

Sur le dosage des acides tartrique, malique et succinique par volumétrie physico-chimique

Autor(en): **Duboux, Marcel**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **51 (1916-1917)**

Heft 189

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-269902>

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.

**Sur le dosage
des acides tartrique, malique et succinique
par volumétrie physico-chimique.**

PAR

MARCEL DUBOUX

Le dosage volumétrique des acides tartrique, malique et succinique, avec les conductibilités électriques comme indicateur de fin de réaction, ne présente aucune difficulté lorsque chacun de ces acides existe seul en solution. Il suffit de titrer la solution, neutralisée et éventuellement alcoolisée, avec un des réactifs suivants : nitrate de plomb, nitrate de lanthane, nitrate d'argent, chlorure de baryum, etc., qui donnent tous de bonnes « courbes de précipitation », avec un point d'inflexion généralement d'autant mieux marqué que la solution est plus pauvre en alcool.

Par contre, si le liquide à analyser est un liquide naturel contenant à la fois les trois acides, le dosage de chacun d'eux pris isolément est une opération beaucoup plus délicate. Les solubilités des tartrates, malates et succinates sont trop voisines pour que l'un ou l'autre des réactifs sus-mentionnés précipite intégralement un seul des acides à l'exclusion des deux autres. Les sels de potassium forment bien avec l'acide tartrique un bitartrate peu soluble, mais ils sont inutilisables dans le cas particulier, à cause de la précipitation lente du bitartrate de potassium qui ne peut guère être suivie par la méthode des conductibilités.

En ce qui concerne plus spécialement le vin, nous sommes parvenus en collaboration avec M. Dutoit, à établir, une méthode de dosage des acides tartrique, malique et succinique, où l'acide tartrique est titré par l'acétate de baryum, tandis que les acides malique et succinique sont précipités à l'état de sels de lanthane¹. Lorsqu'on effectue les titrages en présence de quantités déterminées d'alcool et d'acide acétique, on exagère suffisamment les différences de solubilité entre les tartrates, malates et succinates, pour rendre possible le dosage des trois acides organiques fixes du vin par les sels de baryum et de lanthane.

En contrôlant cette méthode — sur laquelle je reviendrai plus loin en y apportant quelques modifications — par l'analyse d'un grand nombre de vins de provenances diverses, nous avons constaté qu'elle fournit toujours des résultats exacts avec les vins contenant de petites quantités d'acide malique (vins vieux ou peu acides), mais qu'elle est au contraire en défaut avec les vins riches en acide malique (vins nouveaux très acides). La cause de cette erreur systématique est due au fait que la différence de solubilité entre le malate et le tartrate de baryum n'est pas encore assez grande pour permettre un dosage rigoureux de l'acide tartrique dans tous les cas.

Je me suis proposé, tout dernièrement, de généraliser l'emploi de la méthode des conductibilités électriques à tous les vins indistinctement, en dosant l'acide tartrique à l'état de racémate de calcium.

Partant de l'observation bien connue que l'acide tartrique des milieux naturels est toujours l'acide tartrique

¹ DUTOIT et DUBOUX, Bull. Soc. chim., 4^e série, t. 13, p. 832; 1913
DUBOUX, Ann. et Rev. de chim. anal., t. 19, p. 89; 1914.

droit, M. Kling¹ a eu l'idée de doser cet élément dans le vin en le précipitant sous forme de racémate de calcium. La différence de solubilité qui distingue généralement les racémates des sels actifs est très nette dans le cas particulier : le racémate de chaux est beaucoup moins soluble que le tartrate droit ou gauche et précipite quantitativement, même en solution acide diluée.

Le procédé préconisé par l'auteur consiste à ajouter à la solution contenant l'acide tartrique droit un excès de tartrate gauche d'ammoniaque et d'acétate de chaux. Le racémate de calcium, qui se forme suivant la réaction

$$\begin{array}{ccc} \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^6 \text{Ca} & + & \text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^6 \text{Ca} & \longrightarrow & (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^6)^2 \text{Ca}^2, & 8 \text{H}^2 \text{O} \\ \text{sel droit} & & \text{sel gauche} & & \text{racémate} \end{array}$$

est filtré, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par l'acétate de calcium. On obtient ainsi du racémate pur qui est à son tour filtré, lavé, dissous dans l'acide sulfurique et finalement titré par le permanganate de potassium.

L'avantage capital du dosage de l'acide tartrique à l'état de racémate est qu'il n'est pas influencé par la présence des autres acides organiques qui accompagnent habituellement l'acide tartrique dans les milieux naturels. En particulier, M. Kling a montré que l'acide malique est sans action, même à la dose énorme de 10 à 15 gr. par litre. De tous les procédés qu'on a proposés jusqu'ici pour déterminer l'acide tartrique, celui de M. Kling est certainement un des plus rationnels. Son seul inconvénient est que le racémate qui précipite tout d'abord entraîne toujours une quantité plus ou moins grande de sel actif restant en solution ; c'est pourquoi il est nécessaire de purifier ce racémate par une deuxième précipitation avant de le déterminer par un titrage oxydimétrique.

¹ Bull. Soc. chim., 4^e série, t. 7, p. 567 ; 1910.

I. Dosage par conductibilité de l'acide tartrique droit à l'état de racémate.

Avant de décrire les expériences que j'ai faites en vue d'établir ce dosage, il convient d'insister sur quelques difficultés qui se présentent lorsqu'on se propose de transposer la méthode au racémate de calcium en volumétrie physico-chimique.

Tout d'abord l'acide tartrique ou les tartrates gauches du commerce renferment souvent de l'acide ou des sels droits, ce qui a naturellement pour effet de fausser les dosages. On fera bien, avant d'utiliser ces produits, de contrôler leur pureté d'après les indications détaillées fournies par M. Kling. J'ai pu cependant, en effectuant les dosages par le procédé qui sera décrit plus loin, obtenir des résultats exacts, même avec de l'acide tartrique gauche contenant 2-3 % d'acide droit.

Un second inconvénient provient de la précipitation toujours lente du racémate de calcium, qui ne s'effectue complètement qu'après une ou plusieurs minutes. Il est donc absolument indispensable, dans les titrages, d'attendre, après chaque addition de réactif, que la conductibilité soit constante avant d'en ajouter une nouvelle quantité. En n'observant pas cette précaution, on obtiendrait des courbes de précipitation défectueuses qui n'auraient plus de signification précise. L'addition d'alcool abrège beaucoup la durée de la précipitation.

Une dernière cause d'erreur est due à l'entraînement parfois considérable du sel actif restant en solution par le racémate¹. Cet entraînement est d'autant plus grand que l'excès de tartrate gauche ou droit est lui-même

¹ M. Dutoit a eu l'obligeance de me faire remarquer qu'il ne s'agit probablement pas d'un simple entraînement comme on en rencontre si souvent en chimie analytique, mais bien plutôt d'une solution solide. En effet, le pouvoir absorbant du racémate de chaux est plus considérable dans un mélange d'eau et d'alcool que dans l'eau pure, ce qui ne serait pas le cas s'il s'agissait d'un entraînement ordinaire.

plus grand et que la concentration de l'acétate de calcium est plus élevée. Après de nombreux essais, je suis parvenu à le diminuer sans pouvoir le supprimer complètement. Une circonstance heureuse, au point de vue analytique, est qu'on obtient toujours rigoureusement les mêmes résultats en répétant plusieurs fois la même opération. Il en résulte que l'entraînement ne nuit pas à la précision des dosages volumétriques, à condition d'ajuster le titre du réactif sur ceux de plusieurs solutions d'acide tartrique droit de concentrations différentes.

Mes expériences se répartissent en deux groupes. Dans une première série d'expériences, la solution d'acide tartrique droit était additionnée d'acétate de calcium et titrée par le réactif tartrate gauche de sodium; dans une deuxième série d'expériences, la solution d'acide tartrique droit était additionnée de tartrate gauche et titrée par le réactif acétate de calcium.

1° *Titrages avec le tartrate gauche de sodium.* Le dosage de l'acide tartrique droit par ce réactif, en présence d'acétate de chaux, conduit à une courbe de précipitation très nette. (ABC, fig. 1).

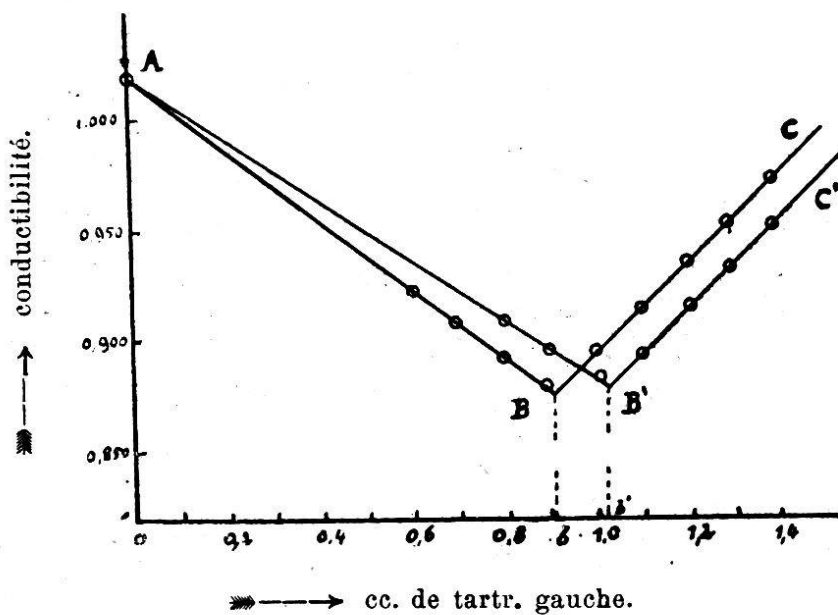


Fig. 1.

Cependant, on constate que l'inflexion se produit toujours avant le point théorique, calculé en admettant

qu'une molécule de tartrate droit se combine à une molécule de tartrate gauche pour former une molécule de racémate. L'écart entre les valeurs observées et théoriques atteint 10 à 20 % et même davantage dans le cas où les additions de réactif sont particulièrement nombreuses. En effet, à chaque addition de réactif, on élimine par entraînement une petite quantité de tartrate droit non encore précipité, et cet entraînement est plus considérable pour les premières additions que pour les suivantes.

Il était à prévoir qu'une seconde opération, dans laquelle la première addition de réactif précipiterait les 8 à 9/10 de l'acide tartrique droit en solution, conduirait à des résultats exacts (courbe AB'C'). C'est ce que l'expérience a confirmé.

Exemple : On introduit dans la cuve 5,25 cc. d'une solution N/20 de tartrate droit de sodium, 20 cc. environ d'acétate de calcium N/20 et 15 cc. d'eau. On titre de la façon habituelle avec le réactif tartrate gauche de sodium N/3,87.

1 ^{er} titrage.		2 ^{me} titrage.	
cc. réactif.	Conductibilité (en unités arbitraires).	cc. réactif.	Conductibilité (en unités arbitraires).
0	1,014	0	1,016
0,606	0,923	0,808	0,905
0,707	0,908	0,909	0,890
0,808	0,892	1,010	0,879
0,909	0,879	1,111	0,889
1,010	0,890	1,212	0,903
1,111	0,905	1,313	0,919
1,212	0,921	1,414	0,933
1,313	0,936		
1,414	0,952		
Inflexion observée = 0,924 cc.		Inflexion observée = 1,020 cc.	
» théorique = 1,016 cc.		» théorique = 1,016 cc.	
Ecart = - 9,0 %.		Ecart = + 0,4 %.	

Mentionnons encore que la première opération, répétée en présence de 20 % d'alcool, a fourni une inflexion à 0,69 cc., soit un écart de 32 %.

Le tableau suivant résume quelques-uns des dosages d'acide tartrique effectués par ce procédé. Dans le premier titrage, j'ai ajouté tout d'abord 0,4 à 1 cc. de réactif, les additions ultérieures étant faites par 0,1 ou 0,2 cc. Dans le deuxième titrage, j'ai ajouté d'emblée la quantité de réactif qui avait suffi à produire l'inflexion dans l'opération précédente.

Nos	Composition des solutions			1 ^{er} titrage approximatif	2 ^e titrage exact
	cc N/20 d'ac. tartrique	cc. N/20 d'acétate de Ca	cc. d'eau	Ac. tartrique observé, en cc N/20	Ac. tartrique observé, en cc. N/20
1	5,25	20	15	4,77	5,25
2	10,0	30	—	8,38	10,15
3	10,0	25	65	9,49	10,10
4	10,0	60	30	9,23	9,87
5	10,0	40	—	7,58	9,80

Ces quelques chiffres montrent nettement que le second titrage donne l'acide tartrique en solution avec une précision de 1 à 2 %, ce qui en pratique est bien suffisant.

En appliquant ce procédé à l'analyse du vin, j'ai obtenu des résultats aussi satisfaisants. Je l'ai cependant abandonné, car il est moins avantageux que celui à l'acétate de chaux qui a fait l'objet d'une étude plus approfondie.

2^o Titrages avec l'acétate de calcium. La courbe de précipitation du racémate a l'allure représentée par la fig. 2 lorsque la solution contenant l'acide tartrique droit est additionnée d'un excès de tartrate gauche et titrée par le réactif acétate de calcium. Les deux droites MN et NP se coupent au point final de réaction qui est fixé avec une grande précision. Là encore le volume de

réactif nécessaire pour produire l'inflexion n'est pas celui que la théorie indique en admettant la formation de $(C^4 H^4 O^6)^2 Ca^2$; mais, à l'inverse du cas précédent, il est toujours plus grand : une partie de l'acétate de chaux, en précipitant du tartrate gauche en excès, ne prend pas part à la réaction.

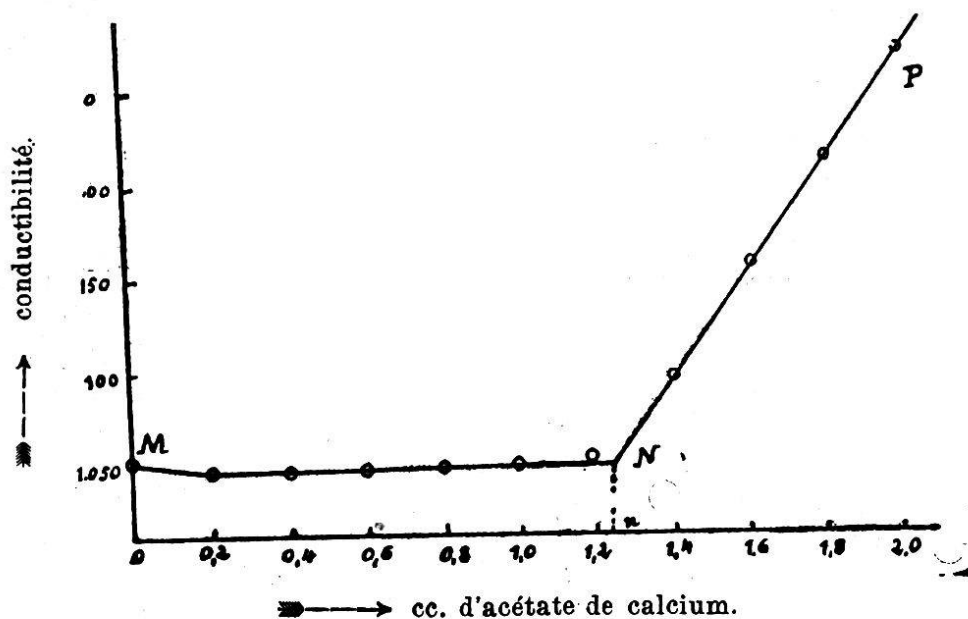


Fig. 2.

Pour déterminer la valeur de cet entraînement, j'ai effectué quelques expériences qui sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Les solutions titrées contenaient : les volumes exactement mesurés de solutions N/10 de tartrate droit et de tartrate gauche de sodium¹ ; 0,5 cc. d'acide acétique cristallisable ; 10 cc. d'alcool à 95° ; la quantité d'eau nécessaire pour parfaire 50 cc. La normalité du réactif acétate de calcium était exactement N/1.

¹ Je me suis assuré, par l'examen microscopique des cristaux de tartrate de chaux, que les solutions de tartrate gauche ne contenaient pas de sel droit. Bien qu'il soit difficile de déceler des traces d'impureté, j'ai la certitude que ces solutions ne devaient pas contenir plus de 0,5 % de sel droit, soit une quantité insuffisante pour fausser les dosages. Leur teneur exacte en acide tartrique a été fixée par alcalimétrie ou oxydimétrie et par la méthode du bitartrate.

N ^{os}	cc. N/10 tart. d.	cc N/10 tart. g.	Inflexion théorique	Inflexion observée	Ecart %	Milieu
-----------------	----------------------	---------------------	------------------------	-----------------------	------------	--------

Titrages sans excès marqué de sel actif.

6	5,0	4,85	0,970	0,971	+ 0,1	eau
7	5,0	4,85	0,970	0,966	- 0,4	20 % alc.
8	5,0	4,90	0,980	0,964	- 1,6	»
9	5,0	5,14	1,000	0,989	- 1,1	»
10	5,3	4,85	0,970	0,961	- 0,9	»
11	10,0	9,70	1,940	1,938	- 0,1	»

Titrages avec excès de sel gauche.

12	2,0	9,8	0,400	0,456	+ 14	20 % alc.
13	2,0	9,7	0,400	0,456	+ 14	»
14	2,5	9,7	0,500	0,546	+ 9,2	»
15	4,0	9,8	0,800	0,880	+ 10	»
16	4,0	9,7	0,800	0,890	+ 11,2	»
17	5,0	9,8	1,000	1,100	+ 10,0	»
18	5,0	9,7	1,000	1,096	+ 9,6	»
19	5,0	9,7	1,000	1,099	+ 9,9	»
20	5,0	9,7	1,000	1,074	+ 7,4	eau
21	6,0	9,8	1,200	1,256	+ 4,7	20 % alc.
22	6,0	9,7	1,200	1,244	+ 3,7	»
23	8,0	9,8	1,600	1,606	+ 0,4	»
24	8,0	9,7	1,600	1,613	+ 0,8	»

Si, d'une manière générale, les entraînements sont plus faibles que ceux obtenus en titrant avec le sel gauche, c'est que les solutions à analyser ne contiennent pas d'acétate de calcium. L'écart entre les valeurs théoriques et observées est de 0 à 14 %, suivant l'excès de tartrate gauche: il est nul si les sels droit et gauche se trouvent en quantités équimoléculaires, il atteint par contre la valeur maximum s'il y a en solution cinq fois plus de sel gauche que de sel droit.

En comparant les analyses N^o 19 et 20, on constate que l'entraînement est sensiblement le même dans une solution à 20 % d'alcool que dans l'eau. Cette remarque est intéressante au point de vue analytique, parce que les titrages sont beaucoup plus rapides en solution alcoolisée qu'en solution aqueuse.

Dans les expériences suivantes, j'ai titré l'acide

tartrique gauche en présence d'un excès de sel droit. Il en résulte que les tartrates droit et gauche de chaux se comportent de la même façon au point de vue de l'entraînement par le racémate.

Titrages avec excès de sel droit.

N ^{os}	cc. N/10 tart. d.	cc. N/10 tart. g.	Inflexion théorique	Inflexion observée	Ecart %	Milieu
25	10,0	2,42	0,484	0,545	+ 12	20 % alc.
26	10,0	4,85	0,970	1,051	+ 8,3	»
27	10,0	4,85	0,970	1,050	+ 8,2	»

Voici enfin quelques dosages d'acide tartrique droit effectués en présence d'acides malique, succinique et citrique. Les solutions soumises à l'analyse contenaient en outre, comme les précédentes, 20 % d'alcool et 1 % d'acide acétique.

N ^{os}	cc. N/10 tart. d. Na	cc. N/10 ac. tart. g.	cc. N/10 malat. Na	cc. N/10 succ. Na	cc. N/10 citr. Na	Inflexion théorique	Inflexion observée	Ecart %
28	2,0	9,7	6,0	2,5	1,2	0,400	0,442	+ 10,5
29	2,1	9,8	14,9	3,4	—	0,420	0,473	+ 12,6
30	2,5	9,8	9,9	3,4	5,7	0,500	0,543	+ 8,6
31	3,0	9,7	6,0	2,5	1,2	0,600	0,653	+ 8,8
32	3,1	9,8	4,5	—	11,4	0,620	0,711	+ 14,6
33	3,6	9,8	12,0	1,7	—	0,720	0,777	+ 7,9
34	4,4	9,8	6,0	1,7	2,8	0,880	0,933	+ 6,0
35	4,5	9,7	6,0	2,5	1,2	0,900	0,978	+ 8,7
36	5,0	9,7	7,45	—	—	1,000	1,076	+ 7,6
37	5,0	9,8	3,0	3,4	5,7	1,000	1,071	+ 7,4
38	5,8	9,8	17,9	0,85	—	1,160	1,214	+ 4,7
39	6,0	9,7	6,0	2,5	1,2	1,200	1,277	+ 6,4
40	6,5	9,8	—	1,7	7,1	1,300	1,337	+ 2,9
41	7,0	9,8	6,0	3,4	4,3	1,400	1,453	+ 3,8
42	7,5	9,7	6,0	2,5	1,2	1,500	1,574	+ 4,9
43	7,8	9,8	14,9	0,85	1,4	1,560	1,609	+ 3,1

La comparaison de ces écarts avec ceux obtenus auparavant (N^{os} 12 à 24) montre nettement que les acides malique, succinique et citrique n'exercent aucune action sur l'entraînement du tartrate actif. Ces résultats confirment les observations faites déjà par M. Kling et prouvent que les acides organiques, qui accompagnent habituellement l'acide tartrique dans les vins, ne faussent pas le dosage physico-chimique de cet élément à l'état de racémate de calcium.

La conclusion à tirer de ces expériences est que, si l'on veut obtenir un dosage rigoureux de l'acide tartrique en solution, on devra effectuer deux titrages, l'un approximatif, l'autre exact. Le premier, en ajoutant au liquide à analyser un excès de tartrate gauche; le second, en ajoutant à ce même liquide autant de sel gauche qu'on a dosé de sel droit dans la première opération.

On peut encore plus simplement se contenter du premier titrage et obtenir quand même des résultats exacts, en fixant la normalité du réactif, non pas par gravimétrie, mais par la méthode des conductibilités. La solution d'acétate de calcium est titrée par rapport à 3 ou 4 solutions, à 20 % d'alcool, contenant des quantités connues mais différentes d'acide tartrique droit. A chaque concentration d'acide tartrique correspond un certain volume de réactif, mais il ne peut naturellement pas y avoir proportionnalité entre ces valeurs, puisque l'entraînement varie d'une solution à l'autre.

Si maintenant on construit un graphique, en portant en abscisses les volumes de réactif et en ordonnées les poids d'acide tartrique correspondants, on pourra alors interpoler la quantité d'acide donnée par une inflexion quelconque. Il va sans dire qu'un tel graphique (fig. 3) n'a de valeur que pour autant qu'on utilise le même réactif et la même solution de tartrate gauche, et que les titrages sont effectués dans des conditions identiques.

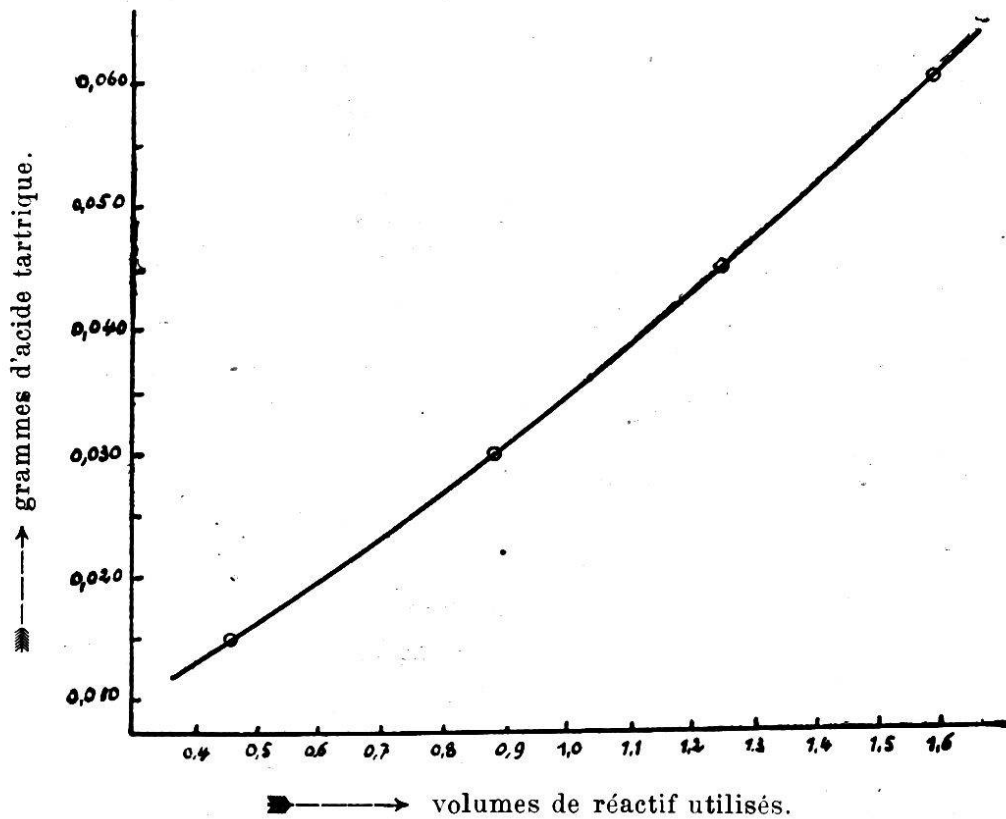


Fig. 3.

Pour vérifier l'exactitude de ce procédé, j'ai construit un diagramme avec les solutions N^{os} 12, 15, 21 et 23, dans lesquelles le rapport acide tartrique gauche/acide tartrique droit varie de 2/10 à 8/10, et j'ai déterminé l'acide tartrique droit dans les autres solutions renfermant le même excès (9,7 à 9,8 cc N/10) de sel gauche. (Voir tableau page 67).

Si le procédé fournit des résultats aussi satisfaisants, c'est qu'il tient compte de la plupart des causes d'erreur qui affectent le dosage d'acide tartrique par conductibilité, en particulier de celle qui pourrait provenir d'une impureté de l'acide tartrique gauche.

II. Modification de la méthode de dosage des acides tartrique, malique et succinique du vin.

Dans un mémoire précédent, publié en collaboration avec M. Dutoit, nous avons décrit une méthode de dosage volumétrique des acides tartrique, malique et

Nos	Acide tartrique en grammes		Nos	Acide tartrique en grammes		Titrages effectués en présence des quantités suivantes d'acides exprimées en grammes		
	Théorique	Observé		Théorique	Observé	Ac malique	Ac. succiniqu	Ac. citrique
13	0,0150	0,0150	28	0,0150	0,0146	0,0402	0,0147	0,0084
14	0,0187	0,0178	29	0,0157	0,0155	0,1000	0,0200	—
16	0,0300	0,0307	30	0,0187	0,0178	0,0603	0,0200	0,0399
17	0,0375	0,0385	31	0,0225	0,0215	0,0402	0,0147	0,0084
18	0,0375	0,0387	32	0,0232	0,0236	0,0301	—	0,0798
19	0,0375	0,0377	33	0,0270	0,0262	0,0805	0,0100	—
20	0,0375	0,0387	34	0,0330	0,0321	0,0402	0,0100	0,0196
22	0,0450	0,0445	35	0,0337	0,0337	0,0402	0,0147	0,0084
24	0,0600	0,0604	36	0,0375	0,0377	0,0498	—	—
			37	0,0375	0,0377	0,0201	0,0200	0,0399
			38	0,0435	0,0433	0,1198	0,0050	—
			39	0,0450	0,0457	0,0402	0,0147	0,0084
			40	0,0488	0,0484	—	0,0100	0,0497
			41	0,0525	0,0534	0,0402	0,0200	0,0301
			42	0,0563	0,0585	0,0402	0,0147	0,0084
			43	0,0585	0,0601	0,1000	0,0050	0,0098

succinique du vin, avec les conductibilités électriques comme indicateur de fin de réaction¹. Je rappelle que cette méthode consiste², en principe, à précipiter en bloc dans le vin les trois acides organiques par un excès de nitrate d'argent, à traiter le précipité par une solution alcoolisée de bromure de sodium qui met en liberté les tartrate, malate et succinate de soude :

Sels organiques de Ag + NaBr → sels organiques de Na + AgBr.

La solution des sels organiques ainsi obtenue contient 50 % d'alcool et est deux fois plus diluée que le vin en acides tartrique, malique et succinique. On y prélève

¹ Bull. Soc. chim, 4^e série, t. 13, p. 832 ; 1913.

² DUBOUX. Trav. de chim. alim. et d'hyg., t. 4, p. 229 ; 1913.

trois parties aliquotes, dans lesquelles on dose successivement :

a) La somme tartrique + malique + succinique, par le nitrate de lanthane, en milieu neutre contenant 50 % d'alcool.

b) La somme tartrique + malique, par le même réactif, dans un milieu contenant 2 % d'acide acétique et 60 % d'alcool.

c) L'acide tartrique, par l'acétate de baryum, dans un milieu contenant 5 % d'acide acétique et 85 % d'alcool.

Les acides malique et succinique sont dosés par différence.

En appliquant cette méthode à l'analyse d'un grand nombre de vins naturels et artificiels, nous avons constaté que les dosages a) et b) sont toujours exacts, que celui de l'acide tartrique conduit généralement à des résultats satisfaisants, mais qu'il est en défaut lorsque la quantité d'acide malique dépasse 3,4 gr. par litre : une petite partie de cet acide précipite alors à l'état de malate de baryum et compte comme acide tartrique. C'est pourquoi nous avons recommandé de conserver la méthode du bitartrate pour doser l'acide tartrique dans les vins nouveaux particulièrement acides.

Le procédé au racémate, que j'ai étudié dans la première partie de ce travail, est sans contredit plus avantageux que le procédé au tartrate de baryum pour doser l'acide tartrique du vin. Il est à la fois plus précis et plus simple puisqu'il s'applique à tous les vins, même à ceux qui contiennent beaucoup d'acide malique ou citrique.

En modifiant dans ce sens la méthode de dosage par conductibilité des acides tartrique, malique et succinique, non seulement l'acide tartrique est déterminé exactement dans tous les cas, mais l'acide malique — qui s'obtient

en retranchant l'acide tartrique de la somme tartrique + malique — est dosé avec une plus grande précision.

Dans un cas seulement le titrage avec l'acétate de baryum s'imposera, c'est lorsque l'analyse préliminaire aura prouvé l'existence d'acide citrique dans le vin; le titrage en question donnera alors la somme tartrique + citrique, et l'acide citrique sera dosé par différence.

Mode opératoire. — Le dosage par conductibilité des acides tartrique, malique et succinique du vin, comprend les opérations suivantes : 1° préparation de la solution des sels organiques, 2° titrages *a)*, *b)* et *c)* sus-mentionnés. Ces diverses opérations ont été décrites avec beaucoup de détails dans la publication déjà citée, aussi me contenterai-je d'indiquer ici la technique du dosage de l'acide tartrique à l'état de racémate, qui constitue le seul changement apporté à la méthode.

Les solutions dont on a besoin pour effectuer ce dosage sont les suivantes :

Acide tartrique gauche N/10. Dissoudre 7,5 gr de cet acide dans l'eau, ajouter 5 à 10 cc de formol et compléter à un litre ¹.

Tartrate neutre de sodium N/10. Dissoudre dans l'eau 7,5 gr d'acide tartrique ordinaire, neutraliser avec la soude et compléter à un litre.

Acétate de calcium N/1. Dissoudre 88 gr de sel dans l'eau, ajouter quelques gouttes de formol et compléter à un litre. La normalité de ce réactif est établie en titrant, par conductibilité, successivement 2, 4, 6, 8 cc de la solution de tartrate neutre de sodium, comme suit :

On introduit dans la cuve la quantité, exactement mesurée, de tartrate neutre; on ajoute 10 cc d'acide tar-

¹ Il est préférable d'utiliser ici l'acide plutôt que le sel de soude ou d'ammoniaque qui augmenterait inutilement la conductibilité. L'emploi du sel serait au contraire recommandable dans le cas où le liquide à analyser contiendrait peu d'alcalinité.

trique gauche N/10; 0,5 cc d'acide acétique cristallisable; 10 cc de soude caustique N/10; 10 cc d'alcool à 95 %; de l'eau pour parfaire 50 cc. On titre de la manière habituelle¹ en ajoutant l'acétate de calcium toujours par 0,2 cc à la fois et en attendant, après chaque addition, que la conductibilité soit constante.

Ces quatre titrages permettent de construire la figure 3 dont il a été parlé plus haut. J'ai obtenu, par exemple, les chiffres suivants :

Concentration de l'acide tartrique, en cc N/10	2	4	6	8
Concentration de l'acide tartrique, en gr.	0,015	0,030	0,045	0,060
Volume de réactif, en cc N/1.	0,456	0,880	1,256	1,606

Le dosage de l'acide tartrique dans la « solution des sels organiques » du vin s'effectue de la manière suivante :

On prélève 20 cc de solution (quantité correspondant à 10 cc de vin), auxquels on ajoute : 10 cc d'acide tartrique gauche N/10; 0,5 cc d'acide acétique et 20 cc d'eau. On titre en observant les mêmes précautions, on construit la courbe de précipitation et l'on cherche sur le graphique 3 la quantité d'acide tartrique correspondant à l'inflexion observée. Durée du titrage : 20 minutes².

Pour obtenir des résultats strictement comparables dans les titrages, il est nécessaire que chaque addition de réactif porte sur le même volume de 0,2 cc qui convient le mieux dans le cas particulier.

¹DUTOIT et DUBOUX, Analyse des vins par volumétrie physico-chimique, Lausanne 1912.

² Il résulte d'expériences inédites, faites dans le laboratoire de Lausanne par M. Caeiro, que ce dosage d'acide tartrique peut être réalisé en quelques minutes seulement, à condition d'ajouter préalablement au liquide à analyser un peu de racémate de calcium finement pulvérisé.

Voici le détail d'une opération montrant bien quelle est la sensibilité de la méthode :

20 cc solution de sels organiques contenant

{	tartrate de sodium	6,0 cc N/10	
	malate	» 6,0	»
	succinate	» 2,5	»
	citrate	» 1,2	»

Résistance = 100 ohms

cc réactif	Conductibilité (en unités arbitraires)
0	1,051
0,2	1,047
0,4	1,047
0,6	1,047
0,8	1,047
1,0	1,047
1,2	1,050
1,4	1,088
1,6	1,143
1,8	1,198
2,0	1,254

L'inflexion est à la division 1,252, soit à 1,277 cc en tenant compte de la correction de la burette. Elle correspond à 6,09 cc N/10 d'acide tartrique. Erreur 1,5 %.

Des recherches en cours indiqueront si le procédé est applicable au dosage de l'acide tartrique effectué directement dans le vin.

En terminant, je ferai observer que la méthode de détermination d'un corps actif à l'état de racémate est susceptible de généralisation. L'application qui en a été faite au dosage de l'acide tartrique des milieux naturels pourra, semble-t-il, être répétée aux dosages d'autres acides renfermant un ou deux atomes de carbone asy-

métriques. Ainsi l'acide malique, qu'on obtient actuellement par différence, sera vraisemblablement déterminé directement par ce procédé, à condition de trouver un racémate correspondant insoluble.

Une telle extension de la méthode rendrait sûrement des services appréciables en chimie analytique, où l'on a précisément besoin de réactifs réellement spécifiques des corps qu'on se propose de déterminer.
