Nous avons établi encore que la viscosité du vin dépend en première ligne de la quantité d'alcool qu'il contient. L'influence des autres éléments du vin (acides, glycérine, matières tannantes, etc.) sur la viscosité est presque négligeable en comparaison. Il en résulte que l'inclinaison de BC devrait être une mesure de la teneur a d'un vin en alcool, soit $dx/dc = f(a)$. Moins un vin contiendra d'alcool plus la partie BC sera montante. C'est bien ce qu'on observe dans la généralité des cas (comparer les inclinaisons dans les fig. 6, 7, 10, 14, avec les teneurs en alcool).

¹ *J. suisse de Chimie*, 1909, p. 402.

Après avoir établi la nature de la fonction $f(a)$, ce qui n'offrait pas de difficultés, nous avons dû reconnaître que des facteurs autres que la seule viscosité influencent l'inclinaison de BC. Ces facteurs imprévus sont l'acide tartrique et quelquefois les matières tannantes en équilibre instable.



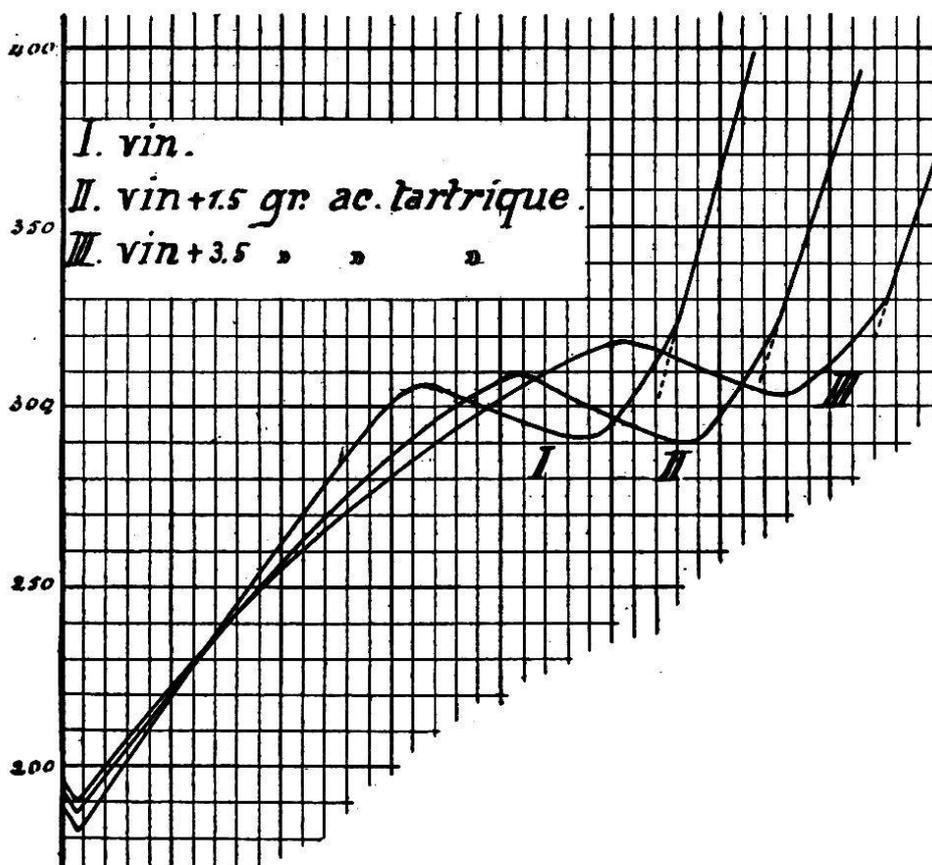
(Fig. 17.)

La courbe de neutralisation de l'acide tartrique par la baryte est très différente des courbes de neutralisation des autres acides du vin. La fig. 17 représente les courbes de

neutralisation d'un vin, additionné d'acides acétique ou succinique. L'allure de la courbe n'est pas modifiée par ces acides; OC est seulement augmenté de la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide.

La fig. 18 représente la courbe de neutralisation d'un autre vin additionné de quantités croissantes d'acide tartrique. L'inclinaison de BC est ici modifiée, surtout dans la dernière partie de la courbe.

L'acide malique (fig. 17, II) provoque aussi une légère inclinaison de BC, mais beaucoup moins accentuée.



(Fig. 18.)

L'interprétation la plus simple de ces expériences est d'admettre que le tartrate de baryum passe progressivement de l'état cristalloïdal à l'état colloïdal, au fur et à mesure que la concentration des ions H diminue par la neutralisation. Plusieurs observations conduisent à cette hypothèse, surtout celles ayant trait à la solubilité du tartrate

de baryum. En milieu acide, ce sel est soluble; en milieu alcalin, il est insoluble; en milieu neutre, sa solubilité est mal définie. Les valeurs indiquées par divers auteurs sont absolument différentes. Ces caractères sont bien ceux d'un gel.

Nous développerons ces considérations dans une publication consacrée au dosage des acides tartrique et malique; il nous suffit pour le moment de poser comme un fait expérimental que : toutes choses égales, la partie BC de la courbe de neutralisation des vins est d'autant plus inclinée vers l'axe des cm^3 de baryte que le vin contient davantage d'acide tartrique.

Il n'est pas impossible que la mesure de l'inclinaison de BC fournisse un dosage exact de l'acide tartrique dans les vins. D'après la teneur en alcool ou la viscosité du vin, on calcule l'inclinaison que prendrait BC s'il n'y avait pas d'acide tartrique. La différence entre cet angle et l'angle observé est une fonction de la teneur du vin en acide tartrique. Nous serons prochainement fixés sur la précision que donne cette nouvelle méthode de dosage.

Un élément qui influence quelquefois l'inclinaison de BC est enfin la présence de matières tannantes peu stables. Certains vins teignent les électrodes platinées dont la résistance électrique est alors augmentée en proportion telle que cela fausse la mesure des conductibilités du vin. La courbe de neutralisation est aplatie et présente l'allure de la fig. 15, courbe II.

Les seuls vins qui jusqu'à présent ont offert ces caractères sont des vins de raisins secs ou des vins du Midi très suspects. Cela conduit à admettre que, dans ces vins, les matières tannantes sont en suspension moins fixe — ou, ce qui est équivalent, en équilibre moins stable — et fournissent un nouveau caractère analytique auquel nous attachons beaucoup d'importance.

2) Partie CDE de la courbe.

Pour cette partie de la courbe de neutralisation on ne

peut pas faire état de petites différences d'inclinaison ou de forme, comme c'est le cas pour la partie BC.

Jusqu'au point C la conductivité ne varie pas avec le temps, les déterminations de contrôle fournissent des courbes qui se superposent toujours exactement. A partir de C il y a formation progressive du flocculat et adsorption de la baryte et des sels. Ces réactions ne sont pas instantanées, aussi la conductibilité varie-t-elle avec le temps, le mode d'agitation, etc. Deux observateurs n'obtiennent jamais des courbes exactement pareilles; seule la longueur CH n'est pas influencée par les conditions de l'expérience. Un observateur ayant l'habitude de la méthode et opérant toujours dans les mêmes conditions arrive cependant à fixer assez exactement la partie CDE pour qu'il puisse différencier deux vins très voisins. Il obtient par là les renseignements qu'on pourrait comparer à ceux que fournit la dégustation. Ce sont des éléments d'appréciation dont on ne peut pas faire état dans un rapport d'analyse, mais qui guident le chimiste et lui suggèrent souvent le dosage à faire.

Il y a cependant un cas où la partie CDE de la courbe est si caractéristique qu'il est impossible de ne pas en tenir compte; c'est celui représenté dans la fig. 16 (courbe 1). A partir de C la courbe descend brusquement; les points D et H se confondent presque; la droite DE commence lorsque la conductivité est bien inférieure à celle au point C.

Cette allure de la courbe est si particulière qu'elle ne peut pas échapper, quelles que soient les conditions de l'expérience; nous ne l'avons observée, jusqu'ici, que chez des vins de marc.

Résumé.

A. La méthode d'analyse des vins qui consiste à établir la courbe de neutralisation (conductivité, cm^3 de baryte) fournit les dosages suivants :

1° et 2° sulfates et acidité totale, avec plus de précision que par les méthodes actuelles ;

3° cendres ;

4° matières tannantes.

Pour obtenir les trois premiers dosages par voie chimique, en se contentant de l'essai qualitatif des sulfates, il faut plus de temps que par la méthode des conductivités (20-25 minutes). Cette dernière méthode serait à préférer à ce seul point de vue.

B. Les nouveaux éléments d'appréciation que fournit la courbe de neutralisation sont :

1° les matières tannantes ;

2° la différence extrait sec — somme des acides fixes + glycérine + glucose + cendres + matières tannantes ;

3° le rapport matières tannantes : extrait sec ;

4° l'allure de la courbe de neutralisation, caractéristique pour les vins de marc et quelques vins de raisins secs.

C. On peut espérer obtenir le dosage exact de l'acide tartrique à partir de l'inclinaison de la première partie de la courbe de neutralisation.

Lausanne, juillet 1909.

*Laboratoire de chimie-physique
de l'Université.*
