

Note sur la présence du cuivre dans les vins provenant de vignes sulfatées et sur le mécanisme de son élimination

Autor(en): **Chuard, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1887-1888)**

Heft 97

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-261392>

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.

NOTE

sur la présence du cuivre dans les vins provenant de vignes sulfatées,
et sur le mécanisme de son élimination,

par **E. CHUARD**, prof. de chimie à l'Académie de Lausanne.

En 1886, le mildew (*peronospora viticola*) ayant atteint gravement la majeure partie du vignoble vaudois, quelques propriétaires commencèrent à appliquer les traitements au sulfate de cuivre qui, inaugurés en France en 1883-1884, s'étaient acquis rapidement une réputation d'incontestable efficacité.

Les recherches de plusieurs chimistes français avaient déjà prouvé que le vin provenant des vignes traitées ne renferme pas de cuivre ou n'en renferme que des traces négligeables, et que sa consommation ne présente aucun danger. Cependant une certaine défiance persistait chez nous et l'on n'acceptait pas sans hésitation ces affirmations d'innocuité. On pouvait, en effet, se demander si les constatations des chimistes français étaient applicables à nos vins, qui diffèrent notablement des vins de France, soit par leur composition, soit aussi par leur mode de préparation, nos procédés de vinification étant sensiblement différents.

Cette question résolue affirmativement, on pouvait encore se demander si, étant admis que le vin d'une vigne traitée normalement par les sels de cuivre ne renferme que des traces de ce métal, il en est nécessairement de même pour le vin d'une vigne soumise à un traitement exagéré, ou trop tardif, et atteignant le raisin déjà développé, qui conserve dans ce cas jusqu'à la vendange des taches cuivreuses.

Le chef du Département de l'Agriculture du canton de Vaud, M. le conseiller d'Etat Viquerat, jugea utile de faire poursuivre la solution de ces questions et voulut bien me charger des recherches nécessaires, en mettant à ma disposition une partie de la récolte de la vigne du Champ-de-l'Air; celle-ci, dans le but de fournir un matériel suffisamment démonstratif, avait été traitée intentionnellement avec excès à la bouillie bordelaise; le traitement répété à la fin d'août n'avait pas ménagé les grappes, de telle sorte qu'à la vendange on remarquait sur la plupart de celles-ci, de nombreuses taches verdâtres de carbonate de cuivre.

La vendange eut lieu au commencement d'octobre, à une époque relativement avancée. On avait ainsi réuni les conditions les plus favorables à l'introduction du cuivre dans la vendange : traitement tardif, appliqué avec excès, vendange précoce, fournissant un moût plus acide, un dissolvant plus actif des composés cuivriques.

La recherche du cuivre porta : 1° Sur le moût pris sous le pressoir, avant le pressurage ; 2° sur le moût provenant du pressurage, vers la fin de l'opération ; 3° sur le marc ; 4° sur divers échantillons du vin après la fermentation ; 5° sur la lie, après le transvasage.

La méthode employée dans toutes les recherches a été la suivante : 1000 cc. du liquide (avec le marc et les lies, un échantillon pesé) sont évaporés ; le résidu incinéré jusqu'à obtention de cendres blanches ou grises. Les cendres sont traitées par l'acide azotique ; la solution azotique filtrée, évaporée avec l'acide sulfurique, puis reprise par l'eau et soumise à l'électrolyse dans une capsule en platine, avec les précautions habituelles ; le cuivre métallique est pesé directement lorsque la quantité en est suffisante (moût, lie) ; sinon on l'évalue par une méthode colorimétrique en le transformant en sulfate de cuivre ammoniacal et en comparant la solution obtenue avec des liquides renfermant un poids connu de cuivre au même état de combinaison.

Lorsqu'il s'agit simplement de caractériser des traces de cuivre, on peut utiliser la réaction très sensible indiquée par Endemann et Prochazka ¹, qui est basée sur la formation du bromure cuivreux, lequel est incolore en solution diluée, mais dont la solution suffisamment concentrée prend une coloration intense, rouge-violet.

La méthode à employer est fort simple : le liquide où l'on doit rechercher le cuivre est évaporé, son résidu incinéré avec soin, jusqu'à production de cendres blanches ou grises (avec les lies, cendres gris-rosé) ; on traite après refroidissement par l'acide bromhydrique concentré ; le traitement à froid suffit. On étend d'eau, filtre, évapore avec précaution le liquide filtré, au bain-marie. Vers la fin de l'évaporation apparaît, si la substance renfermait du cuivre, une coloration allant du rose au violet-foncé, suivant la proportion du métal. La réaction est d'une telle sensibilité que l'on peut, en opérant avec soin, reconnaître avec elle

¹ Berliner Berichte, t. 3, 1144.

$\frac{1}{50}$ de milligramme de cuivre. Elle se prête aussi très bien à des déterminations colorimétriques.

Voici maintenant les résultats obtenus avec les produits de la vigne du Champ-de-l'Air :

	Quantité de cuivre pour 1000 cc.
Moût prélevé avant le pressurage (vin de goutte). Gr.	0.0260
Moût prélevé à la fin du pressurage »	0.0180
Vin nouveau 15 jours après la vendange »	0.0001
Le même filtré ¹ »	0.0000
Vin prélevé au soutirage (février) »	0.0000
Lies obtenues après le soutirage, pour 1000 gr. »	1.6200

Ainsi, tandis que le moût étudié renfermait une proportion de cuivre qui en faisait un liquide réellement suspect, proportion quatre à cinq fois plus forte que le maximum observé en France, le vin provenant de ce même moût, une fois la fermentation principale achevée et le dépôt de la lie effectué, ne renferme plus que des traces de ce métal, et ces traces sont même en voie d'élimination, puisque la filtration suffit à en débarrasser entièrement le liquide.

Avant d'étudier les transformations qui provoquent cette élimination du cuivre, on chercha d'abord à se rendre compte de la nature de la combinaison soluble existant dans le moût.

Après un traitement à la bouillie bordelaise, semblable à celui effectué sur la vigne du Champ-de-l'Air, le cuivre persistant sur les diverses parties de la plante est en majeure partie, sinon en totalité, à l'état de carbonate basique. Des acides organiques libres existant dans le moût, l'acide malique est le seul qui ait vis-à-vis de ce composé des propriétés dissolvantes faciles à mettre en évidence. Le moût du Champ-de-l'Air, dont l'acidité totale était de 0.810 %, exprimée en acide tartrique, renfermait, d'après un dosage effectué par la méthode de Nessler, 0.410 % d'acide malique. L'expérience montra qu'une solution d'acide malique, dans la même proportion, dissout facilement le carbonate et l'hydrate de cuivre.

Le tartrate acide de potassium, qui possède aussi la faculté de dissoudre l'hydrate de cuivre, dissout beaucoup moins facile-

¹ Un grand nombre d'autres échantillons de vin nouveau, examinés dès lors au même point de vue, ont donné des résultats semblables, c'est-à-dire qu'ils ne renfermaient pas de cuivre, ou seulement des traces de ce métal.

ment le carbonate. C'est donc à l'état de malate de cuivre que doit se trouver ce métal dans le moût. Pour en faire la preuve directe, on a fait digérer pendant 12 heures 1000 cc. de moût avec 2.0 gr. de carbonate de cuivre, en agitant de temps à autre. Le moût filtré, d'une coloration verte bien prononcée, avait dissout 1.11 gr. de ce sel. On l'additionna avec précaution d'un peu d'alcool et abandonna le liquide à l'évaporation dans le vide, à la température ordinaire. Il se forma au bout de quelques jours, et sans que la fermentation se fût établie, un dépôt cristallin, composé d'un peu de tartre en cristaux assez nets et d'un sel de cuivre qu'on isola aussi minutieusement que possible.

Ce sel, de couleur verte, desséché sur l'acide sulfurique devient bleu. Soluble dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool absolu et très peu soluble dans l'alcool étendu.

Une petite quantité employée à la recherche des acides organiques, après séparation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, donna nettement les réactions de l'acide malique : précipité gommeux avec l'acétate de plomb, formation avec le chlorure ferrique d'un composé dans lequel le fer n'est plus précipité par l'ammoniaque, etc.

La quantité de substance obtenue était trop faible pour permettre une analyse complète. On put toutefois exécuter un dosage du cuivre, sur le sel vert, simplement desséché à l'air.

gr. 0,3290 de substance donnèrent gr. 0,1198 de CuO.

Cuivre	%	} Trouvé	Calculé pour $\text{Cu}_3 (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ *

Si l'on tient compte du fait que la petite quantité de substance en a empêché la purification, l'écart entre ces deux chiffres ne paraîtra pas de nature à infirmer les constatations précédentes, et nous pouvons considérer comme établi le fait de la présence du cuivre essentiellement à l'état de malate dans les moûts provenant de vignes sulfatées avec exagération.

Quant à l'élimination du cuivre à la suite de l'acte de la fermentation, elle a déjà fait l'objet des études de M. Quantin², qui conclut à la précipitation du cuivre à l'état de sulfure insoluble, lequel se dépose avec la lie. Le sulfure de cuivre, en effet, est la seule combinaison entièrement insoluble de ce métal dont on puisse prévoir la formation dans le vin. — M. Quantin, pour

* Beilstein. Org. Chemie, p. 613.

² Comptes-rendus de l'Acad. des Sc., 1886. Journal Barral, 1887.

vérifier son hypothèse, a fait une série d'expériences de fermentation avec des moûts additionnés de sulfate de cuivre et d'autres ne renfermant pas trace de ce métal. Il observa que les premiers fermentaient sans dégager aucune trace d'hydrogène sulfuré, tandis que les autres en mettaient en liberté une quantité appréciable. C'était là une démonstration indirecte, seule possible, du reste, dans la généralité des cas, la faible proportion du cuivre dans un mélange aussi complexe que la lie ne permettant pas la constatation directe de son état de combinaison.

Une observation faite au cours de mes recherches sur la nature de la combinaison de cuivre soluble dans le moût, a permis de se rendre compte d'un autre mode d'élimination.

Un échantillon de moût, fortement cuivré par digestion à froid avec du carbonate de cuivre, fut additionné de son volume de moût frais, non filtré. Placé dans des conditions favorables, il ne tarda pas à entrer en fermentation. Celle-ci, à la vérité, fut incomplète et s'arrêta avant la transformation totale du sucre, probablement grâce à la présence d'une proportion inusitée de cuivre.

Pendant cette fermentation et dans les jours qui la suivirent, la coloration verte du moût disparut entièrement, tandis qu'un dépôt cristallin, verdâtre, se formait au fond du ballon. Ce dépôt, recueilli et analysé, se composait de tartrate acide de potassium et de tartrate de cuivre. Le liquide fermenté ne renfermait plus qu'une très faible quantité de cuivre en dissolution; l'acide malique avait également, sinon disparu, du moins subi une diminution considérable. Il y avait eu ainsi élimination de la majeure partie du cuivre à l'état de tartrate. Quant au sulfure, l'expérience n'avait pas été faite sur une assez grande échelle pour qu'on pût songer à le rechercher.

Cette dernière recherche, ainsi que celle du tartrate, fut entreprise sur la lie fortement cuivrée (1.62 ‰), qu'on obtint au soutirage du vin mis en observation dans une cave du Champ-de-l'Air.

A cet effet, les lies furent d'abord séparées par décantation, après repos, de la majeure partie du liquide qui les tenait en suspension, puis essorées rapidement et desséchées avec toutes les précautions nécessaires pour éviter l'action de l'air sur le sulfure de cuivre qu'elles pouvaient renfermer. La lie desséchée se laissait facilement séparer en deux parties: l'une grenue, cristalline, renfermant presque tout le tartre et le cuivre; l'au-

tre, plus légère, composée surtout de substances organiques, ne renfermant que très peu de cuivre.

La première partie seule fut employée. Pour y rechercher le tartrate de cuivre, on l'épuisa par l'eau bouillante, en filtrant chaque fois et recueillant dans un même vase les liquides d'épuisement. Par refroidissement, il s'y forma un dépôt cristallin qui fut recueilli, lavé, essoré et calciné. Les cendres renfermaient du cuivre en quantité très appréciable; celui-ci ne pouvait provenir que du tartrate de cuivre, le sulfure étant, après dessiccation, inaltérable dans l'eau bouillante; si, d'ailleurs, malgré les précautions prises, une partie du sulfure de cuivre était entrée en dissolution à la suite d'oxydation, on l'aurait retrouvée dans les liquides d'épuisement et non dans le dépôt cristallin, lavé et essoré.

Un échantillon de la lie épuisée par l'eau fut incinéré; les cendres renfermaient également du cuivre en quantité appréciable. Pour constater si cette nouvelle portion du métal existait dans la lie comme sulfure, ainsi que le prévoyait M. Quantin, divers essais furent tentés. Celui qui donna les résultats les plus nets se fit au moyen de l'acide bromhydrique.

L'acide bromhydrique dissout facilement le sulfure de cuivre, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, ce qu'on n'obtient pas, ou très difficilement, avec les autres acides. En traitant les lies épuisées par l'acide bromhydrique concentré, chauffant et recueillant dans une solution d'acétate de plomb les gaz dégagés, on a obtenu un précipité très net de sulfure de plomb. Une expérience parallèle faite avec des lies d'un vin non sulfaté, traitées exactement comme les précédentes, n'a pas donné ce précipité, ce qui prouve que le dégagement d'hydrogène sulfuré de la première expérience ne peut être attribué qu'à la dissolution du sulfure de cuivre.

Le cuivre s'élimine donc des vins sulfatés sous deux formes principales: tartrate et sulfure. Le tartrate de cuivre prend naissance au fur et à mesure que la fermentation s'opère et précipite partiellement, par entraînement, avec le tartrate acide de potassium. L'hydrogène sulfuré produit par les réactions réductrices qui accompagnent la fermentation alcoolique, précipite les dernières traces de métal. Cette élimination en deux phases ne se produit, il va sans dire, que dans les moûts fortement cuivrés. Dans les cas ordinaires, où la proportion de cuivre ne dépasse pas deux ou trois milligrammes par litre de moût, la seule

action de l'hydrogène sulfuré suffit à la séparation complète du métal. Mais si la proportion de cuivre est notablement plus élevée, cas qui peut se présenter après un traitement défectueux, exagéré, ou simplement trop tardif, il n'est pas à craindre, même dans le cas le plus défavorable, que le métal persiste dans le vin, parce que la proportion d'hydrogène sulfuré serait insuffisante à le précipiter. L'excès de cuivre précipite alors à l'état de tartrate, et il en précipite d'autant plus que le vin en renferme davantage, les dernières traces étant toujours éliminées par l'hydrogène sulfuré.

Les recherches qui précèdent donnent donc, et c'est là leur principal intérêt, la certitude d'une élimination complète du cuivre dans les vins sulfatés, quelle que soit, pour ainsi dire, la quantité de métal qui ait pu entrer en dissolution dans le moût.

OBSERVATIONS

sur une matière colorante des eaux du lac de Bret,

par J.-B. SCHNETZLER

Dans la séance du 18 juin 1856, je communiquai à la Société vaudoise des sciences naturelles quelques observations sur une matière colorante rouge déposée au fond du bassin de la fontaine des bains de l'Alliaz, à 2 $\frac{1}{2}$ lieues au nord-est de Vevey. L'eau tenant en suspension la matière colorante rouge fourmillait de petits organismes qui, sous le microscope, présentaient une belle couleur rosée. Ils avaient une forme allongée, légèrement arrondie aux deux extrémités; leur longueur était en moyenne de 0.01 de millimètre, la largeur $\frac{1}{400}$ de millimètre. Je disposai alors d'un microscope à faible grossissement; cependant les tourbillons de molécules autour de leur corps me firent conclure à la présence de cils vibratiles.

A l'époque dont je parle, ces petits organismes étaient regardés par les zoologistes comme des infusoires; Perty (*Zur Kenntniss kleinster Lebensformen*, 1852) les range dans le genre *Chromatium*. Leur mode de reproduction me fit déjà alors entrevoir leur nature végétale. Rabenhorst (*Flora algarum Europ.* III, p. 28) décrit ces mêmes organismes sous le nom de *Pleuro-*