

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 29 (1938)

**Heft:** 1-2

**Artikel:** Dosage rapide de minimes quantités de fer dans les moûts, vins et cidres

**Autor:** Capt, E. / Faes, H. / Benvegnin, L.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983346>

### **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:** 02.02.2025

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

### Résumé.

Nous avons décrit une méthode simple de dosage de l'acide carbonique des vins courants. Au moyen d'un appareillage rudimentaire, on peut obtenir sans difficulté des résultats pratiquement très satisfaisants et dont la précision est pour le moins égale à celle de la majorité des méthodes de dosage des autres éléments du vin.

Appliquée systématiquement à un grand nombre de vins de nos vignobles, cette méthode nous a permis d'obtenir une série de résultats qui peuvent offrir un intérêt statistique. Nous avons constaté des teneurs en  $\text{CO}_2$  comprises entre 0,37 et 2,23 g par l.

### Dosage rapide de minimes quantités de fer dans les moûts, vins et cidres.

Par E. CAPT, ingénieur-chimiste

à la Station fédérale d'essais viticoles et arboricoles, à Lausanne.

Directeur: Dr. H. Faes.

Chef de la Division de Chimie et Bactériologie: L. Benvegnin.

Nous avons fréquemment été appelé à déterminer avec une grande exactitude les quantités de fer contenues dans des moûts et des vins, ainsi que dans certains sous-produits de la vinification.

Rapides, faciles à exécuter même par un personnel n'ayant qu'une instruction chimique très limitée, les dosages colorimétriques en vigueur dans la plupart des laboratoires d'œnologie peuvent sans doute rendre de réels services, notamment en ce qui concerne le diagnostic extemporané de la casse blanche.

Toutefois, la vérification minutieuse de ces procédés permet de constater que leur précision laisse trop souvent à désirer: des applications scrupuleuses à des vins provenant de moûts normaux convenablement vinifiés nous ont maintes fois révélé des erreurs relatives s'élevant à 20—25%.

Par ailleurs, en consultant méthodiquement l'abondante littérature publiée à ce sujet, on acquiert la conviction que le problème de la détermination colorimétrique rigoureuse de traces de fer dans les vins est loin d'être définitivement résolu.

Les objections portent tantôt sur l'incertitude inhérente à toute appréciation colorimétrique, tantôt sur l'instabilité des composés colorés obtenus, sur la variation de l'intensité de la coloration avec le temps, la concentration des réactifs et l'acidité, sur les perturbations apportées par la présence de certaines substances étrangères, aussi bien que sur la difficulté — bien connue de tous les chimistes analystes — d'improviser des étalons de tonalité comparable à celle des échantillons à examiner.

De nombreux manuels d'œnologie renvoient le praticien désireux d'obtenir des résultats plus rigoureux aux traités classiques de chimie analytique. Nous avons pu nous assurer que l'extension des méthodes générales

de séparation à ce cas particulier était excessivement laborieuse en raison de l'infime concentration de l'élément à doser — de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  — et de la présence constante du manganèse, de l'aluminium, de l'acide phosphorique et, dans une mesure moindre, du cuivre et du zinc. Au surplus, le fer, après calcination de l'extrait, ne constitue qu'une minime fraction de la masse totale des cendres dans lesquelles il se trouve noyé.

Dans ces circonstances, force nous était de recourir à une réaction spécifique du métal qui nous intéressait, permettant son dosage en présence de tous les éléments susceptibles de se trouver en proportions quelconques dans les moûts et vins.

Le procédé iodométrique bien connu, dû à *Ripper*, peut prêter matière à quelques critiques. Dans ses grandes lignes, il consiste à traiter le fer des cendres — préalablement oxydé — par l'iodure de potassium en milieu acide et à doser l'iode déplacé par une liqueur d'hyposulfite. En partant d'une prise d'échantillon de  $200 \text{ cm}^3$  de vin,  $1 \text{ cm}^3$  d'hyposulfite 0,01 n correspond alors à  $2,79 \text{ mg}$  de fer par litre. Le dosage exact du fer par ce procédé nécessite des précautions très spéciales. De plus, la méthode manque de sensibilité, car le terme précis de la décoloration de l'iodure d'amidon est difficile à apprécier. Dans ces circonstances, un opérateur habile peut encore facilement commettre une erreur absolue de  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  0,01 n correspondant à  $\pm 0,3 \text{ mg}$  de substance à titrer, de sorte que la teneur d'un vin contenant une dose encore normale de fer — voisine de  $3 \text{ mg}$  par litre par exemple — serait donnée avec une approximation de  $\frac{0,6}{3} = 20\%$ .

Un autre inconvénient de cette méthode est d'exiger, pour des déterminations exactes, une prise d'échantillon assez considérable; de ce chef la calcination est longue et laborieuse et, bien que par cet artifice la quantité absolue de fer à titrer soit augmentée, la proportion des autres matières minérales s'accroît dans la même mesure.

Les essais d'application de techniques basées sur la titration du fer — préalablement amené à l'état bivalent par les procédés usuels — au moyen de permanganate ne furent guère plus encourageants. Les conditions d'une réduction quantitative et absolument sélective sont difficiles à établir. Objection plus grave, la titration finale ne donne pas des résultats bien nets, car si l'on ne veut pas procéder sur des prises d'échantillons trop considérables, il est nécessaire de faire appel sinon à une solution 0,005 n du moins à une solution 0,01 n. Or, la coloration propre du permanganate est à peine visible pour  $0,1 \text{ cm}^3$  0,01 n dans  $50 \text{ cm}^3$  de liquide, au cas très favorable où l'on travaille en milieu parfaitement incolore. Le virage, il est vrai, peut être rendu plus sensible en tirant parti de certains indicateurs de la série du triphénylméthane, en particulier de l'Erioglaurine A, mais dans les conditions où nous opérons (probablement à cause de la présence de sels de cuivre), nous constatons toujours une erreur en excès. Cette

erreur variait d'ailleurs avec la vitesse de titration, les conditions d'agitation ainsi qu'avec la température, de sorte qu'il était impossible de déterminer un coefficient correctif constant.

Par contre, nous avons pu constater qu'il était beaucoup plus facile d'obtenir des résultats fidèles en substituant le bichromate au permanganate en présence d'un indicateur tel que la *diphénylamine*.

Cette substitution offre par ailleurs d'autres avantages: grande stabilité du titre des solutions très diluées de bichromate; possibilité d'application même en présence d'acide chlorhydrique et de chlorures en milieu acide; faculté d'extension à des liquides troubles où la coloration du permanganate serait difficile à discerner.

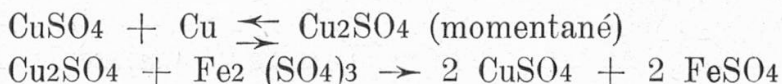
Le dosage du fer dans le vin par la méthode que nous nous proposons d'exposer peut être résumé comme suit: 1° calcination de l'extrait de 50 cm<sup>3</sup> de vin; 2° dissolution des sels de fer de la cendre; 3° réduction à l'état ferreux; 4° titration du fer bivalent par le bichromate 0,004 n.

1° La calcination n'offre aucune difficulté spéciale. Toutefois, il est essentiel de brûler complètement le charbon, la présence de cette substance — qui fixe par adsorption une partie de l'indicateur — faussant quelquefois la titration.

2° Les cendres correspondant à 50 cm<sup>3</sup> de vin sont additionnées d'une quantité d'acide sulfurique voisine de 25 cm<sup>3</sup> 2 n et traitées à chaud de façon à détruire les complexes de fer éventuellement présents (notamment les pyrophosphates). Nous avons constaté que le temps nécessaire à la dissolution des sels de fer, ainsi que la durée de la réduction subséquente sont considérablement abrégés par la présence de sels cupriques.

3° Nous opérons la réduction à chaud dans le milieu sulfurique ainsi obtenu au moyen de cuivre métallique. Nous avons constaté que cette réduction était absolument quantitative *en présence de platine*, et que des doses de Fe +++ comprises entre 0,01 mg et 5 mg (correspondant respectivement à 0,2 mg et 100 mg par litre de vin) étaient ainsi amenées complètement à l'état bivalent dans l'espace de 15 minutes au maximum.

Les équations suivantes:



permettent d'interpréter le mécanisme de cette réduction, dans laquelle le platine joue un rôle accélérateur.

4° Quant à la titration, nous avons été conduit, tout à fait empiriquement, à l'effectuer en présence de chlorure d'ammonium (0,5 g pour 20 cm<sup>3</sup> de liquide). Lorsqu'on titre sans cette addition, la solution se colore en gris violacé avant virage au bleu intense qui indique seul le terme de l'oxydation. Bien que la teinte parasite soit fugace, elle n'en constitue pas moins un inconvénient.

Enfin, il est essentiel d'éviter une addition d'indicateur supérieure à celle prescrite (à savoir 2 gouttes à 0,2%). Au reste, la présence du sulfate de cuivre précédemment ajouté permet d'obtenir un virage du vert au bleu violacé extrêmement sensible.

### Dosage du fer dans les vins.

#### Réactifs.

1° Solution de  $H_2SO_4$  environ 2 n.

2° Solution de sulfate de cuivre:

$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ . . . . .	10 g
Eau quantité suffisante pour . . . . .	100 $cm^3$

3° Solution de chlorure d'ammonium:

$NH_4Cl$ . . . . .	10 g
Eau quantité suffisante pour . . . . .	100 $cm^3$

4° Indicateur à la diphenylamine:

Diphenylamine . . . . .	0,2 g
$H_2SO_4$ (d = 1,84). . . . .	100 $cm^3$

5° Solution de bichromate de potassium 0,004 n:

Solution $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n . . . . .	10 $cm^3$
Eau quantité suffisante pour . . . . .	250 $cm^3$

#### Mode opératoire.

Dans une capsule de platine d'environ 8 cm de diamètre, évaporez 50  $cm^3$  de vin. Séchez 1 heure à l'étuve à 120° C. et calcinez soigneusement sur un bec de laiton, en évitant que la masse ne s'enflamme, jusqu'à disparition complète du charbon. Au besoin, reprenez de la façon habituelle par 1 à 2  $cm^3$  d'eau, séchez et calcinez à nouveau.

Humectez le résidu de calcination et traitez-le prudemment dans la capsule même par 25  $cm^3$  de la solution 1. Chauffez 5 minutes sur un bain-marie en ébullition. Introduisez 1,5  $cm^3$  de la solution 2, puis une lame de cuivre d'environ 1  $cm^2$  de surface et pesant de 0,2—0,3 g. Continuez à chauffer 15 minutes en ajoutant de temps en temps le long de la paroi de la capsule la quantité d'eau nécessaire à maintenir le volume total entre 15 et 20  $cm^3$ .

Transvasez le liquide encore chaud, sans la lame de cuivre, dans un erlenmeyer de 50  $cm^3$  de capacité contenant 5  $cm^3$  de la solution 3. Lavez à deux reprises au moyen de 1—2  $cm^3$  d'eau.

Refroidissez rapidement durant 45 à 60 secondes sous le robinet. Ajoutez 2 gouttes d'indicateur 4. Titrez, par l'intermédiaire d'une micro-burette graduée en vingtièmes de centimètres cubes, avec la solution 5 jusqu'à virage du vert au bleu violacé persistant pendant 20 secondes au moins.

Soit  $a$  le nombre de centimètres cubes de solution 5 utilisée; la quantité de fer  $x$ , en grammes, contenue dans un litre de vin est donnée par la relation:

$$x = 0,00447 \times a.$$

Si la titration indique une quantité de fer inférieure à 0,0025 g par litre, recommencez le dosage sur une prise d'échantillon de 100 cm<sup>3</sup>

Lorsqu'on a à faire à un vin soupçonné contenir plus de 0,020 g de fer par litre (vin atteint de casse blanche, par exemple), la prise d'échantillon peut être réduite à 25 cm<sup>3</sup>, ce qui permet d'abréger le temps consacré à la calcination.

La méthode sus-décrite est suffisamment rapide pour être d'une application courante. Elle n'offre pas plus de difficultés, par exemple, que la détermination de l'alcalinité des cendres au méthylorange, et peut être pratiquée par un aide de laboratoire sans connaissances spéciales.

Le virage de la diphenylamine, *en présence de sels de cuivre*, est facile à saisir, de telle sorte qu'avec un peu d'exercice, on n'observe jamais à la titration finale, dans des essais en double, une différence de plus de 0,05 cm<sup>3</sup> de liqueur 0,004 n correspondant à 0,25 mg de Fe par litre.

Cette méthode pourrait être étendue sans modifications aux moûts, aux jus de raisins concentrés (après dilution appropriée) et aux vins doux. Toutefois, la calcination de quantités de sucre considérables étant toujours malaisée et pouvant entraîner des pertes, on peut procéder comme suit:

*Dosage du fer dans les moûts:* Prélevez 50 cm<sup>3</sup> de moût que vous portez dans un ballon de 300 cm<sup>3</sup>. Ramenez, au besoin, la teneur en sucre aux environs de 150 g par litre au moyen d'eau exempte de fer;ensemencez avec des traces de levures et laissez fermenter la majeure partie du sucre à une température de 25—30° C. Le liquide, les lies ainsi que les eaux de lavage du ballon sont évaporés par portions et incinérés ensemble dans une capsule de platine d'environ 8 cm de diamètre. Poursuivez le dosage dans cette capsule comme pour les vins.

*Dosage du fer dans les jus de raisins concentrés:* Evaporez au bain-marie un poids de moût correspondant à environ 7—8 g de sucre, transvasez dans un ballon de 300 cm<sup>3</sup>, diluez à 50 cm<sup>3</sup> environ et continuez, comme pour les moûts.

Soient  $p$  le poids du moût concentré pesé et  $a$  le nombre de cm<sup>3</sup> de solution 0,004 n utilisés pour la titration. La quantité  $y$  de fer, en grammes, contenue dans 1 kilogramme de moût concentré est égale à:

$$y = \frac{0,2232 a}{p}$$

Si  $d$  est la densité du produit, la quantité  $x$  de fer par litre devient:

$$y = \frac{0,2232 a \times d \times 0,9991}{p} = \frac{0,2230 a \times d}{p}$$

*Dosage du fer dans les vins doux:* Prélevez 50 cm<sup>3</sup> de vin doux dont vous chassez l'alcool par évaporation. Ramenez à 50 cm<sup>3</sup> avec de l'eau et continuez comme pour les moûts.

#### *Observations.*

Les méthodes précédentes s'appliquent en absence de fer dans les réactifs et l'eau utilisés. De plus, cette dernière doit être exempte de substances réduisant, en milieu sulfurique 2 n, la solution de bichromate 0,004 n.

*Si ces conditions ne sont pas réalisées, on déterminera le facteur correctif global* en appliquant la méthode à la réduction et au dosage du fer dans 5 cm<sup>3</sup>, par exemple, d'une solution d'alun ferrique ammoniacal 0,004 n en fer total préparée à partir d'une solution 0,2 n dont le titre a été établi par un procédé classique.

#### **Vérifications.**

*Dosage de sels ferreux par K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,004 n en présence de diphénylamine.*

##### **A. Solutions.**

a) Solution 0,1 n de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par pesée du bichromate de potassium «pro analysi» séché à l'étuve à 200° C.

b) Solution de KMnO<sub>4</sub> par ébullition, durant 15 minutes, de 1000 cm<sup>3</sup> d'eau contenant 3,5 g de ce sel et filtration sur amiante après refroidissement.

Le titre de cette solution est déterminé au moyen d'oxalate de sodium desséché et, comme vérification, d'acide oxalique crist. Kahlbaum «pro analysi».

Nous avons vérifié indirectement la correspondance absolue des titres des deux solutions par le procédé classique à l'iodure de potassium en milieu acide, et titration de l'iode déplacé par l'hyposulfite 0,1 n.

c) La teneur réelle en sel ferreux d'un sel de Mohr «pro analysi», déterminée par titration au moyen de la solution b est trouvée égale à 99,25% de sa teneur théorique.

Dans chaque série d'expériences, nous avons préparé extemporanément, avec de l'eau distillée bouillie, une solution 0,004 n de sel de Mohr contenant par litre 10 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 + 3).

##### **B. Titrations.**

*Essais 1.* La solution ferreuse — formant un volume total de 20 cm<sup>3</sup>, contenant 1 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 150 mg CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O — est titrée dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> par la solution a diluée de 1 à 25, en présence de 2 gouttes de diphénylamine à 0,2%. Utilisé une burette ordinaire de 25 cm<sup>3</sup>, graduée en dixièmes de cm<sup>3</sup>.

cm <sup>3</sup> de sel de Mohr 0,004 n introduits	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
6,05 . . . . .	6,05
8,10 . . . . .	8,10
0,75 . . . . .	0,80
1,90 . . . . .	1,95
1,10 . . . . .	1,10
9,65 . . . . .	9,65
1,25 . . . . .	1,25
1,00 . . . . .	1,00

En travaillant à 0,05 cm<sup>3</sup> 0,004 n près, sur 8 résultats, 6 sont absolument exacts. L'erreur *absolue* maximum est de 0,05 cm<sup>3</sup> 0,004 n = 0,01 mg de fer. L'erreur relative maximum est de  $\frac{0,80-0,75}{0,80} = 6\%$ .

*Essais 2.* Opéré comme précédemment, mais en présence de 70 mg CuSO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O.

cm <sup>3</sup> de sel de Mohr 0,004 n introduits	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
2,05 . . . . .	2,05
3,95 . . . . .	3,95
6,00 . . . . .	6,05
6,90 . . . . .	6,95
7,80 . . . . .	7,90
9,20 . . . . .	9,35
10,05 . . . . .	10,10
12,20 . . . . .	12,20
15,70 . . . . .	15,90

*Essais 3.* Opéré comme précédemment. Avant la titration, laissé reposer la solution ferreuse durant 20 minutes, en agitant à plusieurs reprises, dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> de capacité.

cm <sup>3</sup> de sel de Mohr 0,004 n introduits	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
0,35 . . . . .	0,40
1,30 . . . . .	1,30
2,30 . . . . .	2,35
6,30 . . . . .	6,30
5,05 . . . . .	5,00

Ces résultats démontrent la non-oxydabilité à l'air des sels ferreux dans les conditions où nous opérons.

*Essais 4.* La solution ferreuse — formant un volume total de 25 cm<sup>3</sup>, contenant 2,5 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 75 mg CuSO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O — est titrée dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> par la solution *a* en présence de 2 gouttes de di-phénylamine à 0,2%. Titré à la microburette graduée en  $\frac{1}{20}$  de cm<sup>3</sup><sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ces vérifications ont été effectuées 1 année après les essais précédents, au moyen de nouvelles solutions.



cm <sup>3</sup> de sel de Mohr 0,004 n introduits	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
1,23	1,25
1,80	1,82
2,13	2,12
3,12	3,10
3,92	3,93
4,36	4,35
4,90	4,90
5,00	4,95
0,50	0,50
0,46	0,47
0,25	0,27

Limite inférieure du dosage = 0,05 mg, correspondant à 1 mg par litre de vin (pour une prise d'échantillon de 50 cm<sup>3</sup>).

Limite supérieure expérimentée = 1,12 mg, correspondant à 25 mg par litre de vin. A cette limite, l'erreur est de  $\frac{0,05}{5} = 1\%$ .

*Essais 5.* La solution ferreuse — formant un volume de 20 cm<sup>3</sup>, contenant 2,5 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150 mg de CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O et 0,5 g NH<sub>4</sub>Cl — est titrée comme précédemment.

cm <sup>3</sup> de sel de Mohr 0,004 n introduits	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
1,80	1,82
2,20	2,20
3,10	3,12
4,20	4,20
4,40	4,45
4,60	4,60

### Réduction des sels ferriques par Cu + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### A. Solution.

Une quantité d'environ 40 g de sulfate ferrique est dissoute dans peu d'eau contenant 40 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Le volume est complété à 2000 cm<sup>3</sup> par de l'eau.

Le titre en fer *total* de cette solution est alors déterminé au permanganate, après réduction par les trois procédés classiques:

- a) Réduction par H<sub>2</sub>S;
- b) Réduction par SnCl<sub>2</sub> (procédé Zimmermann-Reinhardt);
- c) Réduction par Zn + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Pt.

A ce sujet, nous tenons à signaler que, si l'on se place dans des conditions de dilution et d'acidité semblables lors de la titration au permanganate, les 3 méthodes sus-mentionnées fournissent des résultats identiques.

Sur la base des résultats obtenus, nous avons alors dilué la solution, de façon à obtenir une solution étalon 0,2 n en fer *total*, dont le titre fut vérifié à nouveau.

Cette solution sert, au fur et à mesure des besoins, à préparer, à l'aide d'eau exempte de fer, la solution 0,004 n en fer total nécessaire aux essais suivants.

#### B. Réduction.

En absence de platine, la réduction par Cu en solution sulfurique, dans l'espace de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{2}$  heure était incomplète, même à l'ébullition. Nous l'avons constaté en essayant cette réduction dans des erlenmeyer ou des béchers, tantôt au bain-marie, tantôt à la flamme. Par contre, si l'on introduisait une lame de platine d'environ 1 cm<sup>2</sup> de surface (pour 20 cm<sup>3</sup> de liquide), la réduction s'accélérait et devenait quantitative en présence de 1—2 g d'acide sulfurique et de 50—150 mg de CuSO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O.

Il était alors logique de poursuivre nos essais dans les capsules de platine utilisées pour la calcination de l'extrait du vin.

Le cuivre reconnu exempt de fer, découpé en lamelles de 1 cm<sup>2</sup> de surface, fut dégraissé par traitement à chaud avec une lessive de potasse à 20%, lavé, rapidement décapé par HNO<sub>3</sub> (1 + 1), puis abondamment rincé à l'eau courante. Après derniers rinçages à l'eau distillée, ces lamelles furent séchées à l'étuve à 120° C.

*Essai 1.* La solution ferrique — formant un volume de 20 cm<sup>3</sup> au total et contenant 1 cm<sup>3</sup> de solution de Fehling 1 + 2 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — est traitée au bain-marie par Cu durant 10 minutes, en maintenant le volume autour de 15—20 cm<sup>3</sup>. Transvasé dans un erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup> contenant 0,5 g de NH<sub>4</sub>Cl, rincé trois fois avec 2 cm<sup>3</sup> d'eau, refroidi 45 secondes sous l'eau courante.

cm <sup>3</sup> de sulfate ferrique 0,004 n ajoutés	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n trouvés
5,00	5,00
4,20	4,22
3,80	3,82
2,60	2,60
1,20	1,22
1,00	1,00
0,80	0,82
8,50	8,50
7,50	7,52

*Essai 2.* Opéré comme précédemment, mais en utilisant 150 mg de CuSO<sub>4</sub> 5 H<sub>2</sub>O et 2,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rincé 2 fois avec 1—2 cm<sup>3</sup> d'eau.

cm <sup>3</sup> de sulfate ferrique 0,004 n	cm <sup>3</sup> de bichromate 0,004 n
4,80	4,80
3,60	3,60
2,20	2,22
2,00	2,00
1,10	1,10

La teneur en cuivre de la solution (environ 0,75% de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) est tout particulièrement favorable à un virage très net de la diphénylamine.

*Essais de détermination sur un liquide synthétique.*

Dans 4 capsules de platine, introduit les substances suivantes, correspondant à 50 cm<sup>3</sup> d'un vin contenant par litre environ 2,6 g de matière minérale, 20 g de sucre et 8 g d'acide tartrique:

$\text{K}_2\text{CO}_3$ puriss pro analysi . . .	0,100 g
$\text{NaCl}$ puriss pro analysi . . .	0,005 g
$\text{CaCO}_3$ puriss pro analysi . . .	0,020 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ puriss pro analysi	0,055 g
$\text{H}_3\text{PO}_4$ à 83% puriss pro analysi	0,030 g
Glucose puriss pro analysi . . .	1,000 g
Acide tartrique puriss pro analysi	0,400 g

Chaque capsule reçoit 20 cm<sup>3</sup> d'eau, puis des quantités différentes de sulfate ferrique sous forme de solution 0,004 n introduite au moyen de la microburette. Le tableau ci-contre résume les résultats obtenus après calcination:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,004 n introduit en cm <sup>3</sup> par capsule	Fer correspondant en mg par l de vin	Bichromate 0,004 n trouvé en cm <sup>3</sup> par capsule	Fer trouvé en mg par l de vin
1,0	4,5	1,02	4,6
2,0	8,9	2,02	9,0
3,0	13,4	3,00	13,4
4,0	17,9	4,00	17,9

*Essais de détermination sur vin.*

Opéré sur un vin de Riesling  $\times$  Sylvaner du Domaine de Caudoz à Pully, additionné de 8 mg de fer par litre. Le tableau ci-contre résume les essais effectués.

No. de la capsule	Produit de départ	Fer initial en mg par l de vin	Fer trouvé en mg par l de vin
1	50 cm <sup>3</sup> de vin . . .	—	24,6
2	50 cm <sup>3</sup> de vin . . .	—	24,4
3	100 cm <sup>3</sup> de vin . . .	49,0	48,3
4	{ 50 cm <sup>3</sup> vin + 1 g glucose } . . .	24,5	24,6
5	{ 50 cm <sup>3</sup> vin + 2,5 cm <sup>3</sup> Fe 0,004 n }	35,65	34,7
6	{ 50 cm <sup>3</sup> vin + 2,5 cm <sup>3</sup> Fe 0,004 n + 1 g glucose }	35,65	35,8

*Spécificité de la réduction par Cu + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Nous avons constaté que la précision de notre méthode n'était pratiquement pas influencée par les éléments figurant dans le tableau ci-contre:

Substance ajoutée avant calcination	Elément actif	Teneur de l'élément expérimenté, en mg par litre	Erreur relative observée en %
KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>VII</sup>	50,0	0
MnSO <sub>4</sub> . 4 H <sub>2</sub> O	Mn <sup>II</sup>	50,0	-0,5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sup>III</sup>	60,0	+1,5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>IV</sup> , S <sup>0</sup>	200,0	-3,5
NiSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	Ni <sup>II</sup>	100,0	+2,0
ZnSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	Zn <sup>II</sup>	100,0	+0,5
NaCl	Cl <sup>I</sup>	1000,0	+0,5
Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sup>III</sup>	200,0	-0,5
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sup>VI</sup>	100,0	+3,0

**Teneur en fer de vins courants normaux.**

Nous avons fait figurer, dans le tableau ci-dessous, la teneur en fer d'un vin de même provenance au cours des années 1928 à 1935.

*Teneur en fer d'un vin de Chasselas  
du Domaine fédéral de Caudoz à Pully de 1928 à 1935.*

Années	Fer en g par l
1928 . . . . .	0,0051
1929 . . . . .	0,0040
1930 . . . . .	0,0018
1931 . . . . .	0,0036
1932 . . . . .	0,0047
1933 . . . . .	0,0047
1934 . . . . .	0,0044
1935 . . . . .	0,0027

Enfin, le dosage du fer dans quelques vins suisses a donné les résultats suivants: *Teneur en fer de quelques vins suisses.*

Provenance et millésime	Fer en g par l
Féchy 1935 . . . . .	0,0058
Bougy 1934 . . . . .	0,0061
Yvorne 1935 . . . . .	0,0095
Neuveville 1935 . . . . .	0,0035
Dézaley 1935 . . . . .	0,0102
Villeneuve 1930 . . . . .	0,0089
Villeneuve 1930 . . . . .	0,0025
Villeneuve 1932 . . . . .	0,0112
Villeneuve 1934 . . . . .	0,0049
Aigle 1930 . . . . .	0,0080
Aigle 1932 . . . . .	0,0076
Villette 1935 . . . . .	0,0049
Dardagny 1935 . . . . .	0,0051
Chardonne 1935 . . . . .	0,0040

Il ressort de la lecture de ce tableau qu'il ne semble pas y avoir de relation bien établie entre la teneur du vin en fer et son origine. Il y aurait lieu de tenir compte des traitements culturaux et des conditions météorologiques de l'année. De plus, des teneurs élevées correspondent en général à des manipulations défectueuses, telles que le contact de la vendange, des moûts et vins avec des appareils en fer, le traitement des vins avec des produits œnologiques très ferrugineux (certaines terres d'Espagne, amiantes mal lavés) ou la filtration dans des filtres défectueux.

### Résumé.

Nous avons décrit une méthode de dosage du fer dans les moûts, vins et cidres. Cette méthode, d'une précision supérieure aux méthodes colorimétriques actuellement en vigueur dans les laboratoires d'œnologie, est assez rapide pour remplacer avantageusement ces dernières. Par ailleurs, elle ne nécessite que des réactifs courants et n'offre pas plus de difficultés que la détermination de l'alcalinité des cendres par exemple.

L'application de cette méthode à des vins suisses nous a permis de constater qu'il ne semblait pas y avoir de relation bien établie entre la teneur en fer et l'origine du vin.

## Détermination de l'extrait des vinaigres.

Par Dr P. BALAVOINE, Chimiste-adjoint du Chimiste cantonal, Genève.

La teneur en extrait passe à juste titre pour très importante dans l'appréciation des vinaigres, notamment des vinaigres de vin. La détermination de cette valeur n'a donc pas manqué d'avoir été l'objet de quelques travaux. On a commencé par opérer par voie directe. Mais à la suite de travaux ultérieurs on a été conduit à donner la préférence à la méthode indirecte établie sur la densité, après qu'on ait cru pouvoir déclarer que la méthode directe donnait des résultats erronés. La question paraît tranchée actuellement en faveur de la méthode indirecte, si bien que notre Manuel suisse, IV<sup>me</sup> édition, l'a adoptée.

Cependant on peut montrer qu'elle n'est pas irréprochable et qu'elle donne des valeurs péchant par excès. Dans la méthode indirecte la quantité de l'extrait est obtenue en fonction de la densité du vinaigre, celle-ci étant calculée à partir de la densité apparente corrigée de deux valeurs proportionnelles aux pourcentages d'acide acétique et d'alcool<sup>4</sup>). Une première cause d'erreur provient de ce que la correction due à l'acide acétique est calculée sur l'acidité totale, selon Windisch et Schmidt qui affirment que l'acidité fixe est relativement si faible que l'erreur est insignifiante.

L'exemple suivant montre cependant qu'elle n'est pas négligeable.

D'une solution aqueuse d'extrait de vin (sans alcool) on prend deux parts égales, dont l'une est additionnée de 5% environ d'acide acétique.