

Nouvelle contribution à l'étude analytique des cidres

Autor(en): **Balavoine, P.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **13 (1922)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984091>

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.

Nouvelle contribution à l'étude analytique des cidres.

Par le Dr. P. BALAVOINE, Genève.

Les considérations qui suivent, comportent le développement des observations et des études que j'ai déjà présentées sur le même sujet et qui me semblent pouvoir encore apporter quelque éclaircissement, dans certains cas, où l'on se trouvera devoir résoudre la question de la caractérisation des cidres et de leur mélange aux vins.

Je m'étais trouvé en présence d'un certain nombre de cas, surtout de vins rouges genevois (et aussi de quelques vins blancs) où le rapport alcalinité soluble des cendres : alcalinité insoluble dépassait 1 et se rapprochait même de 2, ce qui diminuait notablement la sensibilité de ce critérium. Certes, comme je l'avais relevé, ces vins possèdent des caractères organep-tiques et une composition suffisamment caractéristiques pour qu'en général il ne puisse y avoir confusion vis-à-vis de vins de coupages. Nous devons toujours nous attendre, dans l'étude de produits naturels, à rencontrer des exceptions qui demandent à être étudiées pour elles-mêmes. Combien de vins de notre statistique suisse ne s'écartent-ils pas des normes exigées par le Manuel suisse pour les vins de coupage, ou sans origine définie ?

La raison de ces cas d'exception, de cette relativement forte alcalinité soluble des cendres paraît donc intéressante à rechercher et particulièrement, on peut se demander s'il faut peut-être l'attribuer à une forte teneur en bitartrate de potassium. A la vérité, ces questions ont déjà fait l'objet de nombreux commentaires et il en est résulté l'abandon de l'idée primitivement émise, que de l'alcalinité soluble on pouvait calculer l'acide tartrique lié à la potasse, puis, par une série de calculs analogues, évaluer l'acide tartrique lié aux terres alcalino-terreuses et l'acide tartrique libre. J'ai déjà cité précédemment ces divers travaux. Il n'y a pas lieu ici de me prononcer à mon tour, mais dans cet ordre d'idées, j'ai pu constater qu'en traitant les vins par l'alcool, selon le procédé Nessler et Barth pour le dosage du tartre, la solution filtrée, évaporée et calcinée laissait un résidu dont l'alcalinité était en général quasi nulle pour les vins, tandis qu'en procédant de même pour les cidres, il subsistait une alcalinité, moindre effectivement que dans le cidre primitif, mais très appréciable encore, l'alcalinité soluble restant toujours très supérieure à l'alcalinité insoluble. Par contre, les coupages vin-cidre ne m'ont pas donné les résultats escomptés et ne correspondaient pas aux chiffres calculés. Je doit dire ici, qu'après quelques tâtonnements, j'ai adopté un mode d'opérer plus précis et plus constant que la prescription, qui consistait à dire d'évaporer jusqu'à consistance sirupeuse en présence de sable, 50 cm³ de vin et de le traiter par de l'alcool. J'ai évaporé 50 cm³ de vin jusqu'à réduction à 5 cm³, que je traitais goutte à goutte par de l'alcool à 92—95 % de manière à obtenir 100 cm³ de solution. De cette manière seulement j'ai pu obtenir des résultats comparables, vu que la solubilité du bitartrate de potassium est fortement

Tabelle I.

	Alcool, % vol.	Extrait, g p. lit.	Acidité total	Acidité fixe	Acide tartrique total	Sulfate de potasse	Cendres g par litre			Alcalinité des cendres			
							solubles dans l'eau	insolubles dans l'eau	totale	solubles dans l'eau	insolubles dans l'eau	totale	rapport sol. insol.
Cidre I	5,9	18,9	4,2	3,1	—	—	2,10	0,40	2,50	27,8	7,6	35,4	3,7
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	1,51	0,26	1,77	19,6	6,8	26,4	2,9
Cidre II.	6,1	43,4	8,7	8,1	—	—	2,30	0,50	2,80	27,0	7,0	34,0	3,9
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	1,48	0,14	1,62	19,6	1,6	21,2	12,2
Cidre III	—	—	—	—	—	—	3,06	0,64	3,70	26,6	11,1	37,7	2,4
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	1,00	0,74	1,74	18,8	9,0	27,8	2,1
Cidre IV	5,1	23,8	4,7	3,2	1,2	0,4	2,35	0,45	2,80	23,3	4,6	27,9	5,1
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,46	0,10	0,56	6,4	0,2	6,6	32,0
Vin blanc Genève 1920 .	9,2	19,3	7,3	6,7	—	—	—	—	1,20	8,0	8,0	16,0	1,0
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	—
Vin blanc Genève 1920 .	8,4	16,2	5,9	5,3	2,7	—	1,06	0,52	1,08	5,0	6,8	11,8	0,7
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,06	0,14	0,20	0	0,2	0,2	—
Vin blanc Genève 1921 .	9,9	17,7	6,2	5,6	2,9	0,4	0,88	0,37	1,25	3,6	4,6	8,2	0,8
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,11	0	0,11	0	0	0	—
Vin blanc Genève 1921 .	11,4	16,5	4,8	4,2	1,7	0,4	1,13	0,37	1,50	3,8	4,8	8,6	0,8
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,16	0	0,16	0	0	0	—
Vin rouge Genève 1921 .	10,4	29,5	9,0	8,5	2,3	0,5	2,10	0,60	2,70	14,8	10,2	25,0	1,5
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,45	0,10	0,55	3,3	0,5	3,8	—
Vin blanc Genève 1920	8,8	17,9	5,9	5,2	2,1	0,3	1,2	0,4	1,6	3,0	6,0	9,0	0,5
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0	0,1	0,1	0	0	0	—
» » + 20% cidre »	—	—	—	—	—	—	0,2	0,02	0,22	1,4	0,2	1,6	—
Vin blanc Genève 1920 .	9,7	17,9	5,6	4,9	—	—	1,1	0,4	1,5	8,0	9,0	17,0	0,9
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0	0,07	0,07	0	0	0	—
» » + 20% cidre »	—	—	—	—	—	—	0,22	0,03	0,25	1,2	0,6	1,8	—
» » + 50% » »	—	—	—	—	—	—	0,02	0,04	0,66	6,8	1,6	8,4	4,2
Vin rouge Genève 1920 .	10,1	24,1	8,1	7,3	—	—	1,44	0,53	1,97	12,6	10,6	23,2	1,2
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0	0,12	0,12	0	0	0	—
» » + 20% cidre »	—	—	—	—	—	—	0,78	0,47	1,25	4,0	5,8	9,8	—
Vin rouge Genève 1920 .	10,8	22,9	7,2	6,1	—	—	—	—	—	8,5	4,0	12,5	2,1
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	0	—	—
» » + 20% cidre »	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,0	0,6	2,6	3,2
Vin de 2 ^{me} cuvée . . .	6,1	11,8	5,1	4,1	2,5	0,5	0,98	0,20	1,18	9,0	3,6	12,6	2,5
Le même traité par l'alcool	—	—	—	—	—	—	0,14	0	0,14	0,8	0,2	1,0	4,0

influencée par la teneur alcoolique. Ce sont quelques-uns de ces résultats que j'indique dans la table I, parmi les plus significatifs¹⁾.

On constatera aisément qu'en général les vins ne donnent plus guère d'alcalinité après que l'alcool ait précipité ce que la 2^e édition du Manuel suisse appelait le tartre, mais que les cidres conservent une notable alcalinité soluble. Les coupages furent moins satisfaisants. Vraisemblablement, en présence d'acide tartrique libre ou lié à des bases alcalino-terreuses, la potasse des cidres quitte l'acide malique (ou d'autres acides) à laquelle elle est liée, et précipite avec l'alcool sous forme de bitartrate. Cette explication, un peu simpliste peut-être, donne cependant une idée sur la cause de ces résultats inattendus, inscrits au bas de la table I. Ils sont tels qu'on n'en peut déduire aucune conclusion.

Il était donc préférable d'abandonner cette opération au surplus allongée et exigeant temps et matériel supplémentaires et de me rabattre sur les considérations d'ordre théorique qui suivent. La précipitation à l'alcool reste cependant indiquée lorsque l'on voudra, cas rare, identifier un cidre pur.

Admettons comme vraie la thèse, que dans les vins l'acide tartrique est lié à la potasse d'abord, puis à la chaux, comme bitartrates, l'excédent, s'il en reste, pouvant être considéré comme libre, comme tous les autres acides d'ailleurs.

Je me suis alors livré aux calculs suivants qui vont me donner de nouveaux aperçus théoriques sur l'état de saturation des acides dans les vins et dans les cidres, en admettant que l'alcalinité soluble provient du bitartrate de potasse ou du bimalate de potasse, et que l'alcalinité insoluble est issue du bitartrate de chaux ou du bimalate de chaux des vins ou des cidres. Ces calculs simples m'ont confirmé en gros cette hypothèse, c'est-à-dire que, en général dans les vins, l'acide tartrique calculé des alcalinités correspond à peu près à l'acide tartrique total dosé et que l'excès d'acidité provient des autres acides restés libres; cet excès surtout dans les vins blancs, est très notable; tandis que dans les cidres l'acide malique calculé des alcalinités n'est que peu inférieure en acidité, à l'acidité fixe totale, ne laissant qu'un faible excédent d'acides libres. En d'autres termes, dans les vins l'acidité calculée issue de l'alcalinité totale est loin d'atteindre l'acidité fixe totale, ou même parfois l'acide tartrique seulement; dans les cidres, elle s'en rapproche à tel point qu'il est permis de dire, qu'en général, dans ces derniers la majorité de l'acidité est due à des acides à demi-combinés.

Les tableaux II, III, IV et V résument ces calculs, sous les lettres A, B, C; je n'ai indiqué que les résultats des analyses les plus caractéristiques.

Afin de mieux faire ressortir les différences que présentent les cidres et les vins, lorsqu'on leur applique ces calculs, je mets en comparaison dans le tableau suivant deux de ces liquides, choisis parmi ceux qui représentent, à peu près, la moyenne de leur catégorie.

¹⁾ La détermination des alcalinités a été faite en présence de méthylorange; le lavage des cendres a été poussé jusqu'à obtention de 50 cm³ de filtrat. Voir à ce sujet Z. U. N. G., Gesetze und Verordnungen 1921, p. 100.

	Alcool % vol.	Extrait, g p. l.	Acidité totale, g p. l.	Acidité fixe		Acide tartrique total g par litre	Alcalinité des cendres				A	B	C	$\frac{a}{s}$	a-s	$\frac{a}{t}$	a-t
				g par litre	en cm ³ N/10 %		solubles	insolubles	total	rapport							
Cidre . .	5,9	18,9	4,2	3,1	(a) 46,4	0	(s) 27,8	7,6	(t) 35,4	3,7	1,9	2,4	4,7	1,7	18,6	1,3	11,0
Vin blanc	9,9	17,7	6,2	5,6	74,7	3,9	3,6	4,6	8,2	0,8	0,3	0,6	1,3	20,7	71,1	9,1	66,5

Colonne A = Acidité tartrique ou malique correspondante au bitartrate ou bimalate de potassium d'où est supposée issue l'alcalinité soluble; obtenue en multipliant cette alcalinité soluble par le facteur 0,075 ou 0,067.

Colonne B = Acidité tartrique ou malique correspondante au bimalate ou bitartrate d'où est supposé issue l'alcalinité totale par le facteur 0,075 ou 0,067.

Colonne C = Acide tartrique ou acide malique; obtenu en multipliant l'alcalinité totale par le facteur 0,15 ou 0,134.

En examinant ces divers tableaux, on peut constater que la colonne C donne des chiffres en général assez voisins et souvent inférieurs à ceux de l'acide tartrique total, ce qui laisse supposer que, réellement dans les vins, l'acide tartrique est en léger excès à l'état d'acide libre, la plus grande partie étant à l'état de bitartrate. Comme je l'ai déjà exposé, cette opinion n'est pas neuve, mais a déjà été soutenue par divers auteurs précités. Il y a donc, dans les vins, un excédent considérable d'acides libres, autres que l'acide tartrique, ce qui les va différencier nettement des cidres. Car les mêmes calculs effectués sur les cidres, qui ne contiennent généralement pas d'acide tartrique dans nos régions¹⁾, indiquent que la colonne B n'est que peu inférieur à l'acidité fixe totale dosée et exprimée en acide malique, abstraction faite des cidres anormalement acides.

Tablelle II.

Cidres.

	Alcool vol. %	Extrait g p. l.	Acidité totale en acide malique g p. l.	Acidité fixe		Acide tartrique total g par litre	Alcalinité des cendres			A	B	C	$\frac{a}{s}$	$\frac{a}{t}$
				en acide malique g par litre	en cm ³ N/10 %		soluble dans l'eau	totale	rapport sol. insol.					
					(a)		(s)	(t)						
1	7,2	41,8	3,6	2,3	34,4	—	30,6	37,2	4,6	2,1	2,5	5,0	1,1	0,9
2	5,7	24,2	4,2	3,5	52,2	—	29,0	34,8	5,0	1,9	2,3	4,7	1,8	1,5
3	5,1	22,4	5,5	3,6	54,8	—	25,2	30,0	5,3	1,7	2,0	4,0	2,2	1,8
4	5,7	29,5	5,3	3,1	46,3	—	28,2	33,4	5,4	1,9	2,2	4,5	1,6	1,4
5	5,3	33,6	3,9	3,7	55,3	—	26,0	31,0	5,2	1,7	2,1	4,2	2,1	1,8
6	—	43,2	5,0	3,9	58,2	—	26,4	30,8	6,0	1,8	2,1	4,1	2,2	1,9
7	—	39,0	5,0	3,8	56,7	—	29,4	34,8	5,4	2,0	2,3	4,7	1,9	1,6

¹⁾ Cf. Z. U. N. G., 1916, p. 56 et König, III. Band, 5. Teil, p. 987.

	Alcool vol.‰	Extrait g p. l.	Acidité totale en acide malique g p. l.	Acidité fixe		Acide tartrique total g par litre	Alcalinité des cendres			A	B	C	$\frac{a}{s}$	$\frac{a}{t}$
				en acide malique g par litre	en cm ³ N 10 ‰		soluble dans l'eau	totale	rapport sol. insol.					
8*	4,0	27,3	6,3	5,5	82,1	—	34,0	43,0	3,8	2,3	2,9	5,8	2,4	1,9
9*	4,0	26,9	6,4	5,6	83,6	—	34,0	42,0	4,3	2,3	2,8	5,6	2,4	2,0
10*	4,1	27,5	7,7	6,9	100,3	—	31,0	36,0	5,2	2,1	2,4	4,8	3,3	2,8
11*	6,7	55,1	5,2	4,8	71,6	—	25,0	40,0	1,7	1,7	2,7	5,4	2,9	1,8
12	5,9	18,9	4,2	3,1	46,3	—	27,8	35,4	3,7	1,9	2,4	4,7	1,7	1,3
13	6,2	46,0	3,9	3,4	50,7	—	32,6	41,8	3,6	2,2	2,8	5,6	1,5	1,2
14	5,1	23,8	4,7	3,2	47,8	1,2	23,3	27,9	5,1	1,6	1,9	3,7	2,0	1,7
15	6,4	32,6	6,0	4,8	71,6	—	20,6	25,2	4,5	1,4	1,7	3,4	3,5	2,8
16	6,1	43,4	8,7	8,1	120,8	2,1	27,0	34,0	3,9	1,8	2,3	4,6	4,5	3,6

* Calculé d'après Z. U. N. G., 1916, I., p. 56.

Table III.

Vins rouges Genève

	Alcool vol.‰	Extrait g p. l.	Acidité totale en acide tartrique g p. l.	Acidité fixe		Acide tartrique, g p. l.	Alcalinité des cendres			A	B	C	$\frac{a}{s}$	$\frac{a}{t}$
				en acide tartrique g par litre	en cm ³ N 10 ‰		solubles	totales	rapport					
1919														
1	8,7	25,6	9,4	9,0	119,8	3,8	15,2	23,8	1,2	1,0	1,8	3,64	9,1	5,0
2	9,0	23,6	8,3	8,0	106,6	3,2	14,0	22,4	1,7	1,1	1,7	3,36	7,6	4,8
3	10,6	23,0	6,3	5,7	76,1	2,0	12,4	20,6	1,5	0,9	1,6	3,10	6,1	3,7
4	9,5	24,1	9,0	7,6	101,2	3,6	7,4	16,0	0,9	0,6	1,2	2,40	13,7	6,3
5	10,2	25,7	9,0	8,7	115,8	3,6	16,4	23,6	2,3	1,2	1,8	3,54	7,1	4,9
6	7,0	23,9	8,9	8,6	114,5	3,4	17,4	25,0	2,3	1,3	1,9	3,75	6,6	4,6
7	9,8	24,4	8,8	8,5	113,2	3,5	13,4	22,2	1,5	1,0	1,7	3,33	8,5	5,1
8	11,1	21,7	7,4	7,0	94,4	2,8	10,6	20,8	1,0	0,8	1,6	3,12	8,9	4,5
9	9,6	21,7	7,5	7,2	96,0	3,4	14,8	23,8	1,6	1,1	1,8	3,64	6,5	4,0
10	11,1	25,6	6,7	6,3	84,0	2,9	4,4	15,0	0,4	0,3	1,1	2,25	19,1	5,6
11	10,6	25,4	6,7	6,4	85,4	2,4	10,6	20,8	1,0	0,8	1,6	3,12	8,1	4,1
12	6,3	28,6	13,9	13,3	177,5	3,5	18,2	28,4	1,8	1,4	2,1	4,26	9,8	6,3
13	10,5	24,9	8,5	8,2	109,1	—	10,8	19,4	1,3	0,8	1,5	2,91	10,1	5,6
1920														
14	9,3	25,9	9,1	8,6	114,5	4,5	15,2	23,2	1,9	1,1	1,7	3,48	7,5	4,9
15	8,4	22,6	6,3	5,7	76,0	1,5	7,2	14,0	1,1	0,5	1,1	2,10	10,5	5,4
16	9,1	22,7	6,8	5,9	78,7	3,1	6,8	14,8	0,9	0,5	1,1	2,23	11,6	5,3
1921														
17	10,4	29,5	9,0	8,5	113,1	2,3	14,8	25,0	1,5	1,1	1,9	3,75	7,7	4,5
18	11,9	25,8	6,7	5,7	76,0	3,4	8,9	19,0	0,9	0,7	1,4	2,35	8,5	4,0
19	11,1	22,4	5,6	4,7	62,7	2,3	8,0	14,4	1,3	0,6	1,1	2,16	7,8	4,3
20	10,2	24,1	8,1	6,3	84,0	3,0	12,6	23,2	1,2	0,9	1,7	3,48	6,7	3,6
21	11,5	29,5	9,9	7,6	101,2	3,7	6,4	15,2	0,7	0,5	1,1	2,28	15,8	6,7
22	8,5	24,8	9,4	9,0	119,9	4,1	6,8	13,6	1,0	0,5	1,0	2,04	17,6	8,8
23	9,8	22,7	6,8	6,4	85,3	3,3	7,6	14,8	1,1	0,6	1,1	2,22	11,2	5,8

Table IV.

Vins blancs Genève.

	Alcool vol. %	Extrait g p. l.	Acidité totale en acide tartrique g p. l.	Acidité fixe		Acide tartrique, g p. l.	Alcalinité des cendres			A	B	C	a s	a t
				en acide tartrique g par litre	en cm ³ N/10 %		solubles	totales	rapport					
1919					(a)		(s)	(t)						
1	11,1	17,4	5,5	5,2	69,4	2,0	5,8	11,4	1,0	0,4	0,9	1,71	12,0	6,1
2	10,8	16,4	5,7	5,3	70,7	2,2	4,2	9,6	0,8	0,3	0,7	1,44	16,8	7,4
3	9,9	18,2	6,9	6,5	86,7	3,0	5,2	11,6	0,8	0,4	0,9	1,74	16,7	7,5
4	11,2	17,0	6,2	5,8	77,4	2,1	2,5	8,0	0,5	0,2	0,6	1,20	30,9	9,7
5	11,6	19,2	6,3	5,9	78,7	2,2	5,1	14,3	0,6	0,4	1,1	2,14	15,4	5,5
6	10,9	18,8	6,9	6,5	86,7	2,7	5,8	12,0	0,9	0,4	0,9	1,80	15,3	7,2
1920														
7	9,7	17,9	5,6	4,9	65,3	2,5	8,0	17,0	0,9	0,6	1,3	2,55	8,2	3,8
8	9,2	19,3	7,3	6,7	88,4	3,0	8,0	16,0	1,0	0,6	1,2	2,40	11,1	5,5
9	8,8	17,3	5,9	5,2	69,4	2,7	3,1	9,0	0,5	0,2	0,7	1,35	22,4	7,7
10	8,4	16,4	5,9	5,3	70,7	2,7	4,9	11,7	0,7	0,4	0,9	1,75	14,4	6,0
11	8,7	19,1	7,9	7,5	100,0	2,3	4,2	11,9	0,6	0,3	0,9	1,78	23,8	8,4
12	9,7	19,1	5,2	4,2	56,0	1,3	4,3	11,6	0,6	0,3	0,9	1,74	13,0	4,8
13	8,4	22,6	6,3	5,7	76,0	1,5	6,9	14,4	0,9	0,5	1,1	2,16	11,0	5,3
1921														
14	11,1	18,4	5,7	5,1	68,0	1,9	3,6	7,6	0,9	0,3	0,6	1,14	18,9	8,9
15	10,9	13,5	5,2	4,7	62,7	3,25	3,6	9,2	0,6	0,3	0,7	1,38	17,4	6,8
16	10,7	17,8	6,0	5,6	74,7	3,05	8,4	14,6	1,3	0,6	1,1	2,19	8,4	5,1
17	10,7	13,2	5,0	4,0	53,3	2,7	5,6	11,0	1,0	0,4	0,8	1,65	9,5	4,8
18	9,0	17,6	5,4	4,8	64,0	2,2	1,8	7,2	0,3	0,1	0,5	1,08	35,6	8,9
19	9,9	17,7	6,2	5,6	74,8	2,9	3,6	8,2	0,8	0,3	0,6	1,23	20,8	9,1
20	11,4	16,5	4,8	4,2	56,0	1,7	3,8	8,6	0,8	0,3	0,6	1,29	14,7	6,5
21	11,4	14,4	4,3	3,8	50,7	2,0	4,0	8,0	1,0	0,3	0,6	1,20	12,7	6,3
22	10,7	16,6	4,6	4,1	54,7	2,1	4,6	10,6	0,8	0,5	0,8	1,59	11,9	5,2
23	11,0	16,2	5,9	5,3	70,7	3,0	2,6	7,4	0,5	0,2	0,6	1,11	27,2	9,6
24	11,1	18,4	5,7	5,1	68,0	1,9	3,6	7,6	0,9	0,3	0,6	1,14	18,9	8,9
25	9,9	15,6	5,4	4,9	65,3	2,4	2,2	9,6	0,3	0,2	0,7	1,44	29,7	6,8
26	9,4	16,4	5,9	5,4	72,0	2,75	3,1	10,3	0,4	0,2	0,8	1,55	23,2	7,0
27	10,6	14,9	4,9	4,5	60,0	2,6	2,6	10,3	0,3	0,2	0,8	1,55	23,1	5,8
28	10,8	16,1	4,6	4,0	53,3	2,0	4,5	11,6	0,6	0,3	0,9	1,74	11,8	4,6
29	12,4	19,2	4,9	4,3	57,3	1,7	3,6	11,8	0,4	9,3	0,9	1,77	15,9	4,9
30	10,6	16,1	3,5	2,9	38,7	1,55	11,4	17,4	1,7	0,9	1,3	2,61	3,4	2,2

Table V.

Vins blancs et rouges étrangers.

	Alcool vol.0/0	Extrait g p.l.	Acidité totale en acide tar- trique g p.l.	Acidité fixe		Acide tartrique g par litre	Alcalinité des cendres			A	B	C	$\frac{a}{s}$	$\frac{a}{t}$	Sulfates, g p. l
				en acide tartrique g par litre	cm ³ N/10 %		solubles	totales	rapport						
blanc															
1	12,8	26,2	5,4	4,0	53,3	1,4	8,0	14,4	1,3	0,6	1,1	2,16	6,7	3,7	0,7
2	10,6	18,2	6,3	4,7	61,3	—	2,1	11,2	0,2	0,2	0,8	1,68	30,4	5,5	0,9
3	9,7	21,0	6,2	5,3	70,7	1,3	2,2	6,6	0,5	0,2	0,5	0,99	32,1	10,7	1,3
4	9,1	18,6	6,6	5,3	70,7	2,1	1,2	6,2	0,2	0,1	0,5	0,93	53,0	11,4	1,2
5	9,0	21,4	7,7	6,8	90,7	2,5	7,0	13,8	1,0	0,5	1,0	2,07	12,9	6,6	0,6
rouge															
6	12,9	32,0	6,8	5,5	73,4	2,0	7,8	14,6	1,1	0,6	1,1	2,19	9,4	5,0	0,9
7	12,9	25,2	5,3	3,9	52,0	1,6	9,6	17,2	1,3	0,7	1,3	2,58	5,4	3,0	1,3
8	12,8	25,0	5,5	4,2	56,0	0,9	7,0	14,2	1,0	0,5	1,1	2,13	8,0	3,9	1,2
9	12,0	30,1	7,6	5,7	76,0	2,3	6,8	15,8	0,8	0,5	1,2	2,37	11,2	4,8	0,9
10	11,9	30,3	6,4	5,3	70,7	1,5	8,8	16,4	1,2	0,7	1,2	2,46	8,0	4,3	1,3
11	11,8	24,6	7,0	5,2	69,3	2,1	4,0	13,0	0,4	0,3	1,0	1,95	17,3	5,3	0,9
12	11,3	25,9	7,4	5,8	77,3	2,0	3,8	9,8	0,6	0,3	0,7	1,47	20,3	7,9	0,9
13	10,7	22,1	7,0	5,2	69,3	2,2	1,4	6,0	0,3	0,1	0,5	0,9	49,5	11,5	0,9
14	10,7	27,9	6,4	5,4	72,0	2,25	3,9	14,7	0,4	0,3	1,1	2,20	18,4	4,9	1,6
15	10,7	21,9	6,9	5,8	77,3	3,45	6,2	13,8	0,8	0,5	1,0	2,07	12,5	5,6	0,5
16	10,7	22,1	5,9	4,4	58,7	1,8	1,2	9,6	0,1	0,1	0,7	1,44	48,8	6,1	2,1
17	10,5	22,8	6,1	5,3	70,0	3,0	11,4	17,8	1,8	0,9	1,3	2,67	6,2	3,9	0,6
18	10,4	26,1	7,1	5,5	73,4	1,8	3,8	11,6	0,5	0,3	0,9	1,74	19,3	6,3	1,3
19	10,4	26,3	7,7	6,3	84,0	3,0	5,0	15,4	0,5	0,4	1,2	2,31	16,8	5,5	0,9
20	10,4	26,0	7,3	5,4	72,0	2,0	7,8	16,4	0,9	0,6	1,2	2,46	9,2	4,4	0,9
21	10,3	25,6	7,1	6,1	81,4	2,1	6,1	12,2	1,0	0,5	0,9	1,83	13,3	6,7	0,8
22	10,3	27,2	6,6	5,1	68,0	2,4	5,2	11,4	1,8	0,4	0,9	1,71	13,1	6,0	1,3
23	10,2	21,8	6,8	4,9	65,3	2,1	5,0	13,5	0,6	0,4	1,0	2,03	13,1	4,8	0,9
24	10,2	25,3	6,8	5,5	73,4	3,2	8,6	18,2	0,9	0,7	1,4	2,73	8,5	4,0	1,0
25	9,9	25,0	6,4	5,5	73,4	2,3	5,2	15,4	0,5	0,4	1,1	2,31	14,1	4,8	0,8
26	9,8	22,5	6,9	5,1	68,0	2,9	10,8	18,2	1,5	0,8	1,4	2,73	6,3	3,7	0,7
27	9,6	26,0	6,7	5,6	74,7	2,4	5,1	15,2	0,5	0,4	1,1	2,28	14,6	4,9	1,2
28	9,6	25,8	6,5	5,0	66,7	1,9	9,0	21,5	0,7	0,7	1,6	3,24	7,5	3,1	1,0
29	8,6	24,4	7,2	5,7	76,0	2,0	10,6	19,4	1,2	0,8	1,5	2,91	7,2	3,9	0,4
30	8,2	28,2	11,9	11,1	148,0	6,3	5,2	12,4	0,7	0,4	0,9	1,86	28,5	11,9	0,5

On peut résumer ces constatations par un quotient ou un rapport; c'est à-dire comparer ce que j'appelle l'acidité à demi-combinée obtenue par calcul des alcalinités, des cendres, à l'acidité fixe totale. Mais auparavant je remarque qu'on peut arriver aux mêmes résultats numériques de la façon suivante, les conjectures précédentes n'ayant servi qu'à éclairer le sens de ces comparaisons, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à l'existence réelle, ou non, des bitartrates et des bimalates.

Les deux termes de la comparaison seront d'une part l'acidité fixe totale exprimée non pas en acide tartrique, g par litre, mais en son équivalent de solution $\frac{n}{10}$ par 100 cm^3 (a), et d'autre part, soit l'alcalinité totale des cendres de 100 cm^3 , exprimée aussi en solution $\frac{t}{10}$ (t) soit l'alcalinité soluble (s).

Ces comparaisons peuvent se concrétiser en calculant le quotient des deux termes, valeurs exposées dans les 2 dernières colonnes des dits tableaux. Il est maintenant aisé, de constater, en lisant ces valeurs, quelles différences offrent les vins et les cidres, et que ces calculs permettront de déclarer normaux certains vins, notamment les rouges du pays dont l'alcalinité soluble est très forte. Ces relations ne sont en somme que l'interprétation arithmétique de la double propriété contraire des vins et des cidres; dans les premiers l'acidité étant la plus forte, l'alcalinité soluble des cendres la plus faible (ainsi que l'alcalinité totale). De ces deux expressions, $\frac{a}{s}$ semble être la plus caractéristique, mais aussi la plus sujette à fluctuation. A la vérité, comme pour tous les produits naturels, on rencontre une immense variété qui atténue sensiblement la rigidité des conclusions qui peuvent en être déduites, mais ces résultats tendent à démontrer que dans les cidres les acides organiques sont bien davantage saturés que dans les vins.

Sans doute la signification de ces diverses expressions est assez fragile. Il suffirait, par exemple que le cidre, ou le coupage vin-cidre étudié, soit additionné d'acide tartrique. L'acidité fixe libre augmenterait d'autant et ces expressions pourraient redevenir normales, c'est-à-dire identiques à celles des vins purs.

Ceci m'a amené à concevoir une autre expression qu'on pourrait désigner reste d'acide fixe libre non tartrique, consistant à soustraire de l'acidité fixe, exprimée en son équivalent en $\frac{n}{10}$, une valeur égale à celle qui peut être attribué à l'acide tartrique libre, aux bitartrates et éventuellement à d'autres acides organiques combinés (évaluation d'après les alcalinités). Cette valeur serait égale à t, si l'acide tartrique se trouvait exclusivement à l'état de bitartrate et si l'alcalinité totale correspondait exactement à l'acide tartrique total dosé. Ce n'est souvent pas le cas et, dans les vins une certaine quantité d'acide tartrique peut être considérée comme libre. C'est ce qu'indiquent les valeurs inscrites dans la colonne (C) qui sont souvent intérieures à celles de la colonne acide tartrique. Dans ce cas, t doit être augmenté d'une valeur t' calculée en divisant la différence acide tartrique - (C) par 0,075; la nouvelle expression sera donc a - t, éventuellement a - t - t'.

Cette expression pourra, à son tour, être comparée, comme la précédente, à (s) et à (t). Ces deux rapports sont consignés dans le tableau VI, où je n'ai inscrit que quelques-uns des tableaux précédents. Là encore, les cidres et les vins apparaissent fort différents les uns des autres.

Sans doute un coupage habile où entrerait à côté d'addition de cidre, celle de petites quantités de plusieurs sortes d'acides organiques, mettra en défaut ces observations et les conclusions qu'on en peut tirer, mais je crois, cependant qu'il se présentera plus d'un cas, où elles pourront rendre quelque service. C'est donc à titre d'indication complémentaire sur la signification du rapport des deux alcalinités et de la valeur qu'il faut lui attribuer que l'on peut tirer les conclusions suivantes basées sur les divers tableaux présentés.

Table VI.

	Acidité fixe		Acide tartrique cc par litre	Alcalinité des cendres		C	t'	a-t-t'	a-t-t'	
	g par litre	cm ³ N/10 %		solubles	totales				s	t
Cidre, tabelle II, No. 1	2,3	34,4	—	30,6	37,2	5,0	—	- 2,8	- 0	- 0
» » » 2	3,5	52,2	—	29,0	34,8	4,7	—	17,4	0,6	0,5
» » » 3	3,6	54,8	—	25,2	30,0	4,0	—	24,8	0,9	0,8
» » » 4	3,1	46,3	—	28,2	33,4	4,5	—	12,9	0,5	0,4
» » » 14	3,2	47,8	1,2	28,8	27,9	3,7	—	19,9	0,9	0,7
Vin rouge, tab. III, No. 1	9,0	119,8	3,8	13,2	23,8	3,64	2,1	94,0	7,1	3,9
» » » 2	8,0	106,6	3,2	14,0	22,4	3,36	0	84,2	6,0	3,8
» » » 14	8,6	114,5	4,5	15,2	23,2	3,48	13,6	77,7	5,1	3,3
» » » 17	8,5	113,1	2,3	14,8	25,0	3,75	0	88,1	6,0	3,5
» » » 18	5,7	76,0	3,4	8,9	19,0	2,85	7,3	49,7	5,1	2,6
Vin blanc, tab. IV, No. 1	5,2	69,4	2,0	5,8	18,4	1,71	3,9	54,1	9,3	4,7
» » » 2	5,3	70,7	2,2	4,2	9,6	1,44	10,1	51,0	12,1	5,3
» » » 7	4,9	65,3	2,5	8,0	17,0	2,55	0	48,3	6,0	2,8
» » » 14	5,1	68,0	1,9	3,6	7,6	1,14	10,1	50,3	14,0	6,7
» » » 15	4,7	62,7	3,25	3,6	9,2	1,38	24,9	28,6	7,9	3,1
Vin blanc, tab. V, No. 1	4,0	53,3	1,4	8,0	14,4	2,16	0	38,9	4,9	2,7
» » » 3	5,3	70,7	1,3	2,2	6,6	0,99	2,8	61,3	27,9	9,3
» » » 4	5,3	70,7	2,1	1,2	6,2	0,93	15,6	48,9	41,0	7,9
» » » 5	6,8	90,7	2,5	7,0	13,8	2,07	5,7	71,2	10,2	5,2
Vin rouge, » » 6	5,5	73,4	2,0	7,8	14,6	2,19	0	58,8	7,5	4,0
» » » 12	5,8	77,3	2,0	3,8	9,8	1,47	7,1	60,4	15,9	6,2
» » » 16	4,4	58,7	1,8	1,2	9,6	1,44	4,8	42,3	35,1	4,4
» » » 20	5,4	72,0	2,0	7,8	16,4	2,46	0	55,6	7,1	3,4
» » » 24	5,5	73,4	3,2	8,6	18,2	2,73	6,3	48,9	5,7	2,7
» » » 30	11,1	148,0	6,3	5,2	12,4	1,86	59,3	76,3	14,7	6,2

1. Le quotient $\frac{a}{s}$ résultant de la division de l'acidité fixe totale par l'acidité fixe qu'on obtient par calcul de l'alcalinité soluble en la supposant issue de l'acide tartrique ou malique à l'état de sel primaire, est voisin de 2 et n'atteint guère 3 dans les cidres normaux (c'est-à-dire ceux qui ne possèdent pas une acidité fixe anormalement élevée); il atteint 10 et se maintient généralement entre 15 et 20 dans les vins blancs genevois; il dépasse 6 et oscille autour de 10 dans les vins rouges genevois; il dépasse 7 et atteint 50 dans les vins d'origine étrangère. Cette variation, très grande à la vérité, semble provenir en partie de la présence plus ou moins forte de sulfates. Je reviens plus loin sur quelques autres cas particuliers.

Le quotient $\frac{a}{t}$ présente des différences du même ordre mais moins accusées.

Le quotient $\frac{a-t-t'}{s}$ est plus petit que 1 dans les cidres, il atteint et dépasse 5 dans les vins et possède en général une valeur bien supérieure; le quotient $\frac{a-t-t'}{t}$ présente aussi des différences notables dans les deux sortes de liquides, mais moins marquées et plus constantes.

Enfin il convient de consacrer quelques lignes au vin n° 30 de la table IV, qui sort nettement des valeurs de ses congénères. Il s'agit d'un vin récolte 1921, malade, bruni et dont la très faible acidité indique, avec ses caractères organoleptiques défectueuse, la sorte d'altération dont il était atteint. Ce spécimen marque, une fois de plus, qu'à toute règle, surtout en matières de produits naturels, il y a des exceptions qu'il faut apprécier pour elles-mêmes.

Une autre catégorie de vins offre également des caractères qui, considérés au point de vue qui nous occupe ici, tendent à les rapprocher des cidres. Ce sont heureusement des vins à haut degré, par exemple les nos 1, 6, 7 de la table V.

Il m'a paru également intéressant d'effectuer les mêmes calculs sur quelques vins de 2^e cuvée.

Table VII.

Vins de 2^e cuvée.

	Acidité fixe		Acide tartrique g par litre	Alcalinité des cendres			A	B	C	$\frac{a}{s}$	$\frac{a}{t}$	t'	a-t-t'	$\frac{a-t-t'}{s}$	$\frac{a-t-t'}{t}$
	g par litre	cm ³ N/10 %		solubles	totales	rapport									
	(a)			(s)	(t)										
1	4,5	60,0	1,4	22,6	27,6	4,5	1,7	2,1	4,14	2,7	2,2	0	33,4	1,5	1,2
2	2,4	32,0	2,0	14,0	17,4	4,1	1,0	1,3	2,61	2,3	1,8	0	14,6	1,0	0,8
3	5,1	68,0	1,1	18,8	25,0	3,0	1,4	1,9	3,75	3,6	2,7	0	43,0	2,2	1,7
4	2,9	38,7	1,2	19,2	23,6	4,4	1,4	1,8	3,54	2,0	1,6	0	15,1	0,8	0,6
5	4,1	54,8	1,0	4,0	5,6	2,5	0,3	0,4	0,84	13,7	9,8	2,1	49,2	12,3	8,7
6	5,9	78,7	3,4	18,4	24,4	3,1	1,4	1,8	3,66	4,3	3,2	0	54,3	2,9	2,2

Les résultats de ces calculs montrent que, de même que pour le rapport des deux alcalinités, les vins de 2^e cuvée sont voisins des cidres. Leur addition aux vins purs aura donc, à ce point de vue, le même effet quant aux résultats analytiques, que celle du cidre.

Ueber die Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Nach dem Vorschlage von *Kreis*¹⁾ ist die Vorschrift für die Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften, Fruchtsirupen, Konfitüren und Gelées in der 3. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches²⁾ gegenüber derjenigen in der 2. Auflage³⁾ wesentlich abgeändert worden. Während man sich früher mit dem blossen *Nachweis* der Ameisensäure begnügte, wird jetzt eine *quantitative Bestimmung* derselben verlangt, weil bei der Destillation saurer, zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich Ameisensäure bilden kann. Die Untersuchung wird wie folgt ausgeführt:

« 100 cm³ Saft werden mit Wasserdampf im Wasserbade destilliert, bis 1000 cm³ Destillat erhalten worden sind. Man erhitzt dasselbe während einer halben Stunde mit 1—2 g feinstgefälltem kohlensaurem Kalk am Rückflusskühler, konzentriert auf 50 cm³ und filtriert. Das Filtrat wird mit 5 cm³ 10%iger Natronlauge, 2 cm³ gesättigter Kochsalzlösung und 18 cm³ gesättigter HgCl₂-Lösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Eisessig aufgelöst und das Ganze während einer Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet.

1 Teil Hg₂Cl₂ entspricht 0,09742 Teilen Ameisensäure. »

Nach meinen Erfahrungen ist es unbedingt nötig, stets einen sog. blinden Versuch zu machen, indem statt des Destillates 50 cm³ destilliertes Wasser in eben beschriebener Weise mit Lauge, Kochsalz- und Sublimatlösung in Reaktion gebracht werden. Auch ohne Gegenwart von Ameisensäure wird nämlich etwas HgCl₂ zu Hg₂Cl₂ reduziert und gewogen, so dass natürlich die Analysenwerte zu hoch ausfallen. Ich erhielt bei solchen blinden Versuchen 0,0059 bzw. 0,0063 g Hg₂Cl₂ entsprechend 0,58 bzw. 0,61 mg Ameisensäure pro 100 cm³. Um richtige Werte zu bekommen, müssen die beim blinden

¹⁾ *Kreis*, diese Zeitschrift 1912, B. III, 205 u. 266.

²⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 150.

³⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Aufl., 124.