

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 1 (1910)

Heft: 4

Artikel: Sur le dosage de l'alcool dans les vins par la méthode des températures critiques de dissolution

Autor: Duperthuis, H. / Philippe, E.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983230>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

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

Sur le dosage de l'alcool dans les vins par la méthode des températures critiques de dissolution.¹⁾

Travail exécuté au laboratoire du Service sanitaire fédéral

par

H. DUPERTHUIS et E. PHILIPPE.

Malgré les nombreuses recherches qui ont été faites pour doser avec rapidité et précision l'alcool dans les vins, il n'existe pas encore de méthode réunissant à la fois ces deux avantages.

Les procédés pour le dosage de l'alcool basés sur des réactions chimiques sont peu nombreux et n'ont pas reçu d'application directe dans l'analyse des vins. Nous ne mentionnerons donc que pour mémoire la méthode de *Br. Röse*²⁾, consistant à oxyder l'alcool au moyen du permanganate de potassium et d'acide sulfurique, la méthode de *E. Martin*³⁾, basée sur la transformation de l'alcool éthylique en acide acétique, en employant le bichromate de potassium en milieu sulfurique, et enfin la méthode de *S. Burgarsky*⁴⁾, basée également sur l'oxydation de l'alcool au moyen du brome.

Les méthodes de dosage de l'alcool dans les vins se ramènent toutes à la détermination des constantes physiques des mélanges d'eau et d'alcool ; le résumé concernant les diverses méthodes proposées que l'on trouve dans le livre de *König*⁵⁾ et dans d'autres ouvrages, nous dispense de les citer ici.

Dans un travail, paru en 1907 dans le Journal suisse de chimie et de pharmacie, MM. *Duboux et Dutoit* proposent pour le dosage de l'alcool une nouvelle méthode, basée sur l'emploi des températures critiques de dissolution.⁶⁾

Sans vouloir nous étendre sur l'étude théorique des T C D qui a fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels nous ne citerons que celui de *Timmermans*⁷⁾, car il contient à la fois un excellent résumé et une bibliographie complète des travaux se rattachant à cette question ; nous rappelleront que l'on appelle T C D, la température à laquelle deux liquides partiellement solubles se dissolvent complètement l'un dans l'autre ; nous rappellerons également que si l'on ajoute à un mélange de deux corps par-

¹⁾ Voir les publications de MM. *Duboux et Dutoit* dans le Journal suisse de chimie et de pharmacie 1907, page 753 et dans les Annales de chimie analytique 1908, page 4.

²⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1888.

³⁾ Annales de Chimie analytique 1903.

⁴⁾ Chemiker Zeitung 1904.

⁵⁾ *König*, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, I, III, 1^{re} partie, intitulée : Allgemeine Untersuchungsverfahren, page 524 à 528.

⁶⁾ Dans la suite de notre travail, nous indiquerons l'expression « température critique de dissolution » par les lettres T C D.

⁷⁾ *Timmermans*, Kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen. Zeitschrift für physikalische Chemie 1907.

tiellement solubles un troisième soluble dans les deux premiers, on augmente leur solubilité réciproque et par conséquent on abaisse leur T C D.

Dans quelques cas, en maintenant constante la proportion de l'un de ces corps et en faisant varier celle des deux autres, la T C D varie proportionnellement avec la concentration.

« Le problème que MM. *Duboux et Dutoit* se sont appliqués à résoudre¹⁾ « consistait à trouver un liquide peu soluble dans l'eau, mais miscible à « l'alcool, dont le mélange avec des solutions alcooliques obtenues par dis- « tillation du vin donne une température critique de dissolution voisine de « la température ordinaire et variant proportionnellement à la concentra- « tion de l'alcool.

Dans le présent travail nous avons étudié si au point de vue de la rapidité et de la précision cette méthode présentait un avantage réel sur la méthode officielle actuellement en usage dans les laboratoires et pouvait être appelée à la remplacer.

Le principe de la méthode consiste à déterminer la T C D du liquide à analyser avec une liqueur donnée (A) et de rechercher sur un graphique, construit pour cette liqueur A, la teneur en alcool correspondant à la T C D observée.

L'appareil pour la détermination des T C D se compose d'une éprouvette en verre mince de 3 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur, fermée par un bouchon de liège percé de deux trous, l'un destiné à fixer un petit thermomètre dont la tige est graduée de 20° à 50°, chaque degré étant lui-même divisé en $\frac{1}{5}$; le deuxième trou livrant passage à un petit agitateur de verre.

La liqueur A est formée d'un mélange de 5 volumes d'aniline pure et 3 volumes d'alcool absolu ; on peut préparer 2 ou 3 litres de cette liqueur, car elle se conserve très bien.

Pour construire le graphique on prépare 4 solutions aqueuses d'alcool contenant approximativement 6 %, 8 %, 10 %, 13 % d'alcool en volume, puis on détermine avec soin leur teneur exacte en alcool par la méthode habituelle des densités avec un picnomètre.

On détermine ensuite les T C D de ces solutions avec la liqueur A de la façon suivante : On introduit dans l'éprouvette 10 cm³ du liquide alcoolique et 15 cm³ du liquide A, on bouche l'éprouvette et on chauffe au bain-marie en agitant continuellement, le liquide trouble s'éclaircit ; on retire alors l'éprouvette et on continue d'agiter ; la température baisse peu à peu jusqu'au moment où le liquide clair se trouble subitement, la température reste alors constante un certain temps, on note cette température (T C D) au dixième de degré, chose facile, le thermomètre portant une graduation en $\frac{1}{5}$. On effectue la même opération avec les 4 solutions alcooliques. Il

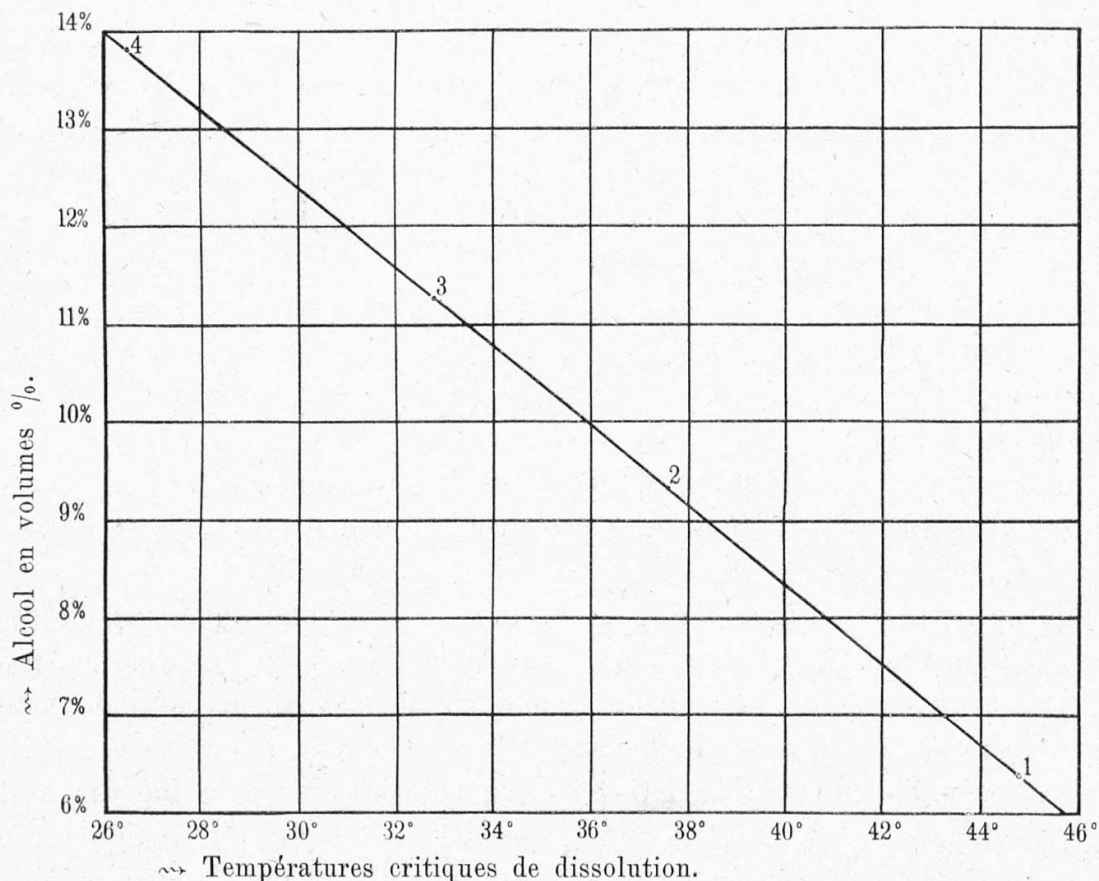
¹⁾ Loc. cit.

est préférable au début de répéter chacune des opérations deux ou trois fois pour s'assurer que l'on n'a pas commis d'erreur en notant la T C D. On peut aussi déterminer la T C D en chauffant le mélange au bain-marie et en notant la température à laquelle le liquide trouble s'éclaircit, mais ce processus plus difficile à suivre que le précédent demande de la part de l'opérateur une certaine pratique.

Voici à titre d'exemple les valeurs obtenues pour les 4 solutions d'eau et d'alcool :

	I	II	III	IV
Teneur en alcool déterminée avec un picnomètre	6.41 %	9.28 %	11.23 %	13.8 %
Températures critiques de dissolution	44.65 °	37.6 °	32.8 °	26.4 °

En portant les % d'alcool en ordonnées et les T C D en abscisses, on obtient le graphique suivant :



La ligne qui joint les points 1, 2, 3, 4 est une droite parfaite, si les densités et les T C D des diverses solutions ont été déterminées exactement. Pour doser l'alcool dans une solution alcoolique avec une précision égale à celle que fournit la méthode des densités, il suffit maintenant de déterminer la T C D de 10 cm³ de cette solution avec 15 cm³ de la liqueur A et de rechercher sur le graphique la teneur en alcool correspondant à la température observée.

Dosage de l'alcool dans les vins. Pour doser l'alcool par la méthode des T C D, on distille d'abord le vin en se conformant aux prescriptions suivantes données dans le Manuel suisse des denrées alimentaires : on mesure à la température ordinaire 100 cm³ de vin dans un ballon jaugé, puis on verse ce vin dans un ballon à distiller, on rince le ballon avec un peu d'eau et on recueille le distillat dans le même ballon ; lorsque les $\frac{3}{4}$ du vin ont distillé, on arrête l'opération et on complète à 100 cm³, après avoir laissé le ballon et son contenu prendre la température de l'air ambiant. On détermine ensuite la T C D de 10 cm³ de ce distillat avec 15 cm³ de la liqueur A, et on cherche sur le graphique la teneur en alcool.

Après avoir dosé l'alcool dans une série de vin par cette méthode et par celle des densités, nous avons remarqué que les valeurs obtenues par les T C D étaient en général trop fortes ; nous avons alors recherché quels étaient les corps qui par leur présence dans le distillat provoquaient cette différence entre les deux méthodes.

Le distillat d'un vin renferme outre l'eau et l'alcool, des traces d'éthers et des acides volatils, ces derniers souvent en forte proportion. Pour éli-

Tableau n° 1.

N ^o	Désignation	Couleur	Alcool en volume ‰ Avant la neutralisation			Alcool en volume ‰ Après la neutralisation			Différence entre les valeurs		Acides volatils en ‰
			Pieno- mètre	T C D	Différence	Pieno- mètre	T C D	Différence	Pieno- mètre	T C D	
1	Steckborn 1909 . . .	Blanc	4.84	4.84	± 0.00	4.93	4.84	- 0.09	+ 0.09	± 0.00	0.168
2	Niederneunforn 1909 .	Blanc	6.79	6.92	+ 0.13	6.79	6.76	- 0.03	± 0.00	- 0.16	0.168
3	Herdern 1909 . . .	Rouge	8.19	8.30	+ 0.11	8.23	8.18	- 0.05	+ 0.04	- 0.12	0.168
4	Bachtobler Auslese 1909	Rouge	9.66	9.70	+ 0.04	9.70	9.75	+ 0.05	+ 0.04	+ 0.05	0.186
5	Zehnder Hüttwilten 1909	Rouge	8.19	8.38	+ 0.19	8.23	8.22	- 0.01	+ 0.04	- 0.16	0.210
6	Berlingen 1909 . . .	Blanc	5.70	5.66	- 0.04	5.70	5.66	- 0.04	± 0.00	± 0.00	0.264
7	Hüttwilten Zehnder 1908	Rouge	9.36	9.50	+ 0.14	9.40	9.36	- 0.04	+ 0.04	- 0.14	0.288
8	Karthäuser 1909 . . .	Rouge	9.74	9.87	+ 0.13	9.72	9.70	- 0.02	- 0.02	- 0.17	0.300
9	Ottoberger 1909 . . .	Rouge	9.00	9.20	+ 0.20	9.08	9.12	+ 0.04	+ 0.08	- 0.08	0.336
10	Coupage	Rouge	9.91	10.18	+ 0.27	10.00	10.04	+ 0.04	+ 0.09	- 0.14	0.370
11	Lavaux 1908	Blanc	9.66	9.90	+ 0.24	9.75	9.85	+ 0.10	+ 0.09	- 0.05	0.400
12	Rosé n° 196	Rosé	8.07	8.06	- 0.01	8.13	8.06	- 0.07	+ 0.06	± 0.00	0.420
13	Niederneunforn	Blanc	6.86	7.20	+ 0.34	6.99	6.92	- 0.07	+ 0.13	- 0.28	0.444
14	Chusclan 1908	Rosé	10.26	10.42	+ 0.16	10.26	10.24	- 0.02	± 0.00	- 0.18	0.636
15	Coupage	Rouge	11.18	11.56	+ 0.38	11.32	11.40	+ 0.08	+ 0.14	- 0.16	0.640
16	Tavel Manissy 1908 . .	Rosé	11.41	11.72	+ 0.31	11.59	11.62	+ 0.03	+ 0.18	- 0.11	0.660
17	Salenstein 1908	Rouge	7.95	8.02	+ 0.07	7.99	7.94	- 0.05	+ 0.04	- 0.12	0.690
18	Sansevero	Blanc	10.43	10.68	+ 0.25	10.52	10.52	± 0.00	+ 0.09	- 0.16	0.720
19	Roussillon	Rouge	11.86	12.51	+ 0.65	12.05	12.00	- 0.05	+ 0.19	- 0.51	0.720
20	Coupage n° 7	Blanc	9.74	9.87	+ 0.13	9.87	9.78	- 0.09	+ 0.13	- 0.09	0.760
21	Coupage n° 5	Rouge	11.23	11.45	+ 0.22	11.37	11.34	- 0.03	+ 0.14	- 0.11	0.850
22	Coupage n° 3	Rouge	10.70	11.08	+ 0.38	10.92	10.92	± 0.00	+ 0.22	- 0.16	0.910
23	Alicante	Rouge	12.78	13.20	+ 0.42	13.03	13.00	- 0.03	+ 0.25	- 0.20	0.960

miner ces acides volatils, nous avons neutralisé le vin avant la distillation au moyen de soude caustique normale.

Le tableau n° 1 contient les valeurs trouvées pour l'alcool d'après les deux méthodes dans des distillats de vins non neutralisés et dans les distillats des mêmes vins neutralisés, ainsi que les différences entre les deux dosages par les densités et par les T C D, enfin la dernière colonne renferme l'acidité volatile des vins exprimée en acide acétique.

En examinant ce tableau, nous voyons que dans les distillats de vins non neutralisés au préalable les différences oscillent entre 0 et 0.4 et que même en retranchant 0.1 aux valeurs obtenues par les T C D, ainsi que l'indiquent MM. *Duboux et Dutoit*, les résultats ne seraient satisfaisants que dans les 50 % des cas. Par contre, si on neutralise le vin avant la distillation, les différences entre les deux méthodes sont négligeables et rentrent dans les limites des erreurs d'expérience. On voit aussi que les différences entre les deux méthodes de dosage ne sont pas proportionnelles à la quantité d'acides volatils ; ceci s'explique facilement, la quantité d'acides volatils qui passent dans le distillat dépendant de la vitesse avec laquelle on conduit l'opération et de la nature de ces acides.

Dans le tableau ci-dessous nous avons réuni les valeurs obtenues pour quelques vins dont l'acidité volatile est supérieure à 1 ‰.

Tableau n° 2.

N ^o	Désignation	Couleur	Alcool en volume ‰ Avant la neutralisation			Alcool en volume ‰ Après la neutralisation			Différence entre les valeurs		Acidité volatile en ‰
			Picno- mètre	T C D	Différence	Picno- mètre	T C D	Différence	du Picno- mètre	de la T C D	
1	Coupage n° 12 . . .	Rouge	9.70	10.24	+ 0.54	9.91	9.87	- 0.04	+ 0.21	- 0.37	1.00
2	Bourgogne	Rouge	10.96	11.30	+ 0.34	11.23	11.18	- 0.05	+ 0.27	- 0.12	1.01
3	Coupage n° 4 . . .	Rouge	11.41	11.61	+ 0.20	11.46	11.40	- 0.06	+ 0.05	- 0.21	1.05
4	Coupage n° 8 . . .	Rouge	8.73	9.28	+ 0.55	9.06	9.00	- 0.06	+ 0.33	- 0.28	1.29
5	Niederneunforn 1909 .	Rouge	7.50	7.86	+ 0.36	7.46	7.48	+ 0.02	- 0.04	- 0.38	1.32
6	Priorato	Rouge	14.29	14.82	+ 0.53	14.54	14.46	- 0.08	+ 0.25	- 0.36	1.39
7	Rosé français . . .	Rosé	10.61	11.50	+ 0.89	10.88	10.93	+ 0.05	+ 0.27	- 0.57	2.20
8	Coupage n° 11 . . .	Rouge	11.68	12.32	+ 0.64	11.95	11.92	- 0.03	+ 0.27	- 0.40	2.27
9	Coupage n° 10 . . .	Rouge	8.60	9.36	+ 0.76	8.81	8.80	- 0.01	+ 0.21	- 0.56	2.46
10	Coupage n° 6 . . .	Blanc	7.99	8.79	+ 0.80	8.15	8.14	- 0.01	- 0.01	- 0.65	2.74
11	Coupage n° 9 . . .	Rouge	7.58	8.54	+ 0.96	7.82	7.78	- 0.04	+ 0.24	- 0.76	3.61

Ce tableau montre encore mieux que le précédent la nécessité de neutraliser le vin avant la distillation. Lorsque le distillat contient une forte proportion d'acides volatils, nous voyons que non seulement les valeurs obtenues pour l'alcool par les T C D sont trop fortes, mais que la densité du distillat est changée ; dans certains cas la quantité d'alcool déterminée au picnomètre peut être de 0,3 trop faible.

Résumé.

Le dosage de l'alcool par les T C D, si on opère sur un distillat de vin neutralisé au préalable, est aussi exact que celui que fournit la méthode des densités ; il suffit d'observer les précautions suivantes : opérer avec une éprouvette bien sèche et un thermomètre sensible, employer toujours la même pipette de 15 cm³ pour mesurer le mélange aniline-alcool, dans ce cas il est inutile de la nettoyer après l'emploi ; avoir soin de tenir soigneusement bouché le flacon contenant la liqueur A pour éviter l'évaporation de l'alcool. On emploiera aussi toujours la même pipette de 10 cm³ pour le distillat.

Cette méthode, si on dispose d'une série d'éprouvettes, convient particulièrement pour les laboratoires où l'on effectue des dosages d'alcool en série. On peut porter en ordonnée sur le graphique non seulement les % d'alcool, mais aussi les densités, nécessaires pour le calcul de l'extrait par voie indirecte.

Nous n'avons pas parlé du mélange nitrobenzène-alcool dont MM. *Duboux et Dutoit* recommandent l'emploi parallèlement au mélange aniline-alcool ; les dosages avec ce liquide sont plus délicats et sont inférieurs comme précision à la première liqueur indiquée par ces auteurs.

Ueber den Nachweis von Borsäure in Konservierungsmitteln.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.)

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

Bei der qualitativen Untersuchung von Konservierungsmitteln kann es vorkommen, dass die bekannte Reaktion auf Borsäure — Versetzen mit Alkohol und Schwefelsäure, Entzündung des Alkohols und Beobachtung des Flammensaumes — versagt. Die grüne Färbung kann trotz Anwesenheit von Borsäure ausbleiben, wenn Stoffe zugegen sind, welche mit der zugeetzten Schwefelsäure Gase entwickeln oder eine leuchtende Flamme erzeugen. Eine solche doppelte Wirkung übt Zucker aus. Salpeter schadet durch die Bildung nitroser Gase, Kochsalz in geringerer Masse durch diejenige von Salzsäure.

In einem Falle lag ein Konservierungsmittel vor, welches neben viel Zucker, Salpeter und Kochsalz eine geringe Menge Borax enthielt. Die Probe auf Borsäure wurde in der Dunkelkammer mehrmals wiederholt. Das erste Mal war ein momentanes Aufflackern eines kleinen, grünen Flammensaumes zu beobachten, in den übrigen Fällen wurde keine grüne Färbung festgestellt. Die Reaktion mit Curcuma versagte.

Es gelingt nun durch einen kleinen Kunstgriff, der sich auf die Schwerlöslichkeit der Borsäure in verdünnter Salzsäure und ihre Leichtlöslichkeit