

Contribution à l'étude de quelques méthodes de dosage de l'acide lactique dans les moûts et vins

Autor(en): **Benvegnin, L. / Capt, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983172>

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.

Contribution à l'étude de quelques méthodes de dosage de l'acide lactique dans les moûts et vins.

Par L. BENVIGNIN,

Chef de la Division de chimie et bactériologie de la Station fédérale d'essais viticoles de
Lausanne

et E. CAPT, Chimiste.

La teneur en acide lactique est une des caractéristiques les plus importantes des vins, et sa détermination présente un intérêt incontestable. Ce dosage, qui figure déjà dans la III^e édition du Manuel Suisse des denrées, s'impose notamment dans tous les cas où il s'agit de reconstituer l'acidité primitive d'un vin qui a subi, selon toutes probabilités, une importante dégradation de l'acide malique: les règles concernant la somme alcool-acide ne sauraient être appliquées rigoureusement sans tenir compte de cette considération.

En un mot, la détermination quantitative de l'acide lactique fournit un renseignement très précieux, tant au point de vue contrôle qu'au point de vue vinification, et il nous a paru intéressant de comparer entre elles quelques méthodes couramment utilisées à cet effet. Nous avons retenu tout spécialement les suivantes, à savoir:

méthode de *Möslinger*; ¹⁾

méthode de *v. Fellenberg*; ²⁾

méthode de *G. Bonifazi*. ³⁾

Notre choix quant à l'adoption d'un mode opératoire pour un dosage aussi courant que celui que nous nous proposons d'étudier doit être guidé notamment par des raisons d'ordre pratique. Nous exigerons qu'il conduise non seulement à des résultats aussi voisins que possible de la réalité et concordants entre eux, mais encore que ceux-ci soient obtenus sans dépense de temps excessive.

Des trois méthodes examinées, celle de *G. Bonifazi* nous paraît remplir ces conditions: d'une technique facile et par là même sujette à peu de causes d'erreurs personnelles, et d'une exactitude tout à fait satisfaisante dans le domaine usuel.

Elle donne, ainsi que le montrent nos recherches sur des vins artificiels contenant des quantités d'acide lactique variables, et sur des vins additionnés d'acide lactique, des résultats pour le moins aussi exacts que la méthode de *Möslinger*, tout en étant pratiquement plus simple

¹⁾ Manuel Suisse. Ed. III, page 297. — *Möslinger*, Z. U. N. G., 1901, page 1123. — *Kreis* et *Baragiola*, Trav. chim. alim., 1914, page 124.

²⁾ Trav. chim. alim., 1922, XIII, page 1.

³⁾ Trav. chim. alim., 1926, page 9 et 1929, page 122. Voir aussi *Ferré*, Annales Fals., 1928, page 75.

et plus rapide. Nous croyons qu'une telle méthode peut satisfaire aux exigences courantes, bien qu'elle ne soit pas sans défauts, défauts qu'elle partage d'ailleurs avec la méthode de *Möslinger*.

La méthode de *v. Fellenberg*, bien que très remarquable au point de vue scientifique, a le double inconvénient d'être passablement plus délicate et plus longue. Elle exige:

- a) un entraînement à la vapeur;
- b) une extraction par l'éther dans des conditions bien déterminées;
- c) une distillation de l'éther;
- d) une titration du résidu;
- e) une double précipitation par le nitrate d'argent;
- f) deux filtrages sur Gooch et finalement une titration en retour, après nouvelle filtration à travers un tampon de coton.

Ces nombreuses manipulations entraînent des causes d'erreurs qui, quelque faibles qu'elles soient, peuvent provoquer en s'additionnant, des fluctuations sur les résultats finaux. Nous avons remarqué des discordances notamment sous lettre *d*: la titration nous paraît fortement influencée par la formation d'acide étherifié (désigné par *v. Fellenberg* sous le nom de lactone). Il est important également d'observer soigneusement les conditions de précipitations des sels organiques d'argent sous lettre *e*, qui doivent se faire dans *des conditions de concentration bien déterminées*. La moindre négligence à cet égard peut entraîner d'énormes perturbations dans les résultats.

L'avantage de la méthode de *v. Fellenberg* réside dans le fait qu'elle est applicable à la recherche de quantités extrêmement faibles d'acide lactique⁴⁾, alors que la méthode de *Möslinger* et celle de *Bonifazi*, qui en dérive, donnent pour des quantités d'acide lactique inférieures à 1 g par litre, des résultats toujours trop forts. La principale objection faite à la méthode au BaCl_2 est que l'on retrouve toujours dans les moûts une certaine quantité de l'acide en question. Fait remarquable, la valeur trouvée dans les jus non fermentés est sensiblement une constante. *Baragiola* et *Schuppli* trouvent le chiffre de 0,6 à 0,8 g par litre. *Trummer* 0,65—0,87 g par litre.⁵⁾

Le dosage de l'acide lactique dans un moût d'après la méthode de *G. Bonifazi* donne les valeurs suivantes (on remarque que les chiffres trouvés diffèrent sensiblement entre eux à cause de la haute teneur en sucre):

Moût de Chasselas du Domaine fédérale de Caudoz, à Pully

Acide lactique	I	II	III
cm ³ N par litre	9,5	9,0	8,9
g par litre . .	0,86	0,81	0,80

⁴⁾ *v. Fellenberg*, Trav. chim. alim., 1922, page 18.

⁵⁾ *Trummer*, Zeitschr. landw. Versuchswesen in Oesterreich, 1908, page 492—505.

Cette valeur voisine de 0,8 paraît donc une valeur résiduelle commune à la plupart des moûts. Nous avons alors dosé l'acide lactique d'après *Bonifazi* dans un moût artificiel, dont voici la composition:

Lévilose	100	g
Glucose	100	»
Tannin	0,2	»
K ₂ SO ₄	1	»
MgSO ₄ crist.	0,4	»
NH ₄ Cl	0,2	»
CaCO ₃	0,2	»
KH ₂ PO ₄	0,7	»
Dextrine	1	»
Peptone	2	»
Acide tartrique	6	»
Acide malique	4	»
KOH $\frac{n}{10}$	20	cm ³
NaOH $\frac{n}{4}$	4	»

Eau: quantité suffisante pour un litre.

Malgré toutes les précautions prises lors de la calcination (rendue malaisée par la présence d'une quantité élevée de sucre) nous avons obtenu pour l'acide lactique les valeurs suivantes:

1,5 g par litre — 1,1 g par litre.

Si la méthode se trouve en défaut pour des teneurs d'acide lactique extrêmement faibles, nous remarquons qu'elle devient de plus en plus exacte pour des valeurs croissantes et qu'aux environs de 2,5 g par litre, nous retrouvons les quantités théoriques.

Des causes d'erreurs, mentionnées par *Baragiola* et *Schuppli*⁶⁾ dans leurs très intéressantes recherches sur la méthode de *Möslinger*, nous avons à retenir surtout:

- Présence d'albumine;
- présence de sels ammoniacaux;
- action des phosphates;
- teneur élevée en acide malique par rapport à l'acide lactique;
- réduction par les sucres.

Nous avons très souvent remarqué la présence de phosphates dans la solution alcoolique après séparation des sels de baryum. Il est d'autre part facile de se rendre compte que le chlorure de baryum, par calcination avec des substances organiques, subit une réduction partielle. C'est ce qui se produit pour de hautes teneurs en sucres.

Nous avons constaté que des vins additionnés de 5 à 10% de sucre, exigeaient la même quantité de baryte pour la neutralisation en présence

⁶⁾ Z. U. N. G., 1914, T. XXVII, page 841.

d'azolitmine, que les mêmes vins sans sucre. Le liquide alcoolique filtré restait limpide au passage d'un courant de CO_2 . C'est donc bien à la calcination que l'action des sucres se manifeste. Nous avons vérifié le fait en calcinant des mélanges de BaCl_2 et de sucres.

2,5 cm³ BaCl_2 à 10%, introduits dans une capsule avec du sucre en quantité variable sont calcinés après évaporation. On détermine ensuite l'alcalinité des cendres. Celle-ci est variable suivant l'allure de la calcination et la quantité de sucre. Notons en passant que l'alcalinité des cendres du sucre utilisé, seul, était nulle. On obtient par exemple:

0,25 g BaCl_2 + 1 g glucose: 0,15—0,2—0,7 cm³ $\frac{n}{10}$

0,25 g BaCl_2 + 2 g glucose: 0,2 —0,4—0,8 cm³ $\frac{n}{10}$

Une calcination mal conduite peut donc fausser considérablement le dosage pour des vins riches en extrait. Le tableau suivant en fait foi:

Vin artificiel N° I.

Acide lactique pur = 2,17 g par litre

Alcool à 95°	120 cm ³
Glycérine pure 1,23	4 g
Dextrine pure	1 g
Sucre (Traubenzucker puriss.)	0,6 g
Tannin à l'alcool	0,4 g
KH_2PO_4 puriss.	1 g
K_2SO_4	1 g
MgSO_4 crist.	0,3 g
NH_4Cl	0,2 g
CaCO_3 puriss.	0,2 g
NaOH	10,0 cm ³ $\frac{n}{1}$
Acide tartrique puriss.	2,5 g
Acide malique	2,0 g
Acide lactique	2,17 g à 100%
Acide succinique puriss.	1,0 g
Acide acétique glacial	0,6 g
Eau quantité suffisante pour	1000 cm ³

Acide lactique en g par litre	I	II	III	IV	V	VI	VII
Vin art. N° I	2,23	2,23	2,23	2,32	—	—	—
Vin art. N° I sucré (10 g de sucre par litre)	3,07	3,07	2,32	2,28	2,32	2,23	2,23

Les deux premiers résultats déterminés sur le vin sucré sont obtenus à la suite d'une calcination énergique amenant la fusion des cendres. En outre, nous avons ajouté, après neutralisation à la baryte, 5 cm³ BaCl_2 10%, quantité certainement trop forte.

Il est possible de réduire l'erreur due aux sucres et à toute autre substance organique ne formant pas de composé avec la baryte et restant en solution, sinon à zéro, du moins à *une valeur minimum*:

1^o en opérant sur une faible quantité de vin au moment de la calcination (10 cm³);

2^o en n'introduisant, après neutralisation par la baryte, que juste la quantité de BaCl₂ qui semble nécessaire, soit 2,5 cm³ à 10% pour la quantité primitive de vin de 25 cm³;

3^o en calcinant avec une grande prudence les vins riches en extrait, quitte à humecter plusieurs fois les cendres, sécher ensuite à l'étuve à 120° et calciner à nouveau. Evitez dans la mesure du possible la fusion des cendres.

L'erreur due à la présence de matières organiques en abondance au moment de la calcination *nous paraît fondamentale*. Elle est maximum pour une calcination mal conduite.

La détermination de l'alcalinité des cendres exige, elle aussi, certaines précautions. La méthode officielle, qui impose l'emploi de l'acide chlorhydrique dixième-normal et du méthylorange comme indicateur,⁷⁾ est ici toute désignée. On évite ainsi le chauffage de la solution acide, le CO₂ encore présent au moment de la titration étant pratiquement sans action sur le méthylorange. D'autre part, l'acide sulfurique $\frac{n}{10}$ souvent utilisé présente l'inconvénient de donner du sulfate de baryum insoluble.

On dispose rarement, en laboratoire, de soude caustique exempte de carbonate. Une solution carbonatée de soude ne peut être utilisée ici que moyennant certaines restrictions. C'est une erreur grossière que d'utiliser sans autre: 1^o une soude décimale préparée par comparaison à froid avec l'acide oxalique en présence de phénolphthaléine; 2^o un acide décimale établi par comparaison avec cette soude, en présence de phénolphthaléine.

Supposons le cas, extrêmement fréquent, où:

10 cm³ NaOH = 10 cm³ HCl $\frac{n}{10}$ à la phénolphthaléine et 10 cm³ NaOH = 10,1 cm³ HCl $\frac{n}{10}$ au méthylorange.

La valeur 0,1 cm³ additionnelle correspond à la quantité de carbonate non titrée à la phénolphthaléine.⁸⁾ Si nous nous basons sans autre sur une correspondance exacte des deux liqueurs, nous obtenons une alcalinité trop forte, et l'erreur commise sur le chiffre d'acide lactique peut facilement atteindre 10%.

7) Voir *Baragiola et Schuppli*, Trav. chim. alim., 1914, page 125.

8) Cet écart est presque inévitable en pratique. On sait que pour des solutions préparées sans précautions, il atteint souvent 0,2 à 0,3 cm³.

Si nous avons traité les cendres par 20 cm³ HCl $\frac{n}{10}$ et que nous titrons en retour par 16,6 NaOH par exemple, l'alcalinité des cendres correspondant à 10 cm³ de vin sera donnée non pas par 20—16,6 = 3,4 cm³ mais bien par $20 - \frac{16,6 \times 10,1}{10} = 20 - 16,8 = 3,2 \text{ cm}^3$.

Supposons, pour fixer les idées, que les acides volatils du vin considéré aient pour valeur 10 cm³ $\frac{n}{10}$ par litre, nous n'avons pas pour l'acide lactique la valeur (34—10) · 0,9 = 2,16⁰/₀₀, mais bien (32—10) · 0,9 = 1,98⁰/₀₀.

Nous avons par ailleurs admis dans ce raisonnement que la solution acide était exactement $\frac{n}{10}$, autrement dit qu'elle contenait 3,65 g d'acide chlorhydrique par litre, ce qui n'est pas le cas ici. La solution acide préparée précédemment est telle que 10 cm³ de celle-ci neutralisent le même volume de solution de NaOH + Na₂CO₃, à la phénolphthaléine, que le feraient 0,0625 g d'acide oxalique. Or, le comportement d'un acide organique, plutôt faible, n'est certainement pas le même, à cette dilution et vis-à-vis de la phénolphthaléine, que celui d'un acide minéral fort, très dissocié (pH = 1,08).

Il nous a semblé indiqué de préparer d'abord l'acide chlorhydrique décime au moyen de Na₂CO₃ pur et anhydre. La soude a été établie ensuite par comparaison avec l'acide en présence de méthylorange (sol. aqueuse à 1⁰/₀₀), en laissant couler la solution alcaline dans l'acide jusqu'à stabilisation de la teinte franchement jaune paille.

L'emploi de ces deux liqueurs peut être étendu à toute détermination de l'alcalinité des cendres.

La plupart des analystes ont abandonné la méthode qui consiste à traiter les cendres par H₂SO₄ $\frac{n}{10}$, avec court chauffage et titrage en retour, à froid, en présence de phénolphthaléine. En ce qui concerne la détermination de l'acide lactique, cette technique, nous l'avons constaté, n'est pas aussi défectueuse que des raisons théoriques pourraient le faire supposer. Si l'on a soin d'assurer une correspondance parfaite des solutions, avec chacun des indicateurs utilisés, on arrive presque toujours à des chiffres très comparables. Il faut reconnaître que les résultats donnés par la méthode au méthylorange sont en général plus constants.

La détermination de l'alcalinité doit se faire de préférence de la façon suivante: traitez les cendres par un peu d'eau, chauffez au B. M., ajoutez l'acide chlorhydrique (en général 10 cm³ $\frac{n}{10}$ pour 10 cm³ de vin), laissez refroidir et titrez en retour en présence de méthylorange jusqu'au virage franchement jaune paille.

Quelques-unes des causes d'erreurs que nous venons de passer en revue ressortissaient du domaine pratique, les autres étaient inhérentes à la méthode même. Il convient de signaler une source d'incertitude d'un tout autre ordre.

Une littérature assez abondante a été publiée sur la composition chimique réelle des solutions d'acide lactique. On a constaté de divers côtés que l'équilibre entre l'acide lactique et les anhydrides qui en dérivent est modifié par la dilution.

Il est hors de doute que, dans le vin, la coexistence des autres constituants du milieu entraînera, sous l'influence de facteurs chimico-physiques, tels que température, concentration des sels, pH , une variation de cet équilibre dans un sens ou dans l'autre. Le chiffre donné par l'analyse dépendra de la stabilité de l'acide étherifié vis-à-vis de l'agent chimique introduit comme réactif.

La teneur en acide lactique réel d'une solution varie, par ailleurs, avec le temps.⁹⁾ L'acide a-t-il été complètement saponifié? Dans ce cas, on peut s'attendre à la formation ultérieure d'acide étherifié. Nous l'avons constaté.

Au cours de nos recherches, nous avons trouvé une divergence notable entre le chiffre d'acide lactique donné par la méthode de *Bonifazi* et celui que nous obtenions par la technique de *v. Fellenberg*, appliquées au même vin (voir résultats analytiques, vin artificiel No. I). Ce vin, préparé plusieurs mois auparavant, contenait primitivement 2,17 g d'acide lactique par litre, cet acide ayant été titré sans saponification, et introduit comme tel dans la préparation du vin en question. Nous retrouvons 2,23 g par litre au moyen de la première méthode, et 2,41 g par litre au moyen de la seconde.

Cette divergence, pensions-nous, était manifestement impossible pour cette teneur en acide lactique, autour de laquelle les deux méthodes en question atteignent leur maximum de précision.

Nous avons supposé que, au cours des manutentions nécessitées par la méthode de *v. Fellenberg*, une partie de l'anhydride, primitivement présent dans l'acide lactique, s'était hydrolysé. Mais il se pouvait aussi que la divergence fût imputable à la méthode de *Bonifazi*, qui en l'occurrence aurait donné un résultat trop faible, la teneur en acide lactique ayant augmenté au détriment de ou des anhydrides stables.

Pour trancher la question, nous avons cherché à préparer un vin aussi pauvre que possible en anhydrides ou lactones de l'acide lactique.

Du lactate de zinc fut recristallisé plusieurs fois, en négligeant le rendement, mais en s'attachant à obtenir un produit tout à fait pur. Les cristaux furent finalement lavés abondamment. Le lactate de zinc ainsi obtenu fut essoré, dissous dans l'eau chaude, traité par H_2S , à plusieurs reprises, jusqu'à précipitation du zinc, qui peut être intégrale en présence d'acide lactique. Un échantillon du liquide filtré, concentré par évaporation, ne présentait aucune réaction de l'ion métallique. L'hydrogène sulfuré fut complètement chassé au bain-marie tout en

⁹⁾ Voir *R. Erder* et *F. Kutter*, *Helv. chem. acta*, 1926, pages 335 et 557.

maintenant, par adjonction d'eau, le liquide sensiblement à son volume primitif. Durant toutes ces opérations, nous avons travaillé en solution diluée (environ $\frac{n}{6}$).

La concentration en acide lactique fut déterminée par titration à la soude en présence de phénolphthaléine. Nous avons constaté qu'il s'était reformé de l'acide saponifiable.

Un échantillon du liquide fut alors titré par une solution de NaOH $\frac{n}{2}$ absolument exempte de carbonate, saponifié par cette même solution et titré en retour par l'acide sulfurique.

100 cm³ de la solution exigeaient 30,75 cm³ de NaOH $\frac{n}{2}$ pour la neutralisation, et 1,5 cm³ pour la saponification. Bien que la soude fût exempte de carbonate, nous avons fait une expérience comparative avec une quantité équivalente d'acide oxalique. La différence avant et après les opérations qu'exigeait la saponification était de 0,15 cm³.

Il y a donc possibilité de formation, même en solution diluée, d'un anhydride non directement titrable à froid. Le liquide saponifié ne donnant aucune réaction de l'hydrogène sulfuré, il faut exclure l'éventualité de formation d'un ester entre ce dernier et l'acide lactique.

La solution lactique obtenue par ce mode opératoire a servi à préparer les vins artificiels II et III.

L'acide lactique a été saponifié par un léger excès de NaOH, puis la solution, très faiblement acidifiée à froid a été mêlée, en quantité mesurée, et en tenant compte de l'acide saponifié, aux autres constituants.

Voici la composition de ces vins:

Vins artificiels II et III.

K ₃ PO ₄	0,7 g	Tannin	0,2 g
K ₂ SO ₄	0,7 g	Acide tartrique	2,6 g
NH ₄ Cl	0,2 g	Acide malique	1,67 g
MgSO ₄ crist.	0,4 g	Acide succinique	0,6 g
CaCO ₃	0,2 g	Acide acétique	10,3 cm ³ n
Glycérine d = 1,23	6,0 g	Alcool à 95 vol. %	100 cm ³
Dextrine	2,0 g	Acide lactique { 2,5 g pour le vin II	
Lévulose	0,5 g	{ 3 » » » » III	
Glucose	0,5 g	Eau ad.	1 litre

Au seul examen des résultats obtenus sur les vins artificiels I, II et III, on ne saurait opter d'emblée pour telle ou telle méthode qui paraît à première vue donner les chiffres les plus voisins de la réalité. Qui-conque a cherché à doser l'acide lactique dans les vins acquiert la conviction que certains problèmes concernant la question ne sont pas complètement éclaircis.¹⁰⁾ La formation, au sein du vin, de produits de con-

¹⁰⁾ Voir notamment *Baragiola et Schuppli*, Trav. cité, page 876.

densation de l'acide lactique avec lui-même, ou avec d'autres substances coexistantes paraît hors de doute. C'est là qu'il faut chercher, en partie, la raison des discordances entre les résultats des différentes méthodes de dosage proposées jusqu'à aujourd'hui.

Les appréciations des auteurs sur telle ou telle méthode varient suivant leur mode d'investigation. Récemment, MM. *Fabre* et *Brémond*¹¹⁾, bien connus dans le domaine de l'œnologie, appliquant la méthode *Bonifazi* à un vin additionné de quantités croissantes d'acide lactique, estiment que l'erreur maximale du dosage est de 0,2 g par litre, ceci pour des teneurs comprises entre 0,59 et 3,73 g par litre. Leur appréciation est très élogieuse. D'après eux, les erreurs de dosage de la méthode en question seraient inférieures à 0,3 g par litre, pour des teneurs allant jusqu'à 5 grammes.

Ils observent que les chiffres les plus satisfaisants sont compris entre 2,5 g et 3,5 g au litre, alors que nous avons été amenés à conclure que le maximum de précision était atteint entre 2 et 2,5 g. Il est vrai que la méthode qu'ils appliquent diffère en ceci de celle que nous pratiquons, qu'ils neutralisent le vin en présence de phénolphtaléine, alors que nous utilisons l'azolitmine.

M. *Michel*¹²⁾ remarque de son côté que dans les vins riches en potasse, le dosage est plus exact que dans ceux qui n'en renferment qu'une faible quantité. Il modifie la technique de *Bonifazi*, en ce sens, qu'il traite le vin par un excès de baryte et élimine cet excès par CO₂. Ses expériences sur de nombreux échantillons l'amènent à conclure que l'acide dilactique n'existe pas dans les vins d'une façon appréciable.

C'est à cette conclusion qu'avait été conduit *v. Fellenberg*, en 1922, par son procédé d'extraction à l'éther. Il n'en reste pas moins que l'on ignore encore la nature du produit saponifiable que l'on extrait par l'éther, parallèlement à l'acide lactique.

Nous citerons quelques chiffres obtenus par *v. Fellenberg*:

	Saponifiable en g par litre	Saponifiable acide lactique
La Côte . . .	0,32	16 %
Boudry . . .	0,40	32 %
Priorata . . .	0,29	14 %
Alicante . . .	0,40	15 %
Mâcon . . .	0,10	6 %

Au surplus, en faisant la somme acide lactique + acide saponifiable obtenue par le procédé d'extraction à l'éther, on n'arrive jamais à la

¹¹⁾ Annales des Fals. et des Fraudes, 1931, page 474.

¹²⁾ id., 1931, page 471.

valeur trouvée par la méthode de *Möslinger* avec saponification initiale par la baryte (méthode du Reichsgesundheitsamt), la différence étant tantôt positive, tantôt négative.

Tant que nous ne serons pas éclairés sur l'origine de ces valeurs «résiduelles», tant que nous échappera la signification réelle, en ce qui concerne les vins, de ce que les auteurs appellent les uns acide lactyl-lactique ou acide dilactique, les autres anhydride ou lactone, la comparaison des méthodes de dosage ne saurait amener à des conclusions catégoriques. Nous avons certainement affaire à des produits de condensation de l'acide lactique avec lui-même ou avec d'autres substances présentes dans le vin. L'hypothèse de la formation de lactates stables de bases organiques ne doit pas non plus être écartée.

Méthodes par oxydation.

Nous avons pensé éviter la calcination en appliquant une méthode d'oxydation au liquide filtré et débarrassé de son alcool. Le principe aurait été d'oxyder le lactate de Ba soit en aldéhyde soit en acide acétique. Nous avons recherché les conditions d'oxydation de l'acide lactique soit en acide acétique, soit en acétaldéhyde pour que le rendement soit environ 100%. La présence du sucre et substances analogues doit faire rejeter la transformation en acide acétique.¹³⁾ Nous avons alors transformé l'acide lactique en acétaldéhyde, par oxydation au moyen de:

5 cm³ H₂SO₄ conc. } chauffage et distillation de l'aldéhyde.
0,5 g MnO₂

La transformation est quantitative. L'aldéhyde formée est reçue dans une solution titrée d'hydroxylamine. On titre en retour par HCl $\frac{n}{10}$ ¹⁴⁾.

Le dosage est malheureusement faussé par la glycérine qui donne, par oxydation, l'acroléine, très reconnaissable à son odeur. Celle-ci forme également avec l'hydroxylamine une aldoxime. Nous trouvons donc des valeurs trop fortes. Ce dosage ne peut être appliqué sans amener une complication considérable de la méthode.

Extraction par l'éther.

Nous avons également songé à extraire l'acide lactique du filtrat alcoolique, après évaporation de l'alcool, au moyen d'éther et en milieu acide, soit au moyen d'une seule extraction et calcul d'un coefficient de partage, soit au moyen de plusieurs extractions successives.

Ce procédé nous paraît compliquer la méthode sans lui apporter d'amélioration bien sensible.

¹³⁾ Voir *Schuppli*, Trav. chim. alim., 1919, page 44.

¹⁴⁾ Voir aussi *E. Pittarelli*, Journ. chim. et pharm., 1921, page 21.

Microméthodes.

M. v. *Fellenberg* a présenté successivement deux microméthodes de dosage de l'acide lactique, dont une seulement est à retenir, l'autre ayant été abandonnée par l'auteur lui-même.¹⁵⁾

On extrait par l'éther l'acide lactique de 5 cm³ de vin en observant certaines conditions, chasse l'éther et détermine la teneur en acide lactique sur le résidu par oxydation sulfochromique avant et après l'entraînement de cet acide par la vapeur d'eau.

Nous avons appliqué entre autres cette méthode à 2 vins artificiels. Après quelques essais infructueux, nous avons réussi à obtenir des chiffres satisfaisants. Un des vins contenant 2,5 g d'acide lactique par litre a donné 2,66⁰/₀₀, l'autre, en contenant 3 g, a donné 2,92⁰/₀₀.

Nous ne nous sommes pas expliqué l'origine des irrégularités, quelquefois surprenantes, des résultats obtenus par cette méthode. Les variations d'un dosage à l'autre peuvent atteindre parfois 20 à 30%. Cette technique semble sortir du cadre habituel des dosages courants.

Elle a le gros avantage d'être relativement rapide et d'exiger peu de matériel. Mais elle est d'une application délicate, et, au point de vue de la constance des résultats, sensiblement inférieure au procédé d'extraction à l'éther du même auteur.

Données pratiques.

Nous donnons ci-dessous la description de la méthode de *Bonifazi* telle que nous la pratiquons, à laquelle nous avons apporté quelques modifications techniques. Il nous a paru également utile de donner une version française de la méthode de v. *Fellenberg*.

Méthode G. Bonifazi.

Cette méthode, inspirée des travaux de *Möslinger*, est décrite dans sa forme définitive dans les *Trav. Chim. alim. et Hyg.*, 1929, page 122.

Réactifs.

- a) Solution saturée de Ba(OH)₂;
- b) solution de chlorure de baryum:
BaCl₂ = 10 g,
eau = 90 cm³;
- c) solution HCl $\frac{n}{10}$ préparée par comparaison avec Na₂CO₃ anhydre et chimiquement pur;
- d) solution NaOH $\frac{n}{10}$ dont le titre est déterminé au méthylorange, par comparaison avec la solution précédente.

¹⁵⁾ Nous avons, en son temps, expérimenté celle-ci, et l'avons également abandonnée pour les mêmes raisons que l'auteur.

Mode opératoire.

Introduisez 25 cm³ de vin dans un petit bécher et neutralisez exactement à la touche (papier à l'azolitmine) avec une solution de baryte saturée. Ajoutez 2,5 cm³ d'une solution de BaCl₂ à 10%, transvasez dans un cylindre de 150 cm³, ramenez le volume à 40 cm³ au moyen des eaux de lavage du bécher. Complétez à 150 cm³ avec de l'alcool à 95° introduit par très petites portions et en mélangeant soigneusement après chaque addition. Laissez reposer 3—4 heures. Filtrez rapidement sur filtre plissé recouvert d'un verre de montre.

Évaporez dans une capsule de porcelaine d'environ 200 cm³, après addition d'un peu d'eau, 60 cm³ du liquide filtré, correspondant à 10 cm³ de vin. Transvasez la masse sirupeuse dans une capsule de platine, évaporez à nouveau et séchez à l'étuve. Calcinez alors très prudemment, en évitant soigneusement la fusion des cendres et en les humectant, cas échéant, plusieurs fois avec de l'eau. (Après chaque traitement par l'eau évaporez au B. M. et séchez à l'étuve à 120°.)

Déterminez l'alcalinité des cendres d'après la méthode habituelle, au moyen de HCl $\frac{n}{10}$ préparé au méthylorange.

L'alcalinité des cendres ainsi établie correspond à la somme acétique-lactique dans 10 cm³ de vin. Après déduction de l'acide acétique, il reste la quantité correspondant à l'acide lactique.

Soit A l'alcalinité des cendres de 10 cm³ de vin déterminée ci-dessus, exprimée en cm³ $\frac{n}{10}$;

soit B le nombre de cm³ NaOH $\frac{n}{1}$ correspondant à l'acide acétique dans 1000 cm³ de vin, l'acide lactique est donné par les formules:

1. Acide lactique en cm³ N par litre = (A × 10) — B.

2. Acide lactique en g par litre [(A × 10) — B] × 0,09.

La teneur en acide lactique s'exprime en cm³ de solution normale par litre et en grammes d'acide lactique correspondant, avec une décimale.

Méthode Th. v. Fellenberg.

Entraînez à la vapeur 50 cm³ de vin comme pour la détermination des acides volatils, jusqu'à l'obtention de 200 cm³ de distillat. Réduisez d'abord le liquide à 25 cm³ et maintenez-le à ce volume pendant toute l'opération. Prenez soin, vers la fin de la distillation, que le volume se soit réduit au moins à 20 cm³. Dissolvez-y alors 1,5 g de sulfate de soude anhydre, ajoutez pour les vins blancs et les rouges ordinaires 1,2 cm³ H₂SO₄ · 3 n, pour les vins très corsés 1,3 cm³, pour les cidres 1,4 cm³ de ce même acide. Transvasez le liquide dans un ballon jaugé de 30 cm³ et complétez au trait à la température normale.

Portez 25 cm³ de la solution dans un cylindre de 200 cm³ à bouchon rodé. Ajoutez-y 0,25—0,30 g de charbon animal aussi exempt que possible de phosphates et carbonates. Cette quantité est portée à 0,4—0,5 g pour

les vins rouges. A l'aide d'une pipette, mesurez 150 cm³ d'éther à 18° C., préalablement séché sur du chlorure de calcium et exempt d'alcool et d'acides, introduisez cet éther dans le cylindre et placez ce dernier pendant 10 minutes dans de l'eau à 18° C. Agitez-le alors vigoureusement 300 fois puis replongez-le à nouveau dans l'eau où vous le laisserez reposer 40 minutes. Le cylindre sera placé obliquement afin de diminuer autant que possible la hauteur de chute des gouttelettes du liquide, qui se sont séparées de la masse.

Ce laps de temps écoulé, prélevez au moyen d'une pipette 120 cm³ de la solution étherée dans un erlenmeyer de grandeur suffisante.

La solution étherée est additionnée de quelques fragments de pierre ponce et d'une ou deux gouttes d'eau (pour éviter la formation d'anhydride lactique) et distillée lentement. Aussitôt que l'éther est chassé, posez un instant l'erlenmeyer horizontalement sur la table pour permettre aux vapeurs d'éther restantes de s'échapper, refroidissez avec de l'eau et titrez immédiatement avec la soude $\frac{n}{10}$. Une attente plus longue permettrait la formation d'un peu d'anhydride lactique.

On obtient ainsi les acides solubles dans l'éther pour une quantité de vin de 33,33 cm³.

Pour séparer les acides qui forment des sels d'argent difficilement solubles (tartrique, malique, succinique), on additionne, après titration, un volume de AgNO₃ $\frac{n}{10}$ égal à celui utilisé pour la titration précédente. Secouez, fermez le flacon et laissez-le reposer au moins une heure. On filtre ensuite à travers un creuset de Gooch dont le fond est recouvert d'un papier filtre humide et bien comprimé par succion. Repassez le filtrat sur le Gooch et débarrassez l'erlenmeyer des dernières traces de précipité au moyen d'une baguette de verre recouverte d'un tuyau de caoutchouc. Le filtrat doit être finalement clair comme de l'eau. On ne doit pas aspirer le précipité jusqu'à siccité, sinon il serait ensuite difficilement décomposable.

Portez le filtre avec son précipité dans une éprouvette, essuyez l'intérieur du creuset avec un peu de papier-filtre que l'on introduit aussi dans l'éprouvette. Ajoutez alors une quantité suffisante de NaCl $\frac{n}{10}$ pour décomposer les sels d'argent. On utilise au maximum autant de solution de NaCl $\frac{n}{10}$ qu'il a fallu de NaOH $\frac{n}{10}$ pour la titration précédente. Pour les vins riches en acide lactique, une quantité moindre est suffisante.

L'éprouvette est fermée d'un bouchon de caoutchouc, et vigoureusement secouée au moins 100 fois. Le sel d'argent est maintenant décomposé. Comme le précipité englobe encore un peu de lactate d'argent, une double précipitation est nécessaire. Introduisez une quantité de AgNO₃ $\frac{n}{5}$ correspondant à la quantité de NaCl qui a été utilisée; agitez et laissez reposer encore une heure. Filtrez à nouveau comme précédemment à travers le creuset de Gooch, en débarrassant complètement l'éprou-

vette de son précipité, lavez au moyen du filtrat, puis finalement avec 5 cm³ d'alcool à 95°. Ici aussi, on évitera soigneusement d'aspirer le précipité à siccité.

Portez le filtre et le précipité dans une éprouvette, agitez 100 fois avec une quantité suffisante de NaCl $\frac{n}{10}$, filtrez à travers un tampon de coton, lavez 3 fois avec de l'eau, en pressant chaque fois fortement la masse au moyen d'une spatule. Il n'est pas nécessaire que le filtrat soit limpide, mais clair: s'il est coloré en brun par de l'argent colloïdal, ce qui peut arriver si la quantité de charbon animal utilisé lors de l'extraction à l'éther a été trop faible, on introduit alors une pointe de couteau de NaNO₃ exempt de chlorures, agite fortement, centrifuge la solution, puis décante.

Titrez la solution par AgNO₃ $\frac{n}{10}$ en présence d'une goutte de chromate de potassium à 10%.

Par soustraction des cm³ de NaCl $\frac{n}{10}$ des cm³ de NaOH $\frac{n}{10}$ utilisés dans la titration de l'extrait étheré, on obtient les cm³ $\frac{n}{10}$ correspondant à l'acide lactique soluble dans l'éther pour 33,33 cm³ de vin. En multipliant par 3, on obtient les cm³ N pour un litre. Comme dans le processus suivi, 37,6% d'acide lactique passent dans l'éther, on obtient la vraie valeur en multipliant ce chiffre par 2,66. Enfin par multiplication des cm³ normaux par litre par 0,09, on obtient l'acide lactique en grammes pour 1 litre de vin.

Soit A le nombre de cm³ de NaOH $\frac{n}{10}$ utilisés pour la titration des acides solubles dans l'éther;

soit B le nombre de cm³ de NaCl utilisés pour la précipitation finale des sels d'argent, on a:

$$\begin{aligned} \text{Acide lactique en cm}^3 \text{ N par litre} &: (A-B) \times 7,98 \\ \text{Acide lactique en g par litre} &: (A-B) \times 7,18 \end{aligned}$$

Dosage de l'acide lactique dans quelques vins.

Vin blanc de Pully 1929.

I. Méthode Möslinger

	Acide acétique 9,9 cm ³ N litre		
Acide lactique	I	II	III
cm ³ N par litre	38,2	38,2	38,0
g par litre . .	3,44	3,44	3,42

II. Méthode Bonifazi

Acide lactique	I	II	III	IV
cm ³ N par litre	39,4	39,4	38,9	38,9
g par litre . .	3,55	3,55	3,50	3,50

III. Méthode v. Fellenberg

Acide lactique	I	II	III
cm ³ N par litre	42,2	42,2	42,7
g par litre . .	3,80	3,80	3,84

La teneur de ce vin en acide lactique est plutôt élevée. Nous avons pensé qu'en diminuant la proportion de cet acide par rapport aux sels inorganiques, le chiffre obtenu serait plus voisin de la réalité.

A cet effet, nous avons dilué pour l'analyse 100 cm³ du vin en question avec 200 cm³ d'eau contenant 2 g KCl (sel qui ne subit pas de réduction à la calcination). Acide lactique trouvé:

Méthode Bonifazi

Acide lactique	I	II
cm ³ N par litre	40,5	41
g par litre . .	3,64	3,69

On remarque que le chiffre obtenu par ce mode de faire se rapproche de la valeur trouvée par la méthode de *v. Fellenberg*. Ce n'est d'ailleurs pas toujours le cas.

Yverne 1930.

	<i>I. Méthode Bonifazi</i>	<i>II. Méthode v. Fellenberg</i>
Acide lactique	I	I
cm ³ N par litre	26,4	25,5
g par litre . .	2,38	2,30

Fendant du Valais.

	<i>Méthode Bonifazi</i>		<i>Méthode v. Fellenberg</i>	
Acide lactique	I	II	I	II
cm ³ N par litre	38,0	36,9	40,3	40,3
g par litre . .	3,42	3,34	3,63	3,63

Dans un vin blanc de Pully, nous avons constaté une énorme divergence entre les méthodes de *Möslinger* et de *Bonifazi* d'une part, et celle de *v. Fellenberg* d'autre part.

	<i>Méth. Bonifazi</i>		<i>Méth. Möslinger</i>		<i>Méth. v. Fellenberg</i>	
Acide lactique	I	II	I	II	I	II
cm ³ N par litre	21,7	21,7	22,1	22,1	30,8	30,4
g par litre . .	1,95	1,95	1,99	1,99	2,77	2,74

Les résultats partiels donnés par la méthode de *v. Fellenberg* sur 33,3 cm³ de vin sont les suivants:

Acides solubles dans l'éther	4,4 cm ³ $\frac{n}{10}$	4,45 cm ³ $\frac{n}{10}$.
Sels d'argent insolubles	0,55 NaCl $\frac{n}{10}$	0,65 NaCl $\frac{n}{10}$.

Si, dans le cas particulier, la méthode est exacte, l'extrait éthéré est constitué en majeure partie par de l'acide lactique. Il se peut aussi que la méthode se trouve, pour une raison inconnue, en défaut, et que la précipitation des sels d'argent ait été incomplète, ce qui entraînerait un chiffre faible à la titration finale et expliquerait par suite la haute teneur apparente en acide lactique.

Vin artificiel N° I, contenant primitivement 2,17 g par litre d'acide lactique pur (non compris l'anhydride).

Méthode Möslinger

Acide lactique	I	II	III
cm ³ N par litre	24,4	24,4	25,4
g par litre . .	2,20	2,20	2,29

Méthode Bonifazi

Acide lactique	I	II	III	IV
cm ³ N par litre	24,75	24,75	24,75	25,8
g par litre . .	2,23	2,23	2,23	2,32

Méthode v. Fellenberg

Acide lactique	I	II
cm ³ N par litre	26,6	26,6
g par litre . .	2,41	2,41

Vin artificiel à 2,17 g par litre d'acide lactique contenant 10 % sucre.

Méthode Bonifazi

Acide lactique	I	II	III	IV	V	VI	VII
cm ³ N par litre	34,1	35,1	24,75	24,75	25,8	25,8	25,3
g par litre . .	3,07*)	3,16*)	2,23	2,23	2,32	2,32	2,28

*) Calcination jusqu'à fusion des cendres, fort excès de BaCl₂.

Vin artificiel N° II.

(contenant 2,5 g d'acide lactique pur, par litre)

Méthode Möslinger

Acide lactique	I	II	I	II	III
cm ³ N par litre	25,2	25,2	27,1	27,6	27,1
g par litre . .	2,27	2,30	2,44	2,48	2,44

Méthode Bonifazi

Méthode v. Fellenberg

Acide lactique	I	II
cm ³ N par litre	26,8	27,1
g par litre . .	2,41	2,44

Méthode Möslinger (avec saponification par Ba(OH)₂)

Acide lactique	I
cm ³ N par litre	28,8
g par litre . .	2,59

Méthode Möslinger, modif. Baragiola et Schuppli

Acide lactique	I
cm ³ N par litre	29,4
g par litre . .	2,65

Vin artificiel N° III

(contenant 3 g d'acide lactique pur par litre)

	<i>Méthode Möslinger</i>			<i>Méthode Bonifazi</i>		
	I	II	III	I	II	III
Acide lactique						
cm ³ N par litre	30,4	30,0	30,0	30,7	30,7	31,7
g par litre . .	2,74	2,70	2,74	2,76	2,76	2,85

Méthode v. Fellenberg

	I	II	III
Acide lactique			
cm ³ N par litre	33,9	33,2	33,6
g par litre . .	3,05	2,99	3,02

Méthode Möslinger (avec saponification par Ba(OH)₂)

	I
Acide lactique	
cm ³ N par litre	31,2
g par litre . . .	2,81

Méthode Möslinger, modif. Baragiola et Schuppli

	I
Acide lactique	
cm ³ N par litre	34,3
g par litre . .	3,09

Nous avons pensé, ici aussi, améliorer le résultat en diminuant la proportion d'acide lactique par rapport aux sels minéraux.

A cet effet, nous avons dilué pour l'analyse les vins II et III du même volume d'eau contenant 0,5 g KCl. Nous avons obtenu par la méthode de *Bonifazi*:

Vin II: 2,24 g par litre.

Vin III: 2,82 g par litre.

Vin blanc de Pully + acide lactique.

Ajouté au vin 0,76 g acide pur (chiffre calculé) par litre.

Méthode Möslinger.

Acide lactique trouvé: 50,1 cm³ N par litre = 4,51 g par litre.

Acide actuel	4,51
» ajouté	<u>0,76</u>

Acide primitif 3,75 g par litre.

Nous avons trouvé 3,44 g par litre sans adjonction.

Méthode Bonifazi.

Acide lactique trouvé: 49,65 cm³ N par litre = 4,47 g par litre.

Acide lactique trouvé: 50,05 cm³ N par litre = 4,54 g par litre.

Acide actuel	4,505
» ajouté	<u>0,76</u>

Acide primitif 3,74 g par litre.

Nous avons trouvé 3,52 g par litre sans adjonction.

Ces deux résultats sont particulièrement satisfaisants, vu la haute teneur en acide lactique.

Vin artificiel + acide lactique.

Préparé acide lactique $\frac{n}{10}$ (après saponification).

Ajouté cette solution en quantités variables sous forme de lactate de baryum, au moment de l'évaporation, à un vin artificiel contenant 2,17 g d'acide lactique par litre.

Méthode Bonifazi.

A. 25 cm³ vin + 1 cm³ $\frac{n}{10}$, soit 0,4 cm³ pour 10 cm³ vin correspondant à 2,53 g par litre.

Acide lactique trouvé: 27,4 cm³ N par litre = 2,47 g par litre.

B. 25 cm³ vin + 2 cm³ $\frac{n}{10}$, soit 0,8 cm³ pour 10 cm³ vin correspondant à 2,89 g par litre.

Acide lactique trouvé: 33 cm³ N par litre = 2,97 g par litre.

C. 25 cm³ vin + 3,5 cm³ $\frac{n}{10}$, soit 1,4 cm³ pour 10 cm³ vin correspondant à 3,43 g par litre.

Acide lactique trouvé: 39,15 cm³ N par litre = 3,52 g par litre.

On voit ici que l'erreur commise lors d'une calcination et d'une détermination de l'alcalinité des cendres pratiquées avec soin est très faible.

Méthode v. Fellenberg.

Même vin qu'à C (à 3,43 g d'acide lactique par litre).

Acide lactique trouvé: 38,3 cm³ N par litre = 3,45 g par litre.

Conclusions.

De ce qui précède, qui n'est par ailleurs qu'un exposé très succinct et très incomplet de nos recherches sur la question du dosage de l'acide lactique, on peut dégager quelques considérations qui présentent un certain intérêt pratique.

Nous pouvons affirmer sans témérité qu'aucun des procédés de dosage actuellement préconisés n'est rigoureux. En passant d'une méthode à l'autre, un gain de précision dérisoire n'est acquis qu'à la suite de complications techniques disproportionnées avec le but à atteindre. Au surplus, il ne semble guère possible de rendre plus exactes les méthodes aujourd'hui connues, et les efforts faits dans ce sens aboutissent à des résultats souvent décevants.

C'est en tenant compte de ces constatations, suggérées par l'expérience, que nous nous sommes arrêtés tout spécialement à la méthode *Bonifazi*. Elle nous paraît la plus pratique des méthodes actuelles de

dosage de l'acide lactique. Elle donne dans la majorité des cas d'excellents résultats pour des teneurs comprises entre 1 et 4 g d'acide lactique par litre. Les valeurs trouvées pour des teneurs voisines de 2,5 g par litre sont presque théoriques. Il est bon de noter que ces valeurs de 2 à 3 g par litre sont les teneurs habituelles des vins en acide lactique.

Au-dessus de 4 g d'acide lactique par litre, et en dessous de 1 g, les résultats deviennent, il est vrai, incertains. Le dosage est influencé par une trop forte proportion du sucres ou de matières protéiques. Dans sa forme actuelle, la méthode est inapplicable aux moûts. Elle présente sensiblement les mêmes inconvénients, comme il fallait s'y attendre, que la méthode de *Möslinger*, mais par contre, elle est plus exacte que cette dernière, du fait qu'elle exige moins de manipulations. Ceci permet d'obtenir, en suivant exactement le mode opératoire, des chiffres absolument comparables.

L'élégante solution de *v. Fellenberg* pourrait être appliquée aux vins dont la teneur en acide lactique est inférieure à 1⁰/₀₀ ou supérieure à 3,5⁰/₀₀, ainsi qu'aux vins très sucrés. Elle conduit à des résultats très satisfaisants dans tous les cas. Mais à cause de ses nombreuses complications et de sa technique longue et malaisée, elle ne saurait se substituer à la méthode au chlorure de baryum.

Nous avons montré dans ce travail que, en dehors de quelques cas, plutôt exceptionnels dans l'analyse quotidienne, la méthode de *Bonifazi* suffit amplement aux besoins courants. Si, en dehors de certaines limites, rarement atteintes, elle est inexacte, il n'en reste pas moins que, pour des teneurs normales, elle est d'une précision largement suffisante.

Nous avons à cette occasion signalé la difficulté de comparer les différentes méthodes de dosage de l'acide lactique, tant que nous ne connaissons pas, d'une façon plus approfondie, le chimisme exact de cet acide dans les vins.