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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 11 (1920)

Heft: 2-3

Artikel: Sur la composition chimique de deux vins vaudois de 1918

Autor: Tonduz, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984223

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

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

proposons pour l'usage courant, c'est-à-dire pour les déterminations dans des « bouillons concentrés » l'emploi d'un colorimètre à tubes de la construction la plus simple et dont le prix en permet l'achat par chaque laboratoire.

Vu les diverses sources d'erreurs, il ne faut pas considérer cette méthode comme étant dans chaque cas rigoureusement exacte; mais la méthode de *Folin* étant certainement la meilleure que nous ayons actuellement, on peut donc admettre que les résultats que l'on obtiendra avec cette méthode sont d'une exactitude suffisante pour la pratique.

On se servira de la tabelle ci-dessous pour calculer la teneur en créatinine lorsque l'on aura opéré avec notre procédé colorimétrique (c'est-à-dire que le nombre de mg de créatinine correspondant à la hauteur est contenu dans les 500 cm³ de liquide, soit dans la substance pesée au début).

2,5	mg	correspondent	à	environ	18,0	cm de hauteur
3,0	»	»	»		14,5	» »
3,5	»	»	»		11,5	» »
4,0	»	»	»		9,9	» »
4,5	»	»	»		9,5	» »
5,0	»	»	»		8,6	» »
5,5	»	»	»		7,7	» »
6,0	»	»	»		7,2	» »
6,5	»	»	»		6,7	» »
7,0	»	»	»		6,3	» »
8,0	»	»	»		5,5	» »
9,0	»	»	»		4,8	» »
10,0	»	»	»		4,2	» »
12,0	»	»	»		3,6	» »
15,0	»	»	»		2,8	» »
20,0	»	»	»		2,2	» »

Par interpolation on obtiendra les valeurs intermédiaires.

Sur la composition chimique de deux vins vaudois de 1918.

Par PAUL TONDUZ, chimiste à la Station Viticole de Lausanne.

La plus grande partie de ce travail a été exécutée alors que Monsieur le Dr Porchet, aujourd'hui Conseiller d'Etat, était encore directeur des Laboratoires de Chimie de la Station Viticole; je suis heureux de l'occasion qui m'est offerte de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour toute la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner pendant les 11 années que j'ai passées sous sa direction distinguée.

Je tiens également à remercier Mr. Auguste Gaillard, municipal à Lausanne, qui a bien voulu mettre gracieusement à ma disposition le vin du Dézaley nécessaire à mon travail.

La statistique analytique des vins vaudois de 1918, publiée par le Laboratoire de chimie de la Station viticole de Lausanne, a donné des résultats d'une diversité encore non constatée chez nous quant à la composition chimique de nos vins.

Cette variation de composition était due à trois causes principales, la production, le degré de maturation très inégal, et enfin, l'évolution des vins en cave.

Au moment des vendanges, grâce à la forte production et à une maturation incomplète des raisins, la plupart de nos moûts possédaient une teneur en sucre moyenne, mais l'acidité par contre était assez élevée.

Cette acidité était due en majeure partie à de l'acide malique; or nous savons que cet acide malique peut subir dans des conditions spéciales une fermentation secondaire le transformant en acide lactique; le résultat final de ce processus biologique est donc une notable diminution de l'acidité totale du vin.

En cave, bon nombre de nos vins ont subi cette seconde fermentation et de ce fait se sont trouvés grandement améliorés, d'autres au contraire, se sont montrés réfractaires et par conséquent sont restés très acides.

En présence de ces constatations il m'a semblé intéressant d'étudier la composition chimique de quelques types de ces vins rétrogradés ou non, pour démontrer le rôle considérable que peut jouer la fermentation malolactique spécialement dans l'équilibre des acides organiques du vin. Toutefois étant donné la longueur des analyses j'ai dû limiter mon travail à l'étude de deux vins caractéristiques de la récolte de 1918.

Ces deux vins proviennent de vignobles assez différents quant à l'exposition et aux conditions météorologiques, cependant la comparaison des résultats obtenus par l'analyse ne sera que plus frappante pour confirmer l'amplitude énorme des variations constatées dans la composition chimique des 1918.

Le premier de ces échantillons est un Pully recolté dans les vignes de la nouvelle Station Viticole fédérale; encavé dans d'exellentes conditions ce vin a fermenté très normalement, puis s'est rapidement éclairci et dès lors est resté tel quel, surtout il n'a pas subi la fermentation malo-lactique. Le second échantillon provient du Dézaley, cette région viticole la plus généreuse et la plus réputée de notre vignoble vaudois et suisse. Les Dézaley de 1918 sont caractérisés avant tout par une acidité totale extraordinairement faible, dont la cause en sera étudiée plus loin. Le tableau No. 1 donne les résultats analytiques tels qu'ils ont été publiés dans la Statistique suisse des vins.

De l'examen de ce tableau la première chose qui frappe ce n'est pas tant la différence des degrés alcooliques, car cette différence se comprend,

mais bien plutôt l'énorme écart entre les acidités totales, cet écart est de 5,6 grammes où mieux de 74 cm^3 N par litre.

Tableau No. 1.

	PULLY	DÉZALEY
Poids spécifique à + 15°	0,9965	0,9914
» » du liquide distillé à + 15°	0,9874	0,9845
» » du vin débarassé de l'alcool à + 15°	1,0091 (calculé)	1,0069 (calculé)
» » » » » » » à + 15°	$1,0090_3$ (pesé)	1,0068 (pesé)
Alcool vol. %	9,4 = 7,4 g %	11,9 = 9,45 g %
Extrait indirect total g p. l	21,7	16,45
Substances réductrices g p. l	1,0	0,70
Extrait sans sucre g p. l	20,7	15,75
Acidité totale g p. l	9,5 = 126 cm^3 N	3,9 = 52 cm^3 N
» volatile g p. l	0,25 = 4 cm^3 N	0,4 = 7 cm^3 N
» fixe g p. l	9,2 = 122 cm^3 N	3,4 = 45 cm^3 N
Extrait reste g p. l	11,5	12,35
Matières minérales g p, l	2,10	1,92
Chiffre d'alcalinité g p. l	5,0	5,8
Acide sulfureux total mg p. l	59	7,7
» » libre mg p. l	3	1,2
» » combiné mg p. l	56	6,5
» sulfurique en Jon SO^4 g p. l	0,55 = 11,5 cm^3 N	0,24 = 5,0 cm^3 N
» » en K^2SO^4 g p. l	1,0	0,44

A quoi est due cette grosse différence? Evidemment la qualité et le degré de maturation n'étaient pas les mêmes, mais comme nous le verrons plus loin, le principal facteur reste encore dans l'évolution des vins en cave en particulier dans la rétrogradation malo-lactique.

Détermination et calcul des acides organiques.

Avant d'exposer les résultats obtenus par la détermination des acides organiques contenus dans ces vins, il convient de dire quelques mots sur les méthodes employées. L'acide tartrique total a été dosé d'après la méthode officielle du Manuel Suisse pour l'analyse des Denrées alimentaires, il en a été de même pour les acides acétique et lactique.

Les déterminations des acides maliques et succinique [1]) sont un peu plus compliquées, et demandent pour l'acide succinique en particulier un appareil à perforation spécial.

On dose tout d'abord la somme acide malique + succinique par la méthode de Steiner und von der Heide; puis l'acide succinique seul est déterminé par la méthode de Kunz, l'acide malique enfin s'obtient par différence entre les deux dosages.

L'exécution de ces méthodes demande beaucoup de minutie et de temps, mais avec un peu d'habitude et de dextérité les résultats que l'on obtient sont parfaitement concordants.

[1]) *Babo* und *Mach*, Kellerwirtschaft 1910, p. 617 et 623.

L'acide tannique à son tour a été dosé d'après la méthode conventionnelle de *Löwenthal* et *Neubauer* [1]), enfin, dans les deux vins examinés je n'ai pas constaté la présence d'acide citrique ni d'acide oxalique.

Les résultats de ces déterminations sont contenus dans le tableau No. 2.

Tableau No. 2.

		Pully	Dézaley
Acide tartrique	total g p. l	3,94 = 52,6 cm³ N	1,62 = 21,6 cm³ N
» malique	» » » »	4,00 = 60 cm³ N	0,09 = 1,3 cm³ N
» succinique	» » » »	0,75 = 13 cm³ N	0,50 = 8,5 cm³ N
» acétique	» » » »	0,25 = 4 cm³ N	0,42 = 7,0 cm³ N
» lactique	» » » »	0,86 = 10 cm³ N	2,90 = 32,0 cm³ N
» tannique	» » » »	0,35 = 1,0 cm³ N	0,14 = 0,5 cm³ N
	Total	10,15 = 140,6 cm³ N	5,67 = 70,9 cm³ N

Le tableau No. 2 constitue un exemple frappant de l'influence énorme que peut avoir l'action de la fermentation malo-lactique sur la composition chimique du vin.

Examinons le cas du vin de Pully, supposons que les 4 grammes d'acide malique qu'il renferme aient pu subir la fermentation malo-lactique; l'équation de cette fermentation pouvant être représentée par:

$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{acide malique}} = \underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{acide lactique}} + CO^2$$

Nous voyons que nos 4 g d'acide malique donneront naissance, après fermentation complète, à 2,83 g d'acide lactique; ces 2,83 g d'acide lactique représentent 31 cm³ d'acide N.

L'abaissement de l'acidité totale due à ce seul phénomène devrait donc être de 60 — 31 = 29 cm³ N qui calculés en acide tartrique correspond à 2,17 g.

L'acidité totale réelle du vin par conséquent ne devra plus être que de 7,3 au lieu de 9,5 qu'elle était primitivement.

La preuve de ce calcul, en somme tout théorique, est fourni par un autre échantillon de ce même vin de Pully, qui, laissé en observation au laboratoire, a spontanément subi la fermentation malo-lactique, cela sans adjonction quelconque de ferments ou produits spéciaux.

L'analyse sommaire de ce vin a donné les résultats suivants:

Tableau No. 3.

		Pully échantillon laboratoire	Différence avec Analyse échant. cave
Acidité totale	g p. l	7,35	— 2,15
Acide tartrique total	» » »	3,55	— 0,40
» lactique »	» » »	3,60	+ 2,74
» acétique »	» » »	0,60	+ 0,35

[1]) *Babo* et *Mach*, Kellerwirtschaft 1910, p. 633.

L'augmentation de l'acide lactique est donc de 2,74 g par litre ce qui correspond à une rétrogradation de 3,7 g d'acide malique, autrement dit à une diminution de l'acidité totale de 27,6 cm³ N soit 2,1 g d'acidité tartrique.

Si l'on admet que la quantité d'acide succinique n'a pas varié il est facile alors de vérifier les résultats indiqués ci-dessus; il suffit de calculer l'acidité totale que doit posséder l'échantillon de vin rétrogradé en tenant compte pour celà des variations constatées dans l'analyse des acides organiques des deux vins.

Tableau No. 4.

Acidité totale du vin avant la rétrogradation malo-lactique		9,5 g p. l
— Précipitation du tartre g p. l	— 0,40	
— Abaissement de l'acidité totale due à la fermentation malo-lactique, calculé en acide tartrique	— 2,10	
Diminution totale g p. l =	2,50;	— 2,5 g p. l
	Reste	7,0 g p. l
+ Augmentation de l'acidité volatile 0,35 g = 0,43 g acide tartrique + 0,43 g p. l.		
	Acidité totale calculée	7,43 g p. l
	» » observée	7,35 g p. l
	Différence	0,08 g p. l

Comme on le voit, ces résultats sont parfaitement concordants. Il nous sera facile maintenant d'exécuter un calcul inverse et de rechercher par ce moyen quelle devait être l'acidité totale primitive du Dézaley.

A cet effet admettons, ce qui n'est cependant pas tout à fait exact, que tout l'acide lactique provient de l'acide malique, les 2,9 g d'acide lactique du Dézaley correspondraient à 4,3 g d'acide malique.

L'acidité totale minimale du Dézaley devait donc être (Tableau 5) de 6,4 g par litre.

Tableau No. 5.

Acidité totale titrable du Dézaley en cm³ N par litre		= 52,0
Acide malique calculée . .	65 cm³ N	
» lactique du vin . . .	32 cm³ N	
Diminution de l'acidité . . =	33 cm³ N	+ 33,0
Acidité totale primitive en cm³ N par litre		= 85,0
» » » calculée en acide tartrique . . .		= 6,4

Faute de moyens d'appréciations je n'ai pas pus tenir compte de la précipitation d'une certaine quantité de tartre, ni d'une action éventuelle de ferments ou d'enzymes spéciaux propre à augmenter légèrement la teneur du vin en acide lactique au détriment du sucre. L'acidité totale de 6,4 correspond du reste avec les acidités des moûts de la même région et des mêmes récoltes lesquelles variaient de 6,8 à 7,4 grammes par litre. La rétrogradation malo-lactique a donc provoqué un abaissement de 40 % de l'acidité totale.

Ce premier point acquis, il m'a semblé utile de comparer et de vérifier par le calcul les résultats obtenus par les dosages chimiques des acides organiques.

Toutefois avant d'aller plus loin quelques considérations théoriques sont ici nécessaires.

Pour le chimiste-analyste, l'acidité totale d'un vin est en quelque sorte la concentration moléculaire des acides libres titrables par la soude et le tournesol; le résultat est généralement exprimé en grammes par litre d'acide tartrique ou sulfurique, mais il semble plus rationnel d'indiquer ce résultat en millimoles d'un acide monobasique, c'est-à-dire en cm^3 normal par litre.

Les acides sulfurique et chlorhydrique, beaucoup plus forts que les acides organiques, existent toujours dans le vin à l'état de sels neutres.[1]) L'acide phosphorique par contre, qui possède un ion H fortement ionisé tandis que les deux autres ne le sont que très peu, se trouve dans le vin à l'état de phosphate primaire MH^2PO^4, l'acide sulfureux enfin existe a l'état de sel acide.

Lorsqu'on titre une solution d'acide phosphorique avec une solution alcaline, nous savons que le virage de l'indicateur (tournesol) a lieu lorsque le deuxième ion H de l'acide est neutralisé c'est-à-dire quand les $^2/_3$ de l'acide phosphorique sont combinés à la base. Par conséquent l'acidité totale d'un vin est due 1° aux acides organiques et à leurs sels acides, 2° à $^1/_3$ de l'acide phosphorique contenu dans le vin, 3° à $^1/_2$ de l'acide sulfureux, cette dernière quantité étant habituellement si petite qu'elle est négligeable, il n'en sera pas tenu compte dans les calculs qui vont suivre.

L'alcalinité du vin est la quantité d'alcali exprimé en cm^3 N combinée aux acides organiques. L'alcalinité des cendres dont la détermination est courante représente en quelque sorte l'alcalinité fixe du vin, mais il ne faut pas oublier que celui-ci renferme des alcalis volatils comme l'ammoniaque et quelques bases aminées qui échappent au dosage lors de l'incinération des cendres; en outre l'alcalinité des matières minérales comme elle est pratiquée habituellement ne donne pas des résultats exacts à cause de l'acide phosphorique.

Les phosphates primaires du vin se transforment par calcination en phosphates tertiaires, cette transformation se fait au détriment des carbonates alcalins; l'addition d'acide ramène ces phosphates tertiaires à l'état de sel primaire et lorsqu'on neutralise cette solution par la sonde titrée les phosphates primaires passent progressivement à l'état secondaire.

Théoriquement le virage de l'indicateur a lieu lorsque tous les phosphates sont à l'état de sels secondaires, mais pratiquement le virage de la phénolphtaléine qui est l'indicateur recommandé ne se produit pas d'une façon bien nette de telle sorte que les résultats obtenus ne sont pas très exacts.

---

[1]) *P. Dutoit* et *M. Duboux*, Analyse physico-chimique des vins, 1912, p. 99.

Von der Heide et *Baragiola*[1]), puis plus tard MM. *Dutoit* et *Duboux* recommandent de doser l'alcalinité des cendres selon Farnsteiner en éliminant les phosphates avant la titration, puis ajouter au résultat obtenu les $^2/_3$ de l'acide phosphorique; on obtient ainsi l'alcalinité fixe du vin. L'alcalinité totale est la somme alcalinité fixe + alcalinité volatile, le tout étant exprimé en cm³ N par litre.

Connaissant maintenant toutes ces valeurs il nous est facile d'établir par le calcul un contrôle des différents dosages des acides organiques du vin; le tableau N° 6 résume ce mode de faire.

Tableau No. 6.

	PULLY		DÉZALEY	
Alcalinité selon Farnsteiner cm³ N p. l . . .	10,5		11,0	
+ $^2/_3$ Acide phosphorique PO^4 cm³ N p. l .	6,6		9,8	
+ Ammonium NH^4 cm³ N p. l	2,2		3,0	
Total des alcalis combinés aux acides organiques = = *Acides organiques non titrables* = *t* . . .	19,3		23,8	
Acides titrables (acidité totale) cm³ N p. l . .		126		52
— $^1/_3$ Acide phosphorique		3,3		4,9
= Acides organiques titrables = S		122,7		47,1
Total des acides organiques = t + s = . .	142,0 cm³ N		70,9 cm³ N	
Total des acides organiques déterminés par dosages directs: (voir Tableau No. 2) en cm³ N	140,6		70,9	
Différence avec le calcul = ...	1,4		0,0[1])	

[1]) L'acide malique dans le Dézaley a été dosé par différence.

Comme il est aisé de s'en rendre compte, la concordance entre le calcul des acides organiques et les dosages séparés de chacun de ces acides, est très bonne, elle témoigne nettement en faveur des méthodes analytiques employées.

Cependant il convient de faire ici une petite réserve au sujet du dosage de l'acide succinique.

Dans un travail en tout point remarquable et déjà cité MM. *von der Heide* et *Baragiola*[2]) donnent une règle empirique pour le calcul de l'acide succinique d'un vin en fonction de son degré alcoolique; ces auteurs indiquent comme relation qu'à un gramme d'alcool correspond 0,17 cm³ N d'acide succinique, autrement dit 0,00969 grammes.

[1]) Landw. Jahrbücher, 1910, p. 1045.
[2]) Landw. Jahrbücher, 1910, p. 1041.

En appliquant cette règle aux deux vins qui font l'objet de ce travail on constate que pour le vin de Pully les résultats de l'analyse correspondent exactement à ceux fournis par le calcul, tandis que pour le Dézaley la différence est considérable, le calcul donnant un résultat beaucoup trop élevé.

J'ai contrôlé cette différence en ajoutant au vin des quantités connues mais variables d'acide succinique pur, puis en répétant le dosage tout comme pour le vin naturel j'ai toujours retrouvé le même résultat.

Tableau No. 7. **Bilan de l'extrait.**

	PULLY	DÉZALEY
Extrait total d'après Tabarié g p. l	21,7	16,45
Acides organiques g p. l	10,2	5,63
Sucre g p. l.	1,0	0,70
Matières minérales g p. l	2,10	1,92
Glycérine g p. l	6,50	6,00
Substances azotées (Albuminoides + NH^4) g p. l	1,17	2,02
Total g p. l. . . . . , ...	20,97	16,25
— ½ acide acétique =	0,10	0,20
— Reste carbonique CO^3 =	0,20	0,30
Reste g p. l	20,67	15,75
Différence entre les dosages et le calcul . .	—1,03	—0,70

J'en conclus que dans ce cas spécial tout au moins la teneur d'un vin en acide succinique n'est pas nécessairement fonction du degré alcoolique.

Ayant encore dosé la glycérine et la matière azotée il m'a semblé intéressant de dresser le bilan de l'extrait total des deux vins qui font l'objet de cette étude.

La différence entre le calcul et les diverses déterminations n'est pas considérable, elle s'explique fort bien par le fait que tous les corps existant dans le vin n'ont pu être dosés, cette différence représente donc la valeur des éléments neutres indéterminés du vin.

Bilan physico-chimique des acides organiques.

Lorsqu'on connaît la concentration moléculaire des différents acides organiques du vin, et que d'autre part l'alcalinité totale de celui-ci est connue il peut paraître intéressant de connaître dans quelles proportions les bases vont se répartir sur chacun des acides, autrement dit quelle sera, pour chaque acide, la quantité libre et la quantité combinée.

Le calcul seul peut donner la solution du problème, et toutes les méthodes chimiques qui ont été préconisées pour doser l'acide tartrique libre et le tartre d'un vin par exemple, ne sont que des méthodes conventionnelles, dont les résultats eux aussi ne peuvent être que conventionnels.

Les lois qui sont à la base du calcul physico-chimique de répartition des alcalis du vin sur les différents acides organiques de celui-ci sont les lois générales de la dissociation électrolytique des acides, et des équilibres entre électrolytes.

Lorsqu'une base est en quantité insuffisante pour neutraliser plusieurs acides dans une même solution, elle se répartit sur chacun d'eux proportionnellement 1° à leurs concentrations moléculaires réciproques, 2° à leurs forces, autrement dit proportionnellement à leurs degrés de dissociation électrolytique.

Quartaroli [1]) le premier a trouvé un moyen pratique pour résoudre le problème, son mode de calcul a été repris et complété plus tard par MM. *von der Heide* et *Baragiola* [2]), enfin il y a quelques années, MM. les prof. *Dutoit* et *Duboux* [3]) de l'Université de Lausanne ont à leur tour publié une nouvelle méthode de calcul de répartition des bases sur les divers acides organiques du vin en partant du degré d'acidité réelle du vin, c'est-à-dire de la concentration des ions H.

Dans les deux méthodes, les lois qui sont à la base de ce calcul physico-chimique sont les mêmes.

La méthode selon Quartaroli peut paraître scientifiquement plus exacte, mais elle nécessite des calculs fort longs ainsi que la connaissance de tous les acides et de toutes les bases du vin.

Le procédé de calcul de MM. Dutoit et Duboux, bien que n'étant pas exempt de toute critique, offre un grand avantage sur le précédent, celui de permettre le calcul de répartition pour un acide seulement sans qu'il soit nécessaire de connaître la concentration moléculaire de tous les acides du vin.

Les deux procédés donnent des résultats en général très concordants.

A. Calcul d'après Quartaroli.

Soit a, b, c, d, e, f, les concentrations moléculaires des acides tartrique, malique, succinique, acétique, lactique et tannique exprimées en millimoles équivalents, et soient x, y, z, t, v, u, les fractions de ces divers acides qui sont salifiées par les bases du vin; K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 sont les constants de dissociation des différents acides.

Si nous considérons 2 acides a et b, mis en présence d'une certaine quantité d'alcali insuffisante pour les neutraliser complètement x et y seront les fractions salifiées des acides a et b. Or nous savons que les rapports des quantités salifiées aux quantités non salifiées des deux acides sont entre eux comme le rapport de leurs constantes d'affinité, nous pouvons donc écrire

$$\frac{x}{a-x} : \frac{y}{b-y} = \frac{K_1}{K_2}$$

[1]) Ricerche chimico-fisiche sui vini. Staz. sperim. agr. ital. 1907, 60, 321—350.

[2]) Landw. Jahrb., 1910, p. 1058.

[3]) Analyse physico-chimique des vins 1912, p. 99—101.

d'où l'on tire la valeur de y en fonction d'x et on trouve

$$y = \frac{b\,x}{\frac{K_1}{K_2}\,a + \frac{K_2 - K_1}{K_2}\,x}$$

Par un raisonnement analogue on peut comparer un 3me acide avec le premier, puis un 4me et ainsi de suite.

On obtiendra pour chacun de ces acides la valeur de la quantité salifiée en fonction de la fraction combinée du premier acide pris comme base de comparaison.

Dans ce mode de calcul, l'acide tartrique est généralement pris comme acide de comparaison parce qu'il est celui qui a la plus forte constante de dissociation et que sa concentration dans les vins est habituellement une des plus grandes.

Une dernière équation enfin est donnée par la considération suivante: c'est que la somme, des quantités salifiées des acides organiques du vin, exprimés en cm^3 N, doit être égale à l'alcalinité totale, par conséquent

$$x + y + z + t + u + \ldots = m = \text{alcalinité totale.}$$

On admet généralement que les acides bibasiques tartrique, malique, succinique se conduisent dans le vin comme des acides monovalents, n'ayant qu'un ion H en partie remplacé par une base, et ne formant par conséquent que des sels acides: bitartrate, bimalate, et succinate-acide, mais au point de vue physico-chimique cela n'est pas tout à fait exact; il est certain que ces acides possèdent un de leurs ions H plus fortement beaucoup ionisé que le second, mais la constante de dissociation du 2me ion H n'est pas quantité négligeable du moins en ce qui concerne les acides malique et tartrique.

MM. les prof. Dutoit et Duboux donnent comme constantes [1]):

$$\text{bitartrate} = K_6 = 0{,}000045$$
$$\text{bimalate} = K_7 = 0{,}0000075.$$

Habituellement les chimistes qui s'occupent de ce genre de travaux se contentent de calculer la quantité de sels acides existant dans le vin, mais il va sans dire qu'au point de vue physico-chimique l'existence de tartrate et malate neutres dans le vin ne saurait être discutée malgré qu'à première vue cela paraisse étrange et choque notre esprit.

MM. les Dr *Baragiola* et *Godet* [2]) ont les premiers semble-t-il complété ces calculs et déterminé les tartrate et malate neutres d'un vin en partant de la concentration de ses acides déterminée par un premier calcul approximatif.

Il m'a paru intéressant de calculer à nouveau la concentration de ces sels neutres en modifiant légèrement la façon de procéder des auteurs précités.

---

[1]) Analyse physico-chimique des vins 1912, p. 99.

[2]) Darstellung der Ergebnisse einer Weinuntersuchung im Sinne der neueren chemisch-physikalischen Lehren.

A cet effet je considère les acides bibasiques comme étant formés chacun de deux acides monobasiques de concentrations égales ayant des constantes de dissociation différentes et dont la concentration moléculaire est la moitié de celle de l'acide bibasique. Mon calcul se présente alors comme suit:

Tableau No. 8. **Vin de Pully.**

	Concentration en cm³ N	Constantes de dissociation	Concentration de l'acide combiné en cm³ N
Acide Tartrique Ier ion H . =	a = 26,3 cm³ N	K_1 = 0,000970	x
» Malique Ier ion H . . =	b = 30,0 cm³ N	K_2 = 0,000395	y
» Succinique Ier ion H . =	c = 6,5 cm³ N	K_3 = 0,0000665	z
» Acétique . . . . . =	d = 4,0 cm³ N	K_4 = 0,000018	t
» Lactique . . . . . =	e = 10,0 cm³ N	K_5 = 0,000138	v
» Tartrique IIme ion H . =	f = a = 26,3 cm³ N	K_6 = 0,000045	u
» Malique IIme ion H . . =	g = b = 30,0 cm³ N	K_7 = 0,0000075	s
» Oenotanique	h = 1,0 cm³ N	K_8 = 0,000009	r

Dans le calcul du bilan des acides qui va suivre je ne tiens pas compte du 2me ion H de l'acide succinique qui possède une constante de dissociation négligeable; les équations sont les suivantes:

$$y = \frac{b_x}{\frac{K_1}{K_2} a + \frac{K_2 - K_1}{K_2} x}; \qquad z = \frac{c_x}{\frac{K_1}{K_3} a + \frac{K_3 - K_1}{K_3} x};$$

$$t = \frac{d_x}{\frac{K_1}{K_4} a + \frac{K_4 - K_1}{K_4} x}; \qquad v = \frac{e_x}{\frac{K_1}{K_5} a + \frac{K_5 - K_1}{K_5} x};$$

$$u = \frac{a_x}{\frac{K_1}{K_6} a + \frac{K_6 - K_1}{K_6} x}; \qquad s = \frac{b_x}{\frac{K_1}{K_7} a + \frac{K_7 - K_1}{K_7} x};$$

$$x + y + z + t + v + u + s = 19{,}30 \text{ cm}^3 \text{ N}.$$

L'acide tannique, qui a une concentration très faible et qui d'autre part possède une constante K très petite, n'est pas compté dans le calcul, cette omission volontaire ne change en rien du reste les résultats obtenus:

Le système d'équations ci-dessus est satisfait pour les valeurs suivantes:

x = 10,60 cm³ N
y = 6,50 »
z = 0,29 »
t = 0,05 »
v = 0,87 »
u = 0,80 »
s = 0,15 »

Total 19,26 cm³ N au lieu de 19,30 cm³ N, la différence de 0,04 cm³ N est négligeable.

Pour ce qui concerne le Dézaley, le mode de calcul est identique, et les résultats sont les suivants :

x =	8,65	cm³ N
y =	0,44	»
z =	0,95	»
t =	0,50	»
v =	11,50	»
u =	1,71	»
s =	0,03	»

Total 23,78 cm³ N au lieu de 23,80 cm³ N.

Les résultats complets du bilan physico-chimique des acides organiques des 2 vins de Pully et du Dézaley sont consignés dans les tableaux 9 et 11 qui à vrai dire sont plutôt des graphiques construits de la façon suivantes.

Chaque acide monobasique est représenté par un rectangle, sur l'axe horizontal je porte une longueur représentant la basicité de l'acide autrement dit 1 ion H, cette longueur est quelconque, mais la même pour tous les acides d'un même vin, les acides bibasiques seront représentés par 2 fois la valeur d'un ion H. En ordonnée je porte alors la concentration des acides en cm³ N par litre.

Il ne me reste plus qu'à indiquer pour chaque acide la fraction salifiée pour avoir la représentation graphique complète du bilan physico-chimique des acides organiques du vin.

Examinons le tableau N° 9 qui représente le bilan physico-chimique du vin de Pully, on constate pour l'acide tartrique par exemple que le 1er ion H de cet acide est salifié par 10,6 cm³ N sur une concentration totale de 26,3 cm³ N autrement dit le 40,3 % du 1er ion H est neutralisé tandis que le 2me ion H n'est presque pas salifié, 0,8 cm³ N soit le 3 % seulement.

Cette façon de représenter graphiquement la forme sous laquelle se présente un acide dans le vin, possède l'avantage de permettre un calcul rapide des trois états sous lesquels les acides bibasiques existent dans le vin.

Reprenons, dans le tableau N° 9, le détail du graphique de l'acide tartrique, on comprend sans peine que la quantité neutralisée du 2me ion H indique en même temps la concentration du sel neutre, la concentration du sel acide sera donnée par la différence entre les deux fractions neutralisées des deux ions H.

Un raisonnement identique s'applique à l'acide malique, quant à l'acide succinique seul le sel acide entre en ligne de compte.

L'examen approfondi du tableau N° 9 nous montre que dans le vin de Pully le 59,7 % de l'acide tartrique se trouve à l'état entièrement libre, le 37,2 % à l'état du sel acide, et le 3,1 % à l'état de tartrate neutre.

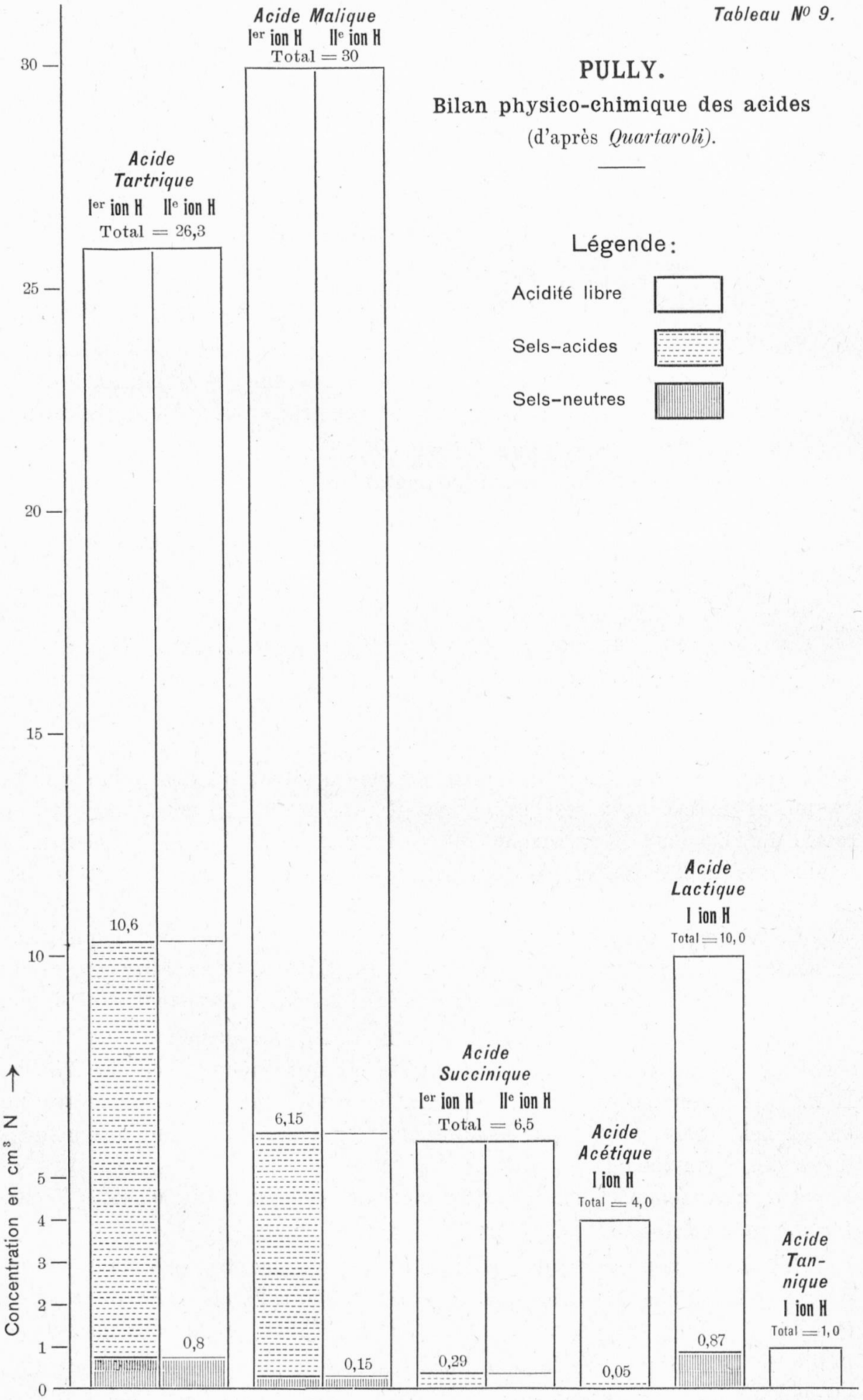
L'acide malique absolument libre forme le 78,3 % de la concentration totale de cet acide, le bimalate le 21,2 % et le malate neutre le 0,5 %.

Tableau N° 9.

PULLY.

Bilan physico-chimique des acides

(d'après *Quartaroli*).



PULLY. Bilan physico-chimique des Acides. (Calcul d'après Quartaroli).

Tableau No. 10.

Acides Organiques	Millimoles par litre				Grammes par litre				Millimoles équivalents = cm³ N p. l				
	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné Non Titrable	½ Combiné Titrable	Libre Titrable
Acide Tartrique . .	26,3	0,8	9,8	15,70	3,94	0,12	1,47	2,35	52,6	1,6	9,80	9,80	31,40
» Malique . . .	30,0	0,15	6,35	23,50	4,00	0,02	0,85	3,14	60,0	0,3	6,35	6,35	47,00
» Succinique . .	6,5	0,0	0,30	6,20	0,75	0,0	0,04	0,71	13,0	0,0	0,30	0,30	12,40
» Acétique . . .	4,0	0,04	0,0	3,96	0,25	0,002	0,0	0,24	4,0	0,04	0,0	0,0	3,96
» Lactique . . .	10,0	0,87	0,0	9,13	0,86	0,08	0,0	0,78	10,0	0,87	0,0	0,0	9,13
» Tannique . .	1,0	0,0	0,0	1,0	0,35	0,0	0,0	0,35	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Totaux	77,80	1,86	16,45	59,49	10,15	0,22	2,36	7,57	140,6	2,81	16,45	16,45	104,89
		77,80				10,15						121,34	
										140,6			

Tableau N° 11.

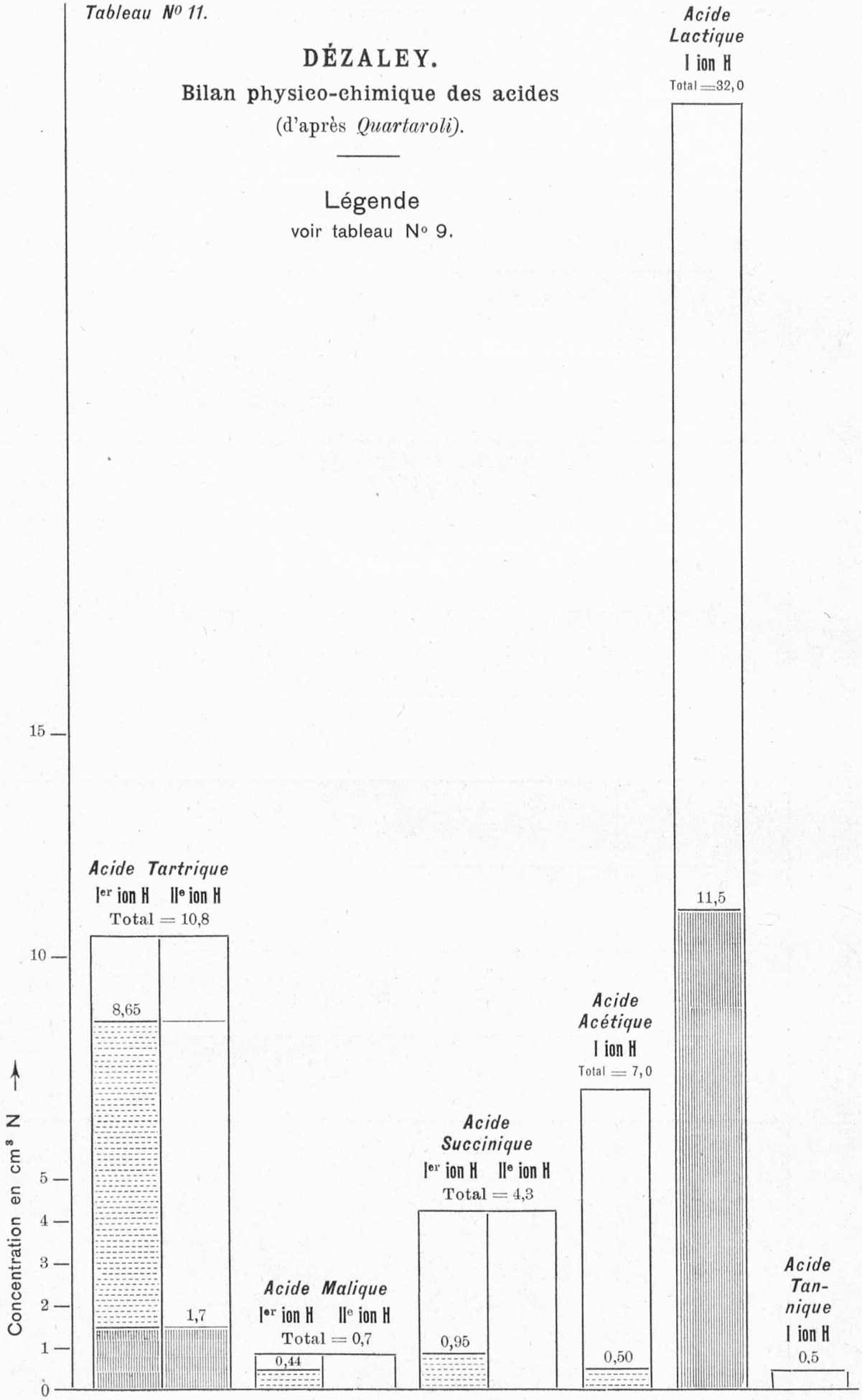
DÉZALEY.

Bilan physico-chimique des acides

(d'après *Quartaroli*).

Légende

voir tableau N° 9.



DÉZALEY. Bilan physico-chimique des Acides. (Calcul d'après Quartaroli).

Tableau No. 12.

Acides organiques	Millimoles par litre				Grammes par litre				Millimoles équivalents = cm³ N p. l				
	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné Non Titrable	½ Combiné Titrable	Libre Titrable
Acide Tartrique . .	10,80	1,70	6,95	2,15	1,62	0,26	1,04	0,32	21,60	3,40	6,95	6,95	4,30
» Malique . . .	0,70	0,03	0,41	0,26	0,09	0,004	0,05	0,04	1,40	0,06	0,41	0,41	0,52
» Succinique . .	4,30	0,00	0,95	3,35	0,50	0,0	0,11	0,39	8,60	0,00	0,95	0,95	6,70
» Acétique . . .	7,00	0,50	0,0	6,50	0,42	0,03	0,0	0,39	7,00	0,50	0,0	0,0	6,50
» Lactique . . .	32,00	11,50	0,0	20,50	2,90	1,04	0,0	1,86	32,00	11,50	0,0	0,0	20,50
» Tannique . .	0,50	0,0	0,0	0,50	0,14	0,0	0,0	0,14	0,50	0,0	0,0	0,0	0,50
Totaux	55,30	13,73	8,31	33,26	5,67	1,33	1,20	3,14	71,10	15,46	8,31	8,31	39,02
		55,30				5,67						47,33	
										71,10			

Passons maintenant au tableau N° 11 groupant les résultats du vin du Dézaley, lesquels sont diamétralement opposés aux premiers; la première remarque qui s'impose est que les fractions entièrement libres des acides sont très petites, grâce à une alcalinité plus forte que dans le vin de Pully, ainsi qu'à une acidité totale plus de deux fois moindre.

Dans le Dézaley en effet la fraction libre de l'acide tartrique n'est que du 20 %, le bitartrate forme le 64,3 % et le tartrate neutre le 15,7 % de la concentration totale de cet acide, en outre plus du 30 % de l'acide lactique est à l'état de lactate.

Les tableaux 10 et 12 contiennent les résultats détaillés tels qu'on les déduit par le calcul de l'examen des graphiques 9 et 11.

Concentration des Ions H, où degré d'acidité réelle.

La détermination de la concentration des Ions Hydrogène dans le vin se fait habituellement par une des deux méthodes classiques basées: soit sur la vitesse d'invertion ou saccharose, soit sur la catalyse de l'éther diazoacétique.

En 1917 M. le prof. Dr *Duboux* [1]) a proposé une nouvelle méthode pour la détermination des ions Hydrogène dans le vin, ce nouveau procédé, qui, dans la plupart des cas donne des résultats absolument identiques aux méthodes considérées comme classiques, présente sur celles-ci un réel avantage en ce sens qu'il supprime ou des appareils dont le règlage est délicat, ou l'emploi de températures élevées qui peuvent si non doivent modifier l'équilibre physico-chimique du vin.

La méthode de M. Duboux est basée sur les règles générales de la conductibilité et des dissociations électrolytiques, cette méthode est simple et à ce titre elle mérite d'attirer sérieusement l'attention des chimistes, tout spécialement des chimistes œnologues.

En appliquant aux deux vins qui font l'objet de cette étude le procédé Duboux pour la détermination des ions hydrogène j'ai obtenu les résultats suivants:

	Pully	*Dézaley*
grammes H: ion par litre . . .	0,002	0,000312
en millimole par litre	2,0	0,312

La forte concentration des ions H dans le vin de Pully s'explique par sa grande acidité totale due à la présence de deux acides fortement dissociés (tartrique et malique) puis à son alcalinité qui est relativement faible.

Dans le Dézaley par contre, la faible concentration des ions H est due à des motifs inverses, forte alcalinité, et l'acidité totale formée en majeure partie d'acide lactique à constante de dissociation relativement faible (7 fois moindre que celle de l'acide tartrique).

[1]) Journal de chimie physique 1917, T. 15, p. 473—501.

Ces résultats acquis, il m'a semblé nécessaire et utile de chercher à rétablir le bilan physico-chimique des acides organiques du vin en appliquant cette fois-ci la formule de MM. Dutoit et Duboux pour le calcul de la portion salifiée d'un acide organique du vin lorsqu'on connaît la concentration des ions Hydrogène; cette formule est la suivante:

$$1{,}1 \cdot \frac{K \cdot C}{C_H + K} > C_S > \left(\frac{K \cdot C}{C_H + K} - C_H\right) 1{,}1$$

dans laquelle

K est la constante de dissociation de l'acide considéré,

C sa concentration en molécule gramme,

C_H la concentration des ions H du vin en molécule gramme,

C_S la concentration moléculaire des sels, autrement dit la fraction combinée de l'acide.

La formule ci-dessus donne donc une limite supérieure et une limite inférieure de concentration du sel C_S formé par neutralisation partielle de l'acide.

Les résultats de ce second mode de calcul sont contenus dans les graphiques 13 et 14 et tableaux 15 et 16.

Si nous examinons maintenant comparativement les résultats obtenus par les deux procédés physico-chimiques qui viennent d'être exposés on constate une concordance parfaite entre les deux méthodes pour le Dézaley, tandis que pour le Pully la différence est un peu forte, à quoi faut-il l'attribuer? je ne sais, attendu que toutes les déterminations contenues dans ce travail ont été répétées plusieurs fois.

Il se pourrait cependant que dans les vins très acides et à forte concentration de ions H, la relation ou formule de MM. Dutoit et Duboux ne soit plus tout à fait exacte car MM. *Baragiola* et *Schuppli* [1]) ont également constaté une semblable différence dans un vin qui possédait une concentration des ions hydrogène trés élevée.

Il n'est pas impossible non plus que les résultats obtenus par l'emploi de la méthode de M. Duboux, pour la détermination des ions H dans le vin, ne soient influencés par une grande acidité de celui-ci, surtout lorsque cette acidité est due à des acides relativement forts comme l'acide tartrique ou malique.

Seule une série d'analyses et d'expériences comparatives, faites sur un grand nombre d'échantillons, permettra de résoudre la question.

De l'étude qui précède, et pour terminer, je me permets de tirer les conclusions suivantes:

1° Il est démontré que l'évolution en cave, des vins jeunes, joue un rôle prépondérant sur la tenue et la qualité future de ceux-ci.

---

[1]) Helvetica Chimica Acta, vol. II, fasc. 2, p. 173—181.

Tableau N° 13.

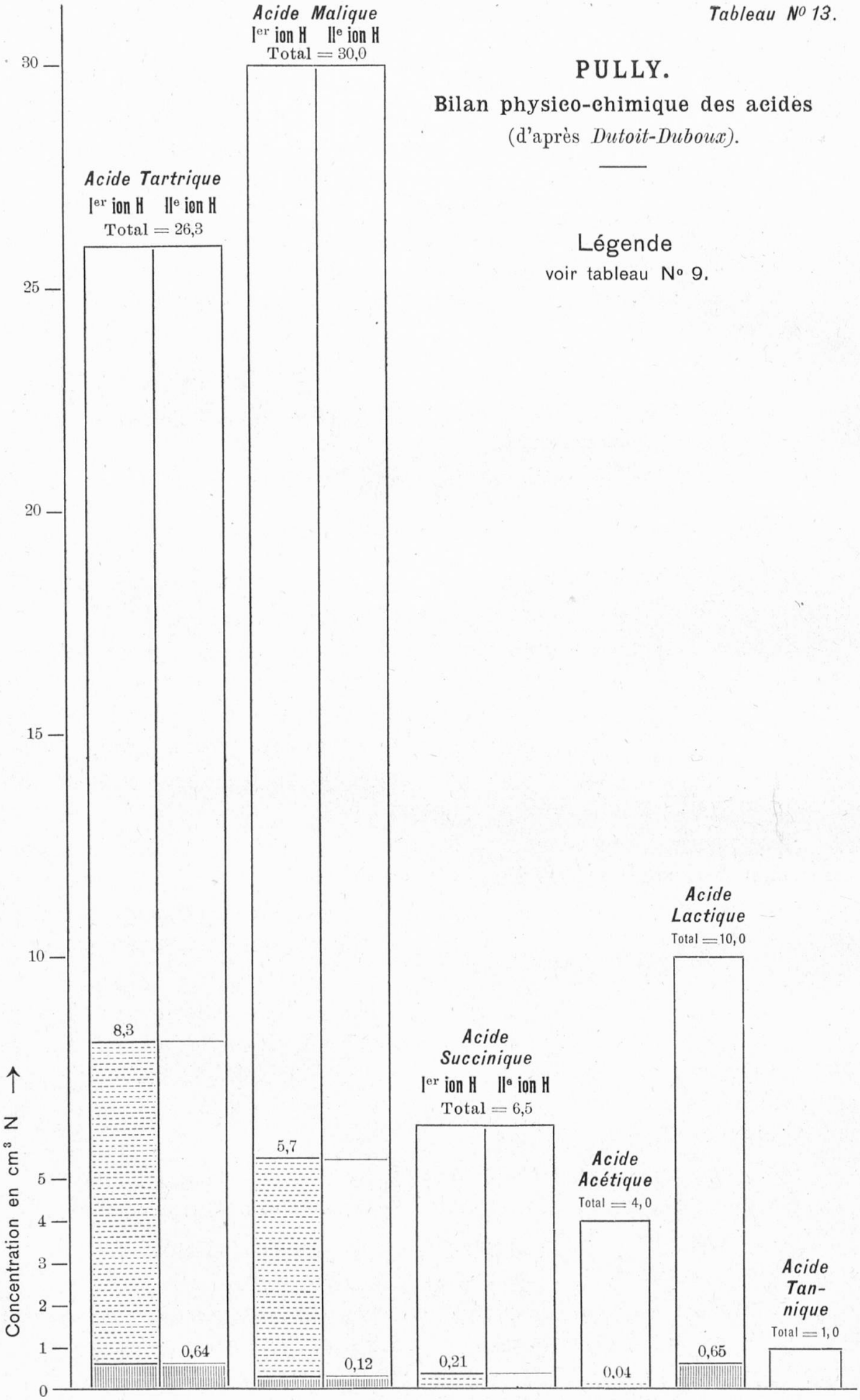
PULLY.

Bilan physico-chimique des acides

(d'après *Dutoit-Duboux*).

Légende

voir tableau N° 9.



PULLY. Bilan physico-chimique des Acides. (Calcul d'après Dutoit-Duboux).

Tableau No. 14.

Acides organiques	Millimoles par litre				Grammes par litre				Millimoles équivalents = cm³ N p. l				
	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné Non Titrable	½ Combiné Titrable	Libre Titrable
Acide Tartrique . .	26,3	0,64	7,66	18,00	3,94	0,10	1,15	2,69	52,6	1,28	7,66	7,66	36,00
» Malique . . .	30,0	0,12	5,60	24,28	4,00	0,02	0,74	3,24	60,0	0,24	5,6	5,6	48,60
» Succinique . .	6,5	0,0	0,21	6,29	0,75	0,0	0,02	0,73	13,0	—	0,2	0,2	12,60
» Acétique . . .	4,0	0,04	0,0	3,96	0,25	0,002	0,0	0,24	4,0	0,04	0,0	0,0	3,96
» Lactique . . .	10,0	0,65	0,0	9,35	0,86	0,06	0,0	0,80	10,0	0,65	0,0	0,0	9,35
» Tannique . .	1,0	0,0	0,0	1,00	0,35	0,0	0,0	0,35	1,0	0,0	0,0	0,0	1,00
Totaux	77,8	1,45	13,47	62,88	10,15	0,18	1,91	8,05	140,6	2,21	13,46	13,46	111,51
		77,80				10,14						124,97	
										140,64			

Tableau N° 15.

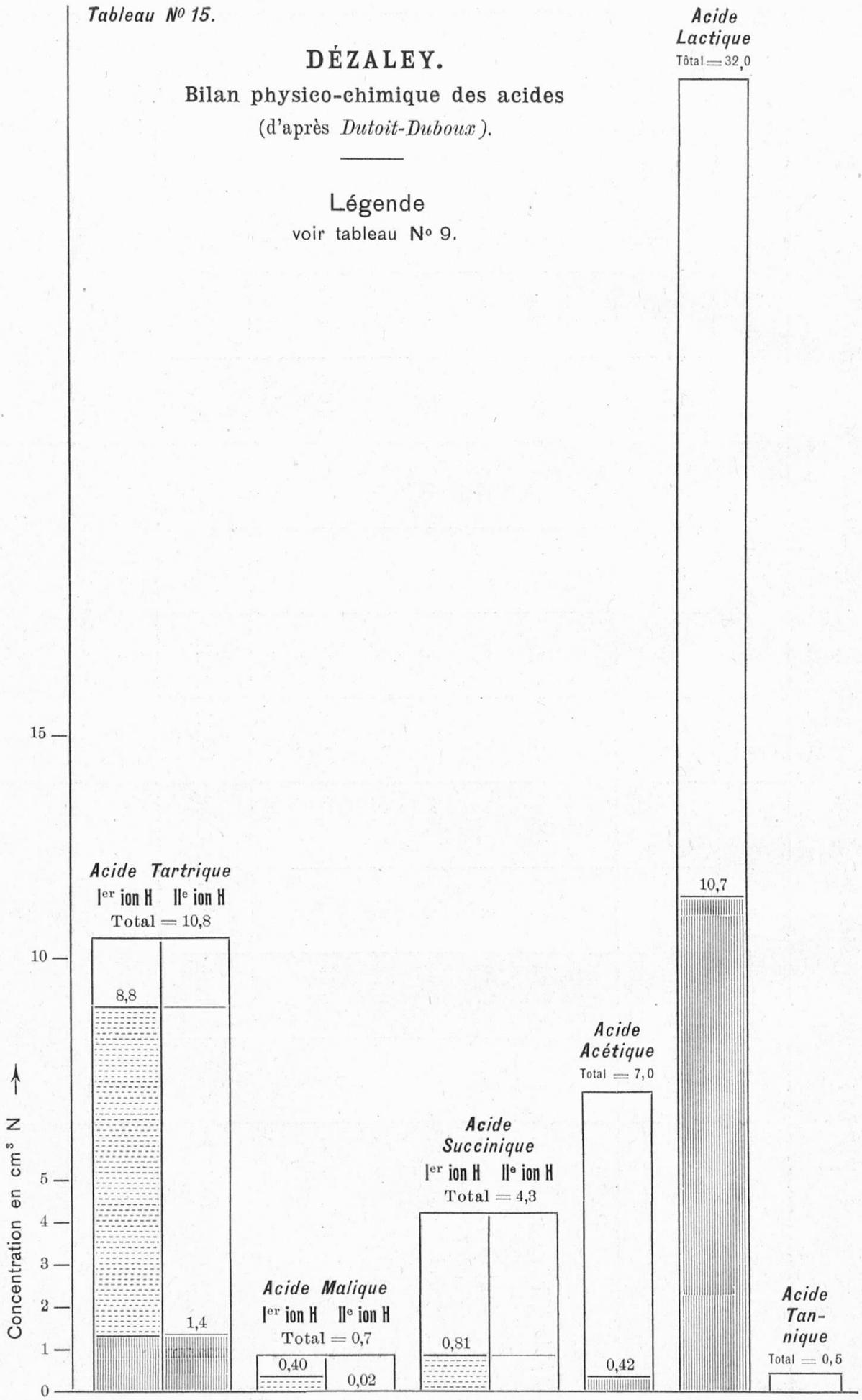
DÉZALEY.

Bilan physico-chimique des acides

(d'après *Dutoit-Duboux*).

Légende

voir tableau N° 9.



DÉZALEY. Bilan physico-chimiques des Acides. (Calcul d'après Dutoit-Duboux).

Tableau No. 16.

Acides organiques	Millimoles par litre				Grammes par litre				Millimoles équivalents = cm³ N p. l				
	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné	Libre	Total	Combiné	½ Combiné Non Titrable	½ Combiné Titrable	Libre Titrable
Acide Tartrique . .	10,8	1,4	7,40	2,00	1,62	0,21	1,11	0,30	21,6	2,8	7,4	7,4	4,00
» Malique . . .	0,7	0,02	0,40	0,28	0,09	0,003	0,05	0,04	1,4	0,04	0,40	0,40	0,56
» Succinique . .	4,30	0,0	0,81	3,49	0,50	0,0	0,10	0,40	8,6	0,1	0,81	0,81	6,98
» Acétique . . .	7,00	0,42	0,0	6,58	0,42	0,02	0,1	0,40	7,0	0,42	0,0	0,0	6,58
» Lactique . . .	32,00	10,7	0,0	21,30	2,90	0,96	0,0	1,94	32,0	10,7	0,0	0,0	21,30
« Tannique . .	0,50	0,0	0,0	0,50	0,14	0,0	0,0	0,14	0,5	0,0	0,0	0,0	0,50
Totaux	55,30	12,54	8,61	34,15	5,67	1,19	1,26	3,22	71,1	13,96	8,61	8,61	39,92
		55,30				5,67						48,53	
										71,10			

2° La fermentation malo-lactique peut améliorer grandement des vins très acides, riches en acide malique, spécialement dans les années où les conditions météorologiques n'ont pas été favorables à une maturation complète du raisin.

3° Dans les vins naturellement peu acides, la rétrogradation malo-lactique peut avoir pour effet de rompre l'équilibre entre acides en abaissant considérablement l'acidité fixe. De ce fait, l'acidité due à l'acide tartrique n'ayant pas diminué ce dernier voit son %, par rapport à l'acidité fixe, augmenter en quelque sorte automatiquement, égaler et souvent dépasser le 50 % de l'acidité fixe.

4° Dans les vins ayant subi une forte rétrogradation malo-lactique, l'abaissement de l'acidité peut atteindre le 40 % de l'acidité totale primitive.

5° Au point de vue biologique la fermentation malo-lactique est favorisée par une température élevée, elle aura par conséquent de la peine à se produire dans les vins froids, ainsi que dans ceux logés dans de petits vases et dans des caves froides.

6° En ce qui concerne l'acide succinique, la quantité de cet acide contenu dans un vin n'est pas forcément fonction du degré alcoolique.

7° L'étude de la détermination de la concentration des ions H dans les vins fournit des résultats intéressants en ce sens qu'elle permet d'apprécier par un chiffre la saveur acide réelle d'un vin.

8° A cet effet la méthode si simple et si rapide de M. le prof Duboux mérite d'être prise en sérieuse considération par les chimistes-analystes, car ce n'est que par un grand nombre de comparaisons avec les méthodes considérées jusqu'à présent comme classiques, que pourra-t-être déterminée la valeur de ce nouveau procédé d'analyse.

9° Si, comme j'ai tout lieu de le croire, la valeur et la précision de cette méthode se confirment, il sera alors très facile de calculer la partie salifiée d'un acide sans qu'il soit nécessaire de connaître la concentration de tous les acides et de toutes les bases d'un vin.

10° Ce travail prouve également que les méthodes physico-chimiques appliquées à l'étude du vin permettent de trouver la solution de questions toujours plus nombreuses que la chimie seule est incapable de résoudre, et que les mesures des conductibilités électriques en particulier deviendront de plus en plus l'auxiliaire indispensable des méthodes analytiques utilisées par le chimiste-analyste.